

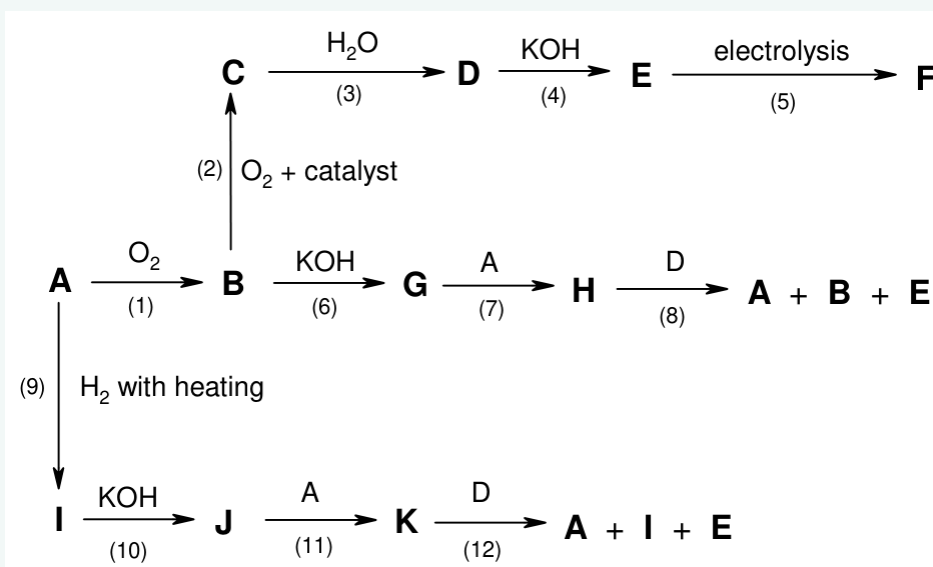
IChO 1981

Problemas teóricos y soluciones · Burgas, Bulgaria · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1981/

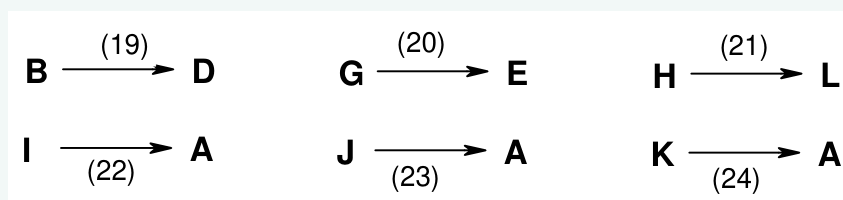
Problema 1: Esquema de reacciones de una sustancia A y sus compuestos (sustancias A-L)

La muestra **A** participa en las transformaciones del esquema 1. En el esquema 1 solo se muestran los productos que contienen **A**.



Esquema 1

- La sustancia **A** es sólida e insoluble en agua.
- Las sustancias **B** e **I** son gases solubles en agua.
- Las sustancias **E**, **F**, **J** y **K** son sólidas y solubles en agua.
- Las disoluciones acuosas de **B**, **G**, **H**, **I**, **J** y **K** reaccionan con **F**, y los productos son en todos los casos **E** y **D**.
- Durante la interacción con una disolución acuosa de yodo se producen las siguientes transformaciones:



Escriba las ecuaciones químicas de las interacciones anteriores y ajústelas.

Respuestas

Las sustancias se identifican a continuación. **K es un polisulfuro de potasio, K_2S_n , con $n \geq 2$; no se especifica la longitud exacta de su cadena.**

Etiqueta	Fórmula	Nombre y SMILES
A	S, habitualmente en forma molecular S_8	Azufre; ciclooctaazufre: <chem>S1SSSSSSS1</chem>
B	SO_2	Dióxido de azufre: <chem>O=S=O</chem>
C	SO_3	Trióxido de azufre: <chem>O=S(=O)=O</chem>
D	H_2SO_4	Ácido sulfúrico: <chem>OS(=O)(=O)O</chem>
E	K_2SO_4	Sulfato de potasio: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
F	$K_2S_2O_8$	Peroxodisulfato de potasio, también llamado persulfato de potasio: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]</chem>
G	K_2SO_3	Sulfito de potasio: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)[O-]</chem>
H	$K_2S_2O_3$	Tiosulfato de potasio: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
I	H_2S	Sulfuro de hidrógeno: <chem>[SH2]</chem>
J	K_2S	Sulfuro de potasio: <chem>[K+] . [K+] . [S-2]</chem>
K	K_2S_n	Polisulfuro de potasio; para $n = 2$, disulfuro de potasio: <chem>[K+] . [K+] . [S-][S-]</chem>
L	$K_2S_4O_6$	Tetratiónato de potasio: <chem>[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Para un polisulfuro general, inserte $n - 2$ átomos neutros S entre los dos átomos terminales [S-] en el SMILES de K. Los SMILES iónicos con fragmentos desconectados no describen redes cristalinas. El SMILES del anillo de azufre no especifica la conformación habitual de corona de S_8 .

Otras especies que aparecen en las ecuaciones son agua O, dióxígeno O=O, dihidrógeno [H][H], hidróxido de potasio [K+] . [OH-], yodo I, yoduro de hidrógeno [H]I (ácido yodhídrico en disolución acuosa) y yoduro de potasio [K+] . [I-].

El azufre elemental se escribe convencionalmente como S en las ecuaciones, por lo que sus coeficientes cuentan equivalentes de átomos de azufre.

Esquema 1: reacciones (1)–(12)

- (1) $S + O_2 \longrightarrow SO_2$
- (2) $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} 2SO_3$
- (3) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
- (4) $H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$
- (5) $2K_2SO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{electrolysis}} K_2S_2O_8 + 2KOH + H_2$
- (6) $SO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_3 + H_2O$
- (7) $K_2SO_3 + S \longrightarrow K_2S_2O_3$

- (8) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- (9) $\text{S} + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{S}$
- (10) $\text{H}_2\text{S} + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (11) $\text{K}_2\text{S} + (n-1)\text{S} \longrightarrow \text{K}_2\text{S}_n$
- (12) $\text{K}_2\text{S}_n + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (n-1)\text{S} + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4$

d): reacciones con F

Las seis interacciones se numeran (13)–(18) a continuación en el orden en que aparecen impresas: **B, G, H, I, J, K**.

- (13) $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- (14) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (15) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$
- (16) $\text{H}_2\text{S} + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4$
- (17) $\text{K}_2\text{S} + 4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$
- (18)



e): reacciones con yodo en disolución acuosa

- (19) $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- (20) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- (21) $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{KI}$
- (22) $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + 2\text{HI}$
- (23) $\text{K}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + 2\text{KI}$
- (24) $\text{K}_2\text{S}_n + \text{I}_2 \longrightarrow n\text{S} + 2\text{KI}$

Solución

a)–c): identificación de A y sus compuestos

La combinación de un elemento sólido insoluble, un óxido gaseoso soluble en agua y un compuesto gaseoso de hidrógeno soluble en agua permite identificar **A como azufre**. Su producto de combustión **B** es dióxido de azufre, mientras que el producto de su reacción con hidrógeno al calentar, **I**, es sulfuro de hidrógeno.

(1)–(4). La combustión del azufre produce dióxido de azufre. La oxidación catalítica eleva el estado de oxidación del azufre de +4 a +6, lo que permite identificar **C como trióxido de azufre**. La hidratación da entonces **D, ácido sulfúrico**. La neutralización completa con hidróxido de potasio da **E, sulfato de potasio**.

(5). La electrólisis puede acoplar oxidativamente los iones sulfato para formar **F, peroxodisulfato de potasio**. En condiciones que favorecen esta reacción anódica, las semiecuaciones son



y, para la reducción del agua en el cátodo,



Aquí, el ion sulfato tiene el SMILES $[O-]S(=O)(=O)[O-]$, el ion peroxodisulfato tiene el SMILES $[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]$ y el ion hidróxido tiene el SMILES $[OH-]$.

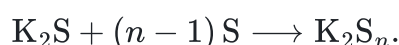
Al sumar estas semiecuaciones y reincorporar los iones potasio, $[K+]$, se obtiene la ecuación **(5)**. El hidrógeno y el hidróxido de potasio no aparecen en el esquema porque no contienen azufre.

(6)–(8). La neutralización completa del dióxido de azufre da **G, sulfito de potasio**. El sulfito se combina con azufre elemental para formar **H, tiosulfato de potasio**. Su descomposición en medio ácido produce azufre y dióxido de azufre:



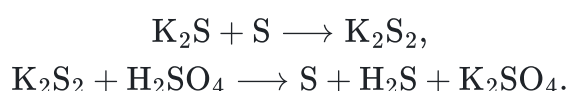
Esto explica exactamente los tres productos que contienen azufre mostrados en la reacción **(8)**: **A + B + E**.

(9)–(12). El hidrógeno y el azufre calentado forman **I, sulfuro de hidrógeno**. La neutralización completa da **J, sulfuro de potasio**. La incorporación de más azufre produce **K, polisulfuro de potasio**:



La acidificación libera un equivalente de sulfuro de hidrógeno y deja los $n - 1$ equivalentes de azufre restantes como azufre elemental. El potasio forma sulfato de potasio. Así, la reacción **(12)** da precisamente **A + I + E**.

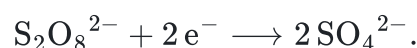
Para el representante más sencillo, $n = 2$, las reacciones **(11)** y **(12)** se convierten en



Las sales de potasio identificadas concuerdan con las sustancias sólidas y solubles en agua especificadas en **c)**.

d), (13)–(18): oxidación por peroxodisulfato

El peroxodisulfato contiene un enlace O–O. Sus dos átomos de oxígeno peroxídico tienen un estado de oxidación de -1 , mientras que sus átomos de azufre permanecen en $+6$. La reducción rompe el enlace peroxídico y produce sulfato:



Por tanto, cada unidad fórmula de **F** acepta **dos electrones**. Todo el azufre de los compuestos que reaccionan se oxida a sulfato, lo que da los siguientes balances de electrones:

Reacción	Reactivo	Suma inicial de los estados de oxidación del azufre	Suma final	Electrones liberados	Equivalentes necesarios de F
(13)	B , SO_2	+4	+6	2	1
(14)	G , K_2SO_3	+4	+6	2	1
(15)	H , $K_2S_2O_3$	+4	+12	8	4
(16)	I , H_2S	-2	+6	8	4
(17)	J , K_2S	-2	+6	8	4
(18)	K , K_2S_n	-2	$+6n$	$6n + 2$	$3n + 1$

En el tiosulfato, los dos átomos de azufre tienen estados de oxidación de +5 y -1. Su aumento conjunto a +6, +6 libera ocho electrones, lo que explica el coeficiente 4 del peroxodisulfato en **(15)**.

Una vez fijado el coeficiente del oxidante, el balance de potasio determina la cantidad de **E**, el balance de azufre determina la cantidad de **D** y los balances de hidrógeno y oxígeno determinan el coeficiente del agua. Por ejemplo, en **(15)**:

- Un tiosulfato y cuatro peroxodisulfatos aportan diez átomos de potasio, por lo que se requieren cinco sulfatos de potasio.
- Aportan diez átomos de azufre en total, lo que deja cinco átomos de azufre para cinco ácidos sulfúricos.
- Cinco moléculas de agua aportan los diez átomos de hidrógeno necesarios y completan el balance de oxígeno.

Para un polisulfuro general en **(18)**, la cantidad de oxidante necesaria es

$$\frac{6n + 2}{2} = 3n + 1.$$

El balance de potasio da entonces $3n + 2$ sulfatos de potasio; el azufre restante da $4n$ ácidos sulfúricos, lo que requiere $4n$ moléculas de agua. En particular, para el disulfuro de potasio,



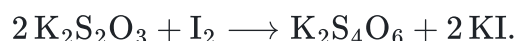
Estos balances producen **E** y **D** en todos los casos, tal como se requiere.

e), (19)–(24): oxidación por yodo

Cada molécula de yodo acepta dos electrones para formar dos iones yoduro, cuyo SMILES es [I-].

(19)–(20). Tanto el dióxido de azufre como el sulfito contienen azufre en +4. La oxidación a sulfato, con azufre en +6, libera dos electrones por átomo de azufre. En consecuencia, cada uno consume una molécula de yodo. El ajuste del hidrógeno y del oxígeno con agua da las ecuaciones **(19)** y **(20)**.

(21). El yodo convierte el tiosulfato en **L**, **tetratiónato de potasio**:

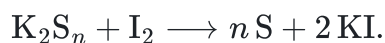


Los átomos de azufre terminales de dos iones tiosulfato forman un nuevo enlace azufre–azufre. Cada uno cambia su estado de oxidación de -1 a 0, liberando dos electrones en total. Los átomos de azufre unidos a oxígeno permanecen en +5.

Por tanto, el tetratiónato tiene una cadena de cuatro átomos de azufre, con cada azufre terminal unido a tres átomos de oxígeno. Esta conectividad está representada por el SMILES de **L** en la tabla de identificación.

(22)–(23). El yodo oxida el azufre del sulfuro de hidrógeno o del sulfuro de potasio de -2 a azufre elemental en 0. Cada unidad fórmula libera dos electrones y, por tanto, consume una molécula de yodo. El yoduro de hidrógeno o el yoduro de potasio constituye el producto correspondiente que no contiene azufre.

(24). Una cadena de polisulfuro tiene una suma total de los estados de oxidación del azufre de -2, independientemente de su longitud. Por tanto, la conversión de los n átomos de azufre en azufre elemental libera solo dos electrones por ion polisulfuro. Así, una molécula de yodo produce n equivalentes de azufre:



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: Disociación del ácido maleico y elección de indicadores ácido-base

El ácido maleico (H_2A) es un ácido dibásico débil. La correlación entre las cantidades relativas de H_2A , HA^- , A^{2-} :

$$\alpha_0 = \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c} \quad \alpha_1 = \frac{c(\text{HA}^-)}{c} \quad \alpha_2 = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c}$$

y los valores de pH de la disolución muestra que:

a) $\alpha_0 = \alpha_1$ para pH = 1.92

b) $\alpha_1 = \alpha_2$ para pH = 6.22

Determine:

2.1 Los valores de las constantes de disociación del ácido maleico para la primera (K_1) y la segunda (K_2) etapa de disociación.

2.2 Los valores de α_0 , α_1 y α_2 para pH = 1.92 y pH = 6.22.

2.3 ¿Cuál es el valor del pH cuando α_1 alcanza su valor máximo? Determine el valor máximo de α .

2.4 ¿Cuáles de los indicadores ácido-base de la tabla son adecuados para la valoración de una disolución 0.1 M de ácido maleico (como ácido monobásico y como ácido dibásico) con NaOH 0.1 M?

Complete la tabla 1 con las respuestas correctas.

Todos los coeficientes de actividad deben considerarse iguales a 1.

Indicador	Intervalo de pH
Verde de metilo	0.1 – 2.0
Tropeolina 00	1.4 – 3.2
β -Dinitrofenol	2.4 – 4.0
Azul de bromofenol	3.0 – 4.6
Rojo Congo	3.0 – 5.2
Rojo de metilo	4.4 – 6.2
Rojo de bromofenol	5.0 – 6.8
Azul de bromotimol	6.0 – 7.6
Rojo de fenol	6.8 – 8.0
Rojo de cresol	7.2 – 8.8
Azul de timol	8.0 – 9.6
Fenolftaleína	8.2 – 10.0

Indicador	Intervalo de pH
Amarillo de alizarina	10.1 – 12.1
Tropeolina 0	11.0 – 13.0
1,3,5-Trinitrobenceno	12.2 – 14.0

Tabla 1

2.1		$K_1 =$
		$K_2 =$
2.2	pH = 1.92	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
	pH = 6.22	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
2.3		pH =
		$\alpha_1 =$
2.4	Primer punto de equivalencia: indicadores	pH =
		1.
		2.
		3.
		4.
	Segundo punto de equivalencia: indicadores	pH =
		1.
		2.
		3.
		4.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 2.1: $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}, \quad K_2 = 6.0 \times 10^{-7}.$

• 2.2:

pH	α_0	α_1	α_2
1.92	0.49999	0.49999	2.5×10^{-5}
6.22	2.5×10^{-5}	0.49999	0.49999

• 2.3: $\text{pH} = 4.07, \quad \alpha_{1,\text{max}} = 0.986 \text{ (98.6\%)}.$

• 2.4: Utilizando los intervalos de viraje indicados:

- **Primer punto de equivalencia:** $\text{pH} \approx 4.12$; azul de bromofenol y rojo Congo. La aproximación simplificada habitual para un anfolito da un pH de 4.07.
- **Segundo punto de equivalencia:** $\text{pH} \approx 9.37$; azul de timol y fenolftaleína.

Los SMILES que identifican estos indicadores se proporcionan en la Solución 2.4.

Solución

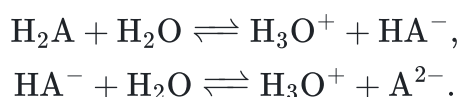
2.1 — Constantes de disociación

El ácido y sus bases conjugadas son:

Símbolo	Nombre	SMILES
H_2A	Ácido maleico, ácido (<i>Z</i>)-but-2-enedioico	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
HA^-	Ion hidrogenomaleato	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)[O-]</chem>
A^{2-}	Ion maleato	<chem>O=C([O-])/C=C\C(=O)[O-]</chem>

Estos SMILES codifican la geometría *Z* del alqueno; no especifican una conformación particular de los grupos carboxilo. Otras especies utilizadas a continuación son el agua O , el ion hidronio $[\text{OH}_3^+]$, el ion hidróxido $[\text{OH}^-]$ y el hidróxido de sodio $[\text{Na}^+]$. $[\text{OH}^-]$, cuyo ion sodio $[\text{Na}^+]$ es un ion espectador.

Las disociaciones sucesivas son



Sea $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Las expresiones de equilibrio que siguen utilizan concentraciones molares, con el estado estándar de 1 mol L^{-1} implícito. Entonces

$$K_1 = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = h \frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad K_2 = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = h \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

Cuando $\alpha_0 = \alpha_1$, $K_1 = h$. Por consiguiente,

$$pK_1 = 1.92, \quad \boxed{K_1 = 10^{-1.92} = 1.2023 \times 10^{-2} \approx 1.2 \times 10^{-2}}.$$

Análogamente, $\alpha_1 = \alpha_2$ implica que $K_2 = h$, lo que da

$$pK_2 = 6.22, \quad \boxed{K_2 = 10^{-6.22} = 6.0256 \times 10^{-7} \approx 6.0 \times 10^{-7}}.$$

2.2 — Fracciones de distribución

La concentración analítica es

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}], \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Las relaciones de equilibrio dan

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_1}{h} [\text{H}_2\text{A}], \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{h^2} [\text{H}_2\text{A}].$$

Por tanto, definiendo $D = h^2 + K_1 h + K_1 K_2$,

$$\boxed{\alpha_0 = \frac{h^2}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{K_1 h}{D}, \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{D}}.$$

Sea

$$r = \frac{K_2}{K_1} = 10^{-4.30} = 5.0119 \times 10^{-5}.$$

A **pH 1.92**, $h = K_1$, por lo que

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(1, 1, r)}{2 + r}.$$

Así,

$$\alpha_0 = \alpha_1 = 0.49998747, \quad \alpha_2 = 2.50587 \times 10^{-5}.$$

A **pH 6.22**, $h = K_2$, por lo que

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(r, 1, 1)}{2 + r}.$$

Así,

$$\alpha_0 = 2.50587 \times 10^{-5}, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 0.49998747.$$

2.3 — Fracción máxima de hidrogenomaleato

Reescribimos la expresión de α_1 como

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + h/K_1 + K_2/h}.$$

Para h positivo, la desigualdad entre las medias aritmética y geométrica da

$$\frac{h}{K_1} + \frac{K_2}{h} \geq 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}},$$

con igualdad precisamente cuando

$$\frac{h}{K_1} = \frac{K_2}{h}, \quad h = \sqrt{K_1 K_2}.$$

Esto minimiza el denominador y, por tanto, da el máximo global:

$$\text{pH}_{\max} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.92 + 6.22}{2} = 4.07.$$

La fracción máxima es

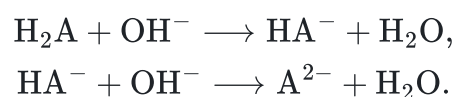
$$\alpha_{1,\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}} = \frac{1}{1 + 2(10^{-2.15})} = 0.98603876 \approx 0.986.$$

A este pH, las fracciones restantes son iguales:

$$\alpha_0 = \alpha_2 = \frac{1 - \alpha_{1,\max}}{2} \approx 0.00698.$$

2.4 — Puntos de equivalencia e indicadores

Las dos etapas de neutralización son



Sea V_0 el volumen inicial de ácido. Dado que tanto el ácido como el valorante tienen una concentración de 0.1 mol L^{-1} , el primer y el segundo punto de equivalencia requieren volúmenes de valorante de V_0 y $2V_0$, respectivamente.

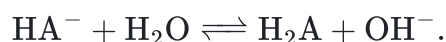
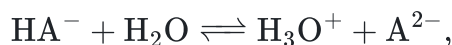
Utilizamos el valor convencional $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ a 25°C .

Primer punto de equivalencia.

La dilución da

$$C_1 = \frac{0.1V_0}{2V_0} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}.$$

La disolución contiene predominantemente el ion hidrogenomaleato, de carácter anfiprótico. Sus reacciones como ácido y como base son



La aproximación habitual para un anfólito es

$$h \approx \sqrt{K_1 K_2}, \quad \text{pH} \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.07.$$

Para la concentración indicada, se justifica una pequeña corrección porque $K_1/C_1 \approx 0.24$. En este punto de equivalencia, $[\text{Na}^+] = C_1$, por lo que el balance de cargas exige

$$h + C_1 = \frac{K_w}{h} + C_1\alpha_1 + 2C_1\alpha_2.$$

Utilizando las fracciones de distribución,

$$h - \frac{K_w}{h} = C_1(\alpha_2 - \alpha_0) = C_1 \frac{K_1 K_2 - h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}.$$

Al resolver esta ecuación se obtiene

$$\boxed{\text{pH}_{\text{eq},1} = 4.1174 \approx 4.12.}$$

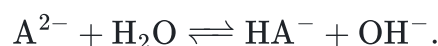
Tanto 4.07 como 4.12 se encuentran dentro de los intervalos indicados para el **azul de bromofenol** y el **rojo Congo**.

Segundo punto de equivalencia.

La concentración analítica de maleato es ahora

$$C_2 = \frac{0.1V_0}{3V_0} = \frac{0.1}{3} = 0.0333 \text{ mol L}^{-1}.$$

El maleato se hidroliza:



Su constante de disociación básica es

$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6.0256 \times 10^{-7}} = 1.6596 \times 10^{-8}.$$

Escribiendo $x = [\text{OH}^-]$, la aproximación de base débil da

$$K_b = \frac{x^2}{C_2 - x} \approx \frac{x^2}{C_2},$$

$$x \approx \sqrt{K_b C_2} = \sqrt{(1.6596 \times 10^{-8})(0.03333)} = 2.3520 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Aquí $x/C_2 \approx 7.1 \times 10^{-4}$, lo que confirma la aproximación. Por tanto,

$$\text{pOH} = 4.6286, \quad \boxed{\text{pH}_{\text{eq},2} = 14.00 - 4.6286 \approx 9.37.}$$

Este valor se encuentra dentro de los intervalos del **azul de timol** y de la **fenolftaleína**.

Por tanto, los indicadores que deben figurar en la tabla 1 son:

Punto de equivalencia	pH	Indicador	Intervalo de viraje indicado
Primero	4.12, o 4.07 en la aproximación simplificada	Azul de bromofenol	3.0–4.6
Primero	El mismo	Rojo Congo	3.0–5.2
Segundo	9.37	Azul de timol	8.0–9.6
Segundo	El mismo	Fenolftaleína	8.2–10.0

Estos ocupan dos líneas de indicadores en cada casilla; las líneas restantes pueden dejarse en blanco.

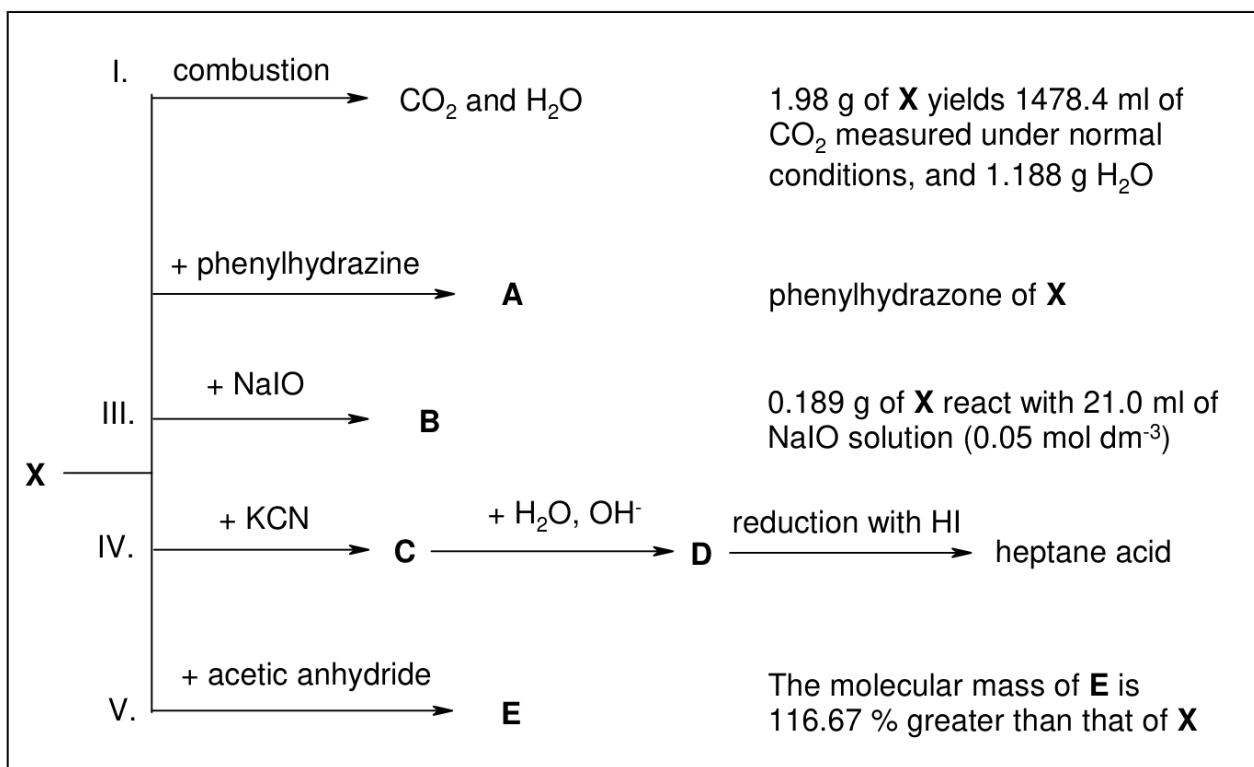
Los siguientes SMILES identifican los compuestos seleccionados. Para los tres indicadores de tipo ftaleína/sulfoneftaleína, se muestran las formas de referencia neutras con el anillo cerrado; el rojo Congo se muestra como su sal disódica habitual. Sus formas en disolución cambian con el pH.

Indicador	SMILES
Azul de bromofenol (azul de bromofenol)	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)c2ccccc21</chem>
Rojo Congo	<chem>[Na+].[Na+].Nc1c(/N=N/c2ccc(-c3ccc(/N=N/c4cc(S(=O)(=O)[O-])c5ccccc5c4N)cc3)cc2)cc(S(=O)(=O)[O-])c2ccccc12</chem>
Azul de timol	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)c2ccccc21</chem>
Fenolftaleína	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Estructura de un compuesto natural X a partir de sus reacciones

El compuesto **X** se ha aislado de un producto neutro. Se han utilizado diferentes reactivos para establecer la estructura de **X**. Se obtuvieron los siguientes resultados:



3.1 ¿Qué conclusiones pueden extraerse sobre la composición y la estructura de **X** a partir de los datos obtenidos en cada una de las interacciones anteriores? Las conclusiones deben formularse de la manera más concisa y clara posible. Complete la tabla sin describir cómo llegó a sus conclusiones.

I.	
II.	
III.	
IV.	
V.	

3.2 Escriba la fórmula de la sustancia **X** a partir de los datos sobre su composición y estructura obtenidos en el punto 1.

3.3 Escriba las fórmulas de las sustancias **A**, **B**, **C**, **D**, y **E** y la fórmula del ácido heptanoico.

3.4 ¿A qué sustancias naturales podría corresponder esta estructura? Escriba el nombre de la sustancia y dibuje la fórmula estructural que mejor describa sus propiedades estructurales.

3.5 Indique tres propiedades de este compuesto que no correspondan a la estructura obtenida en el punto 2.

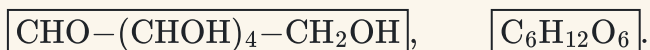
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 3.1

Interacción	Conclusión
I	Fórmula empírica: CH_2O .
II	X contiene un grupo carbonilo reactivo.
III	X tiene un grupo aldehído; su masa molar es 180 g mol^{-1} , lo que da $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
IV	X tiene un esqueleto no ramificado de seis carbonos, con el grupo carbonilo en un extremo.
V	X tiene cinco grupos hidroxilo acetilables.

- **3.2** La estructura de cadena abierta es una **aldohexosa**, el 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal:



SMILES: O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO. Los experimentos no determinan la configuración.

- **3.3** Los productos son los siguientes. Para **B** y **D** se muestran los ácidos neutros correspondientes; en condiciones alcalinas están presentes sus carboxilatos. Se omite deliberadamente la estereoquímica que los datos no especifican.

Producto	Nombre y fórmula molecular	SMILES
A	Fenilhidrazona de aldohexosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	<chem>OCC(O)C(O)C(O)C(O)C=NNc1ccccc1</chem>
B	Ácido 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanoico, un ácido aldónico, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
C	Cianohidrina de aldohexosa, 2,3,4,5,6,7-hexahidroxiheptanonitrilo, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_6$	<chem>N#CC(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
D	Ácido 2,3,4,5,6,7-hexahidroxiheptanoico, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
E	Derivado penta- <i>O</i> -acetilado, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; se muestra aquí como 1,2,3,4,6-penta- <i>O</i> -acetil-D-glucopiranos, sin especificar su anómero	<chem>CC(=O)OC[C@H]1OC(OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@@H](OC(C)=O)[C@H]1OC(C)=O</chem>
«Ácido heptanoico»	Ácido heptanoico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	<chem>CCCCCCC(=O)O</chem>

La representación provisional de cadena abierta de **E** se analiza en la solución.

- **3.4** Entre los compuestos naturales compatibles con la conectividad de cadena abierta se encuentran:

Compuesto	SMILES estereoquímico de cadena abierta
D-Glucosa	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Manosa	<chem>O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Galactosa	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>

Tomando la **D-glucosa** como representante, sus estructuras predominantes son los hemiacetales cíclicos:

- **α -D-Glucopiranos:** $\text{OC}[\text{C@H}]1\text{O}[\text{C@H}] (\text{O}) [\text{C@H}] (\text{O}) [\text{C@@H}] (\text{O}) [\text{C@@H}]1\text{O}$
- **β -D-Glucopiranos:** $\text{OC}[\text{C@H}]1\text{O}[\text{C@@H}] (\text{O}) [\text{C@H}] (\text{O}) [\text{C@@H}] (\text{O}) [\text{C@@H}]1\text{O}$

En una representación convencional de Haworth, los grupos hidroxilo de C2, C3 y C4 apuntan **hacia abajo, hacia arriba y hacia abajo**, respectivamente; el grupo hidroximetilo de C5 apunta **hacia arriba**. El hidroxilo anomérico de C1 apunta **hacia abajo en α y hacia arriba en β** .

- **3.5** Tres propiedades que la fórmula de cadena abierta por sí sola no explica son: 1. La existencia de **anómeros α y β** distintos. 2. La **mutarrotación** en disolución acuosa. 3. La incapacidad del pentaacetato de glucosa para formar una oxima con **hidroxilamina**, NO, lo que demuestra que no tiene ningún grupo aldehído libre.

Solución

3.1 — Conclusiones a partir de las reacciones individuales

Utilice los valores convencionales $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ en condiciones normales y las masas atómicas 12, 1, 16 para el carbono, el hidrógeno y el oxígeno.

I. Análisis por combustión

Las cantidades de **dióxido de carbono**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, y de **agua**, O , son

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.4784 \text{ L}}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.188 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$n(\text{C}) = 0.0660 \text{ mol}, \quad n(\text{H}) = 2(0.0660) = 0.132 \text{ mol}.$$

Sus masas son

$$m_{\text{C}} = 0.792 \text{ g}, \quad m_{\text{H}} = 0.132 \text{ g}.$$

Atribuyendo la masa restante al oxígeno,

$$m_{\text{O}} = 1.980 - 0.792 - 0.132 = 1.056 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{1.056}{16.0} = 0.0660 \text{ mol}.$$

Así,

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

lo que da la fórmula empírica $\boxed{\text{CH}_2\text{O}}$. Los porcentajes en masa son 40.0% de carbono, 6.67% de hidrógeno y 53.3% de oxígeno.

II. Formación de una fenilhidrazona

La **fenilhidrazina**, NNc1ccccc1 , se condensa con un grupo carbonilo de aldehído o cetona, sustituyendo su oxígeno por un grupo fenilhidrazona con eliminación de agua.

Por tanto, este experimento demuestra la presencia de un grupo carbonilo reactivo, pero por sí solo no permite distinguir un aldehído de una cetona.

III. Oxidación con hipoyodito de sodio

El reactivo es **hipoyodito de sodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{I}$, NaIO . En la oxidación del aldehído considerada, un mol de hipoyodito oxida un mol de grupos aldehído a grupos carboxilo.

$$n(\text{NaIO}) = (0.05 \text{ mol L}^{-1})(21.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Para un grupo aldehído por molécula,

$$M_X = \frac{0.189 \text{ g}}{1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 180 \text{ g mol}^{-1}.$$

Puesto que la masa molar correspondiente a la fórmula empírica es 30 g mol^{-1} ,

$$\frac{180}{30} = 6, \quad \boxed{X : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}.$$

El resultado de la prolongación de la cadena no ramificada en IV respalda de forma independiente la asignación de un aldehído terminal.

IV. Adición de cianuro, hidrólisis y reducción

La adición de cianuro introduce **un átomo de carbono adicional** en el carbono carbonílico original. La hidrólisis convierte el carbono del nitrilo en un carbono carboxílico. La reducción posterior elimina los átomos de oxígeno de los grupos alcohólicos sin modificar el esqueleto carbonado.

El producto final es el ácido heptanoico, no ramificado y de siete carbonos. Por tanto, **X** tiene un esqueleto no ramificado de seis carbonos y su grupo carbonilo es terminal. Una cetona interna daría un esqueleto de ácido carboxílico ramificado tras esta secuencia.

V. Acetilación

Cada hidrógeno de un grupo hidroxilo que se sustituye por un grupo acetilo aumenta la masa molar en

$$\Delta M_{\text{por OH}} = 43 - 1 = 42 \text{ g mol}^{-1}.$$

El aumento indicado es del 116.67%, por lo que

$$M_E = 2.1667 M_X \approx 390 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto, el número de grupos hidroxilo acetilados es

$$N_{\text{OH}} = \frac{390 - 180}{42} = \boxed{5}.$$

El reactivo, **anhídrido acético**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$, convierte, por tanto, **X** en un pentaacetato.

3.2 — Estructura de X

El conjunto de las pruebas indica:

- Seis carbonos en una cadena no ramificada.
- Un grupo aldehído terminal.
- Cinco grupos hidroxilo.
- Fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

La estructura habitual de polihidroxialdehído correspondiente es



Esta es la conectividad de cadena abierta de una aldohexosa. Los experimentos no permiten asignar la configuración de sus cuatro centros estereogénicos.

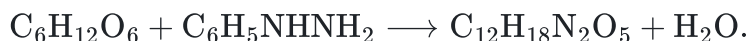
La ecuación de combustión ajustada, utilizando **dioxígeno**, $O=O$, es



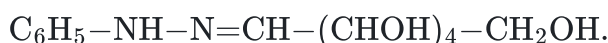
3.3 — Productos y ecuaciones ajustadas

A: fenilhidrazona

La condensación tiene lugar en el grupo aldehído:



El producto tiene la conectividad



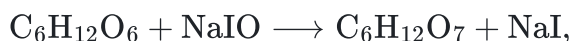
El problema identifica explícitamente una fenilhidrazona; no se requiere ninguna reacción posterior con fenilhidrazina en exceso.

B: ácido aldónico o aldonato

Solo se oxida el grupo aldehído:



La ecuación ajustada escrita con el ácido neutro como producto es



donde el **yoduro de sodio** es $[Na^+] \cdot [I^-]$.

Si la disolución se mantiene alcalina, el producto es el **ion aldonato**,

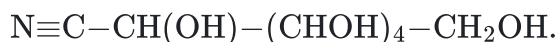
$O=C([O^-])C(O)C(O)C(O)C(O)CO$, y la ecuación iónica ajustada es



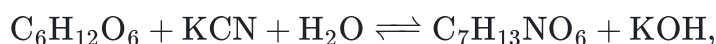
Aquí, el **hipoyodito**, el **hidróxido** y el **yoduro** tienen los SMILES $[O^-]I$, $[OH^-]$ y $[I^-]$, respectivamente.

C: cianohidrina

El **ion cianuro**, $[C^-]\#N$, ataca al carbono carbonílico; la protonación da



Para el **cianuro de potasio** acuoso, $[K^+] \cdot [C^-]\#N$, una representación ajustada es



donde el **hidróxido de potasio** es $[K^+] \cdot [OH^-]$.

La adición crea un nuevo centro estereogénico en el antiguo carbono aldehídico. Los datos no especifican su configuración, por lo que son posibles dos cianohidrinas epímeras.

D: hidroxiácido de cadena prolongada

La hidrólisis alcalina del nitrilo da el **ion 2,3,4,5,6,7-hexahidroxieptanoato**,

$O=C([O^-])C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO$, y **amoníaco**, N :



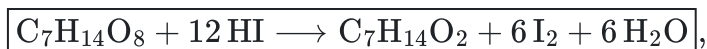
El ácido neutro correspondiente es



Al tratarlo con **yoduro de hidrógeno**, HI , el carboxilato se protona primero:

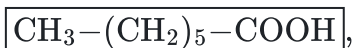


Una reducción energética sustituye los seis grupos hidroxilo alcohólicos por hidrógeno:



donde el **yodo** es II .

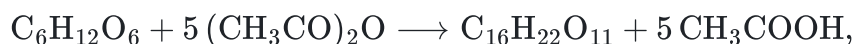
El producto es, por tanto,



ácido heptanoico. Esto explica tanto el carbono adicional como el esqueleto no ramificado.

E: pentaacetato

La ecuación de acetilación ajustada es



con **ácido acético**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, como coproducto.

La acetilación mecánica de la representación provisional de cadena abierta da la **penta-O-acetilaldohexosa de cadena abierta**:



SMILES: $\text{O}=\text{CC}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C})\text{COC}(=\text{O})\text{C}$.

Sin embargo, en la práctica, la glucosa suele dar un **pentaacetato de glucopiranosas cíclico**, como se representa en la tabla de respuestas. Ambas representaciones tienen la fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; por consiguiente, el aumento de masa por sí solo no permite distinguirlas.

3.4 — Compuestos naturales y la representación estructural adecuada

Las reacciones establecen la conectividad de una aldohexosa, compatible con la D-glucosa, la D-manosa, la D-galactosa y otras aldohexosas. No permiten seleccionar una configuración particular.

Para la **D-glucosa** tomada como representante, la configuración de Fischer de cadena abierta presenta los grupos hidroxilo de C2–C5 dispuestos a la **derecha, izquierda, derecha, derecha**, con el aldehído en la parte superior.

Sus estructuras moleculares predominantes son hemiacetales cíclicos de seis miembros. El oxígeno del hidroxilo de C5 se adiciona intramolecularmente al carbono aldehídico C1:

- El oxígeno de C5 se convierte en el oxígeno del anillo.
- El antiguo oxígeno carbonílico se convierte en el grupo hidroxilo de C1.
- C1 se convierte en un nuevo centro estereogénico, dando lugar a los anómeros α y β .
- No se elimina agua durante la formación del hemiacetal.

Para la representación solicitada, sitúe el oxígeno del anillo en el vértice superior derecho de un hexágono de Haworth, seguido, en sentido horario, de C1, C2, C3, C4 y C5. Dibuje:

Posición	Dirección del sustituyente
C1	Hidroxilo hacia abajo para α ; hacia arriba para β

Posición	Dirección del sustituyente
C2	Hidroxilo hacia abajo
C3	Hidroxilo hacia arriba
C4	Hidroxilo hacia abajo
C5	Hidroximetilo hacia arriba

El hidrógeno de cada posición apunta en la dirección opuesta.

Ambos anómeros adoptan predominantemente la conformación de silla ${}^4C_1$. En la β -D-glucopiranos, todos los sustituyentes hidroxilo e hidroximetilo son ecuatoriales; en la α -D-glucopiranos, el hidroxilo anomérico es axial. Los SMILES especifican la configuración, pero no especifican por sí mismos esta conformación de silla preferida.

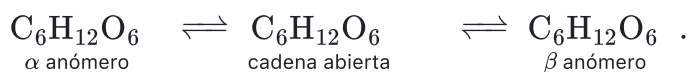
3.5 — Tres propiedades que requieren la estructura cíclica

1. Dos formas anoméricas.

Las formas α y β tienen las mismas configuraciones en C2–C5, pero difieren en C1. El carbono aldehídico de la cadena abierta es plano y no puede proporcionar este centro estereogénico adicional. La formación del hemiacetal sí lo proporciona.

2. Mutarrotación.

Una disolución preparada a partir de cualquiera de los anómeros puros cambia su rotación óptica a medida que los anómeros se interconvierten a través de la pequeña proporción de la forma de cadena abierta presente en el equilibrio:



La rotación se vuelve constante cuando se alcanza el equilibrio.

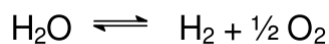
3. El pentaacetato no forma una oxima con hidroxilamina.

La acetilación de cinco grupos hidroxilo en el modelo de cadena abierta dejaría un grupo aldehído disponible para la formación de una oxima. En el pentaacetato cíclico real, el carbono anomérico es un carbono acetálico y no hay ningún grupo aldehído libre. Esto explica el resultado negativo de la reacción.

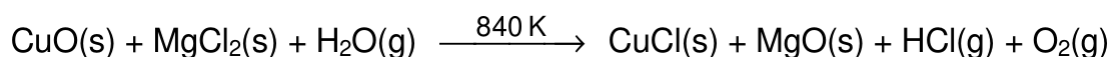
La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 4: Ciclo termoquímico para la descomposición del agua a temperatura moderada

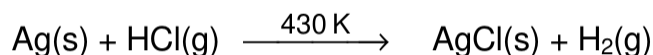
La descomposición térmica del agua



puede detectarse ($\alpha = 10^{-3}$) a temperaturas superiores a 1700 K. Este proceso también puede llevarse a cabo a temperaturas de 800 – 900 K mediante etapas sucesivas que forman un ciclo. Proponga un proceso de este tipo basándose en las reacciones:



y



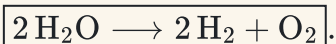
que satisfaga los siguientes requisitos:

- a) Durante el proceso solo debe consumirse agua.
- b) Los únicos productos finales del proceso deben ser oxígeno e hidrógeno.
- c) Además de las sustancias anteriores, se necesita una disolución de amoníaco al 25 % para el ciclo.
- d) La temperatura de cada etapa del ciclo no debe superar los 840 K.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **a)** Regenere el óxido de cobre(II), el cloruro de magnesio, la plata y el amoníaco mediante el ciclo que se presenta a continuación. Su reacción neta es



- **b)** Los únicos productos netos son hidrógeno, $[\text{H}][\text{H}]$, y oxígeno, $\text{O}=\text{O}$, en la proporción molar 2 : 1.
- **c)** El amoníaco acuoso, N , permite que el cloruro de cobre(I) reduzca el cloruro de plata a plata, formando un complejo amminado de cobre(II). La eliminación del amoníaco en presencia de óxido de magnesio regenera el óxido de cobre y el cloruro de magnesio.
- **d)** Utilice 840 K para la primera reacción proporcionada y 430 K para la segunda. La formación del complejo y las operaciones de regeneración pueden realizarse por debajo de 840 K.

Los nombres y los SMILES de las demás especies se recogen en la solución.

Solución

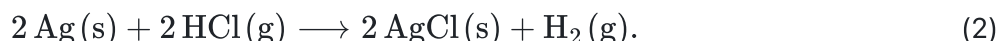
a) Construcción de un ciclo cerrado

Primero, ajuste la reacción proporcionada que produce oxígeno:



Esta etapa tiene lugar a 840 K. Cuatro centros de cobre pasan del estado de oxidación +2 al +1, aceptando cuatro electrones en total. La formación de una molécula de oxígeno a partir de oxígeno en estado de oxidación -2 libera cuatro electrones.

Separe el cloruro de hidrógeno del oxígeno y utilícelo en la segunda reacción proporcionada, a 430 K:

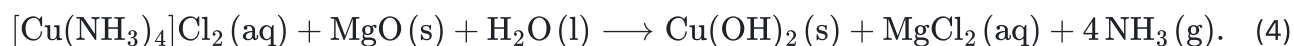


Para cerrar el ciclo, el cloruro de cobre(I) y el cloruro de plata deben regenerar cobre(II) y plata metálica. Su reacción en amoníaco acuoso permite lograrlo:



Aquí, el cobre(I) aporta el electrón necesario para reducir la plata(I); el amoníaco estabiliza el complejo de cobre(II) resultante.

A continuación, añada el óxido de magnesio de la reacción (1) y elimine el amoníaco mediante calentamiento. A medida que el complejo amminado se disocia, el óxido de magnesio proporciona las condiciones básicas necesarias para precipitar el hidróxido de cobre(II). La ecuación global es

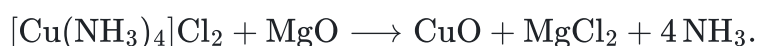


Recoja el amoníaco en agua reciclada para reconstituir la disolución de amoníaco. Al calentarse, el hidróxido de cobre(II) da óxido de cobre(II):



Separe por filtración el óxido de cobre(II) y recupere el cloruro de magnesio de la disolución. Para reincorporarlo como sólido anhidro, la deshidratación debe realizarse en una atmósfera circulante de cloruro de hidrógeno para inhibir la hidrólisis. El cloruro de hidrógeno ya es un intermediario del ciclo y se recupera para su reutilización.

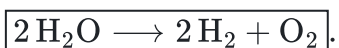
Así, las reacciones (4) y (5), consideradas conjuntamente, regeneran tanto el óxido como el cloruro necesarios para cerrar el ciclo:



Sume las reacciones en las proporciones

$$(1) + 2(2) + 4(3) + 4(4) + 4(5).$$

Tras la recuperación del amoníaco y las operaciones de recuperación del disolvente y de las fases, todas las sustancias auxiliares se cancelan:



Solo se consume agua.

b) Identificación de los productos finales

La reacción (1) libera oxígeno; la reacción (2) libera hidrógeno. Recoja estas corrientes por separado, manteniendo el cloruro de hidrógeno y el amoníaco dentro del proceso.

Por cada 2 mol de agua consumidos,

$$n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}.$$

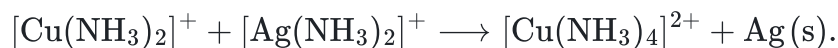
La plata, los compuestos de cobre, los compuestos de magnesio, el cloruro y el amoníaco circulan todos dentro del ciclo.

c) Explicación del papel de la disolución de amoníaco al 25 %

El amoníaco disuelve los cloruros de cobre(I) y de plata(I), poco solubles, mediante la formación de complejos amminados:



Los complejos disueltos experimentan la reacción de transferencia electrónica



El centro de cobre pasa de +1 a +2, mientras que el centro de plata pasa de +1 a 0. La redistribución de los ligandos proporciona cuatro ligandos de amoníaco alrededor del cobre(II). Al sumar las dos ecuaciones de disolución se obtiene la reacción (3).

Por tanto, el amoníaco permite regenerar la plata y estabiliza el intermediario de cobre(II).

Posteriormente se libera en la reacción (4), se recoge y se reutiliza.

d) Cumplimiento del límite de temperatura

Operación	Temperatura o condición adecuada
Desprendimiento de oxígeno, reacción (1)	840 K, según los datos proporcionados
Desprendimiento de hidrógeno, reacción (2)	430 K, según los datos proporcionados
Formación de complejos amminados y recuperación de plata, reacción (3)	Temperatura ambiente
Eliminación de amoníaco y precipitación del hidróxido, reacción (4)	Calentamiento de la mezcla acuosa
Descomposición del hidróxido de cobre(II), reacción (5)	Calentamiento suave, fácilmente por debajo de 840 K
Recuperación del cloruro de magnesio	Evaporación y deshidratación por debajo de 840 K, con cloruro de hidrógeno reciclado para inhibir la hidrólisis

Los vapores de amoníaco y de agua se recuperan mediante enfriamiento y absorción. Ninguna etapa requiere una temperatura superior al máximo indicado.

Los siguientes SMILES identifican las especies utilizadas. En el caso de los sólidos iónicos, los SMILES con iones desconectados representan la composición y las cargas formales, no la red cristalina.

Especie	Nombre	SMILES
H ₂ O	Agua	O
H ₂	Hidrógeno	[H][H]
O ₂	Oxígeno	O=O
HCl	Cloruro de hidrógeno	Cl
NH ₃	Amoníaco	N
CuO	Óxido de cobre(II)	[Cu+2].[O-2]
CuCl	Cloruro de cobre(I)	[Cu+].[Cl-]
MgO	Óxido de magnesio	[Mg+2].[O-2]
MgCl ₂	Cloruro de magnesio	[Mg+2].[Cl-].[Cl-]

Especie	Nombre	SMILES
Ag	Plata	[Ag]
AgCl	Cloruro de plata	[Ag+] . [Cl-]
Cu(OH) ₂	Hidróxido de cobre(II)	[Cu+2] . [OH-] . [OH-]
Cl ⁻	Ion cloruro	[Cl-]
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	Ion diamminocobre(I)	[NH3] -> [Cu+] <- [NH3]
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Ion diamminoplatá(I)	[NH3] -> [Ag+] <- [NH3]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Ion tetraamminocobre(II)	[NH3] -> [Cu+2] (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [NH3]
[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	Cloruro de tetraamminocobre(II)	[NH3] -> [Cu+2] (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [NH3] . [Cl-] . [Cl-]

Los complejos amminados de cobre(I) y plata(I), con número de coordinación dos, son aproximadamente lineales. En disolución acuosa de cobre(II), los cuatro ligandos de amoníaco ocupan posiciones aproximadamente ecuatoriales, y la coordinación axial de moléculas de agua se omite en la fórmula abreviada. Los SMILES no especifican estas geometrías de coordinación ni el estado electrónico fundamental triplete del oxígeno.

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

Problema 5: Cloración del hidrocarburo A: intermediarios para el nailon y el caucho de cloropreno

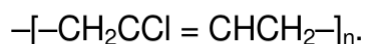
Los compuestos **B** y **C** son isómeros estructurales. Pueden obtenerse cuando el hidrocarburo **A** reacciona con cloro. El hidrocarburo **A** es un producto básico de una síntesis orgánica industrial. Puede reaccionar con ozono y dar un ozónido.

El isómero **B** puede utilizarse para la producción industrial de los compuestos **D** y **E**, que son los compuestos de partida para la producción de la fibra de nailon:



El compuesto **D** es soluble en bases, y **E**, en ácidos.

La reacción entre el isómero **C** y una disolución alcohólica de una base alcalina da el monómero **F**, que se utiliza para la producción de caucho de cloropreno (neopreno)



Este método tiene aplicación industrial.

5.1 Escriba las fórmulas estructurales de **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y sus nombres según la nomenclatura IUPAC.

5.2 Escriba el mecanismo de la reacción entre el hidrocarburo **A** y el cloro. ¿De qué tipo de reacción se trata según su mecanismo? ¿Cuál de los dos isómeros se obtiene en mayor cantidad en condiciones ordinarias?

5.3 Escriba las ecuaciones de:

- la producción de **D** y **E** a partir del isómero **B**,
- la producción del monómero **F** a partir del isómero **C**,
- la ozonólisis del hidrocarburo **A** y la hidrólisis del ozónido.

5.4 Escriba el esquema químico de una producción industrial del hidrocarburo **A** a partir del hidrocarburo que es el componente principal del gas natural.

5.5 Para el caucho de cloropreno, escriba las fórmulas de las posibles formas estéricas de la unidad elemental.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 5.1

Etiqueta	Fórmula estructural	Nombre IUPAC	SMILES
A	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Buta-1,3-dieno	<chem>C=CC=C</chem>
B	$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,4-Diclorobut-2-eno	<chem>ClCC=CCCl</chem>
C	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,4-Diclorobut-1-eno	<chem>C=CC(Cl)CCl</chem>
D	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Ácido hexanodioico (ácido adípico)	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>
E	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Hexano-1,6-diamina	<chem>NCCCCCN</chem>
F	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-Clorobuta-1,3-dieno (cloropreno)	<chem>C=C(Cl)C=C</chem>

- **5.2** La adición electrófila da **B** mediante adición 1,4 y **C** mediante adición 1,2 a través de un intermediario alílico deslocalizado. **B** es el producto termodinámicamente favorecido y el que se espera predecir para condiciones ordinarias, con la salvedad que se indica más adelante.
- **5.3** La sustitución por cianuro seguida de hidrogenación convierte **B** en hexanodinitrilo, N#CCCCC#N. La hidrólisis da **D**; la reducción da **E**. Una base en disolución alcohólica convierte **C** en **F** por eliminación de cloruro de hidrógeno. La ozonólisis completa da dos moléculas de metanal, C=O, y una de etanodial, O=CC=O; la hidrólisis formal del ozónido también produce peróxido de hidrógeno, OO.
- **5.4** Una secuencia de síntesis industrial es metano (C) → etino (C#C) → etanal (CC=O) → etanol (CCO) → **A**, siendo la última etapa el proceso Lebedev.
- **5.5** La unidad repetitiva 1,4 especificada tiene dos configuraciones:
- **cis-1,4**, con los grupos metileno de la cadena principal en el mismo lado: *C/C(Cl)=C\ C*, correspondiente a **E**.

- **trans-1,4**, con esos grupos en lados opuestos: $*C/C(Cl)=C/C*$, correspondiente a **Z**.

Solución

5.1 — Identificación de A–F

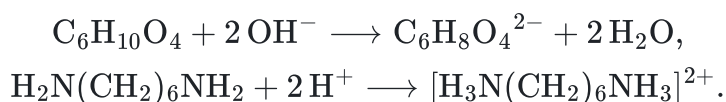
La unidad repetitiva del nailon-6,6, representada por $*NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*$, contiene un fragmento de diamina de seis carbonos y un fragmento de ácido dicarboxílico de seis carbonos. Aquí y en lo que sigue, $*$ indica la continuación en el polímero.

La ruptura de los enlaces amida permite identificar los dos monómeros:



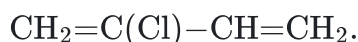
El ácido es **D**, ácido hexanodioico, porque se disuelve en bases formando sales. La diamina es **E**, hexano-1,6-diamina, porque sus grupos amino se protonan con los ácidos.

Por ejemplo,



Las especies utilizadas aquí son el ion hidróxido, $[OH^-]$; el agua, H_2O ; el ion hidrógeno, $[H^+]$; el ion hexanodioato, $O=C([O^-])CCCC(=O)[O^-]$; y el ion hexano-1,6-diamonio, $[NH_3^+]CCCCC[NH_3^+]$.

La unidad repetitiva del caucho de cloropreno mostrada resulta de la polimerización 1,4 de **F**, 2-clorobuta-1,3-dieno:



Como **F** se obtiene eliminando cloruro de hidrógeno de **C**, el precursor adecuado es



es decir, 3,4-diclorobut-1-eno.

Este es el producto de adición 1,2 de cloro a **A**, buta-1,3-dieno. Su producto de adición 1,4 correspondiente es **B**, 1,4-diclorobut-2-eno. La sustitución de los dos átomos de cloro terminales de **B** por cianuro introduce dos átomos de carbono adicionales y proporciona el esqueleto de seis carbonos necesario para ambos monómeros del nailon.

Los nombres, las estructuras condensadas y los SMILES de los seis compuestos se dan en la tabla de respuestas.

5.2 — Mecanismo de cloración y preferencia de producto

El cloro, Cl_2 , experimenta una **adición electrófila** al dieno conjugado.

Numere consecutivamente los átomos de carbono de **A** del 1 al 4. En la representación iónica habitual:

1. Los electrones π del enlace $C1=C2$ atacan el extremo electrófilo del cloro polarizado.
2. El enlace cloro-cloro se rompe heterolíticamente, produciendo el ion cloruro, $[Cl^-]$.
3. El catión alílico clorado resultante tiene dos contribuyentes de resonancia principales:



Estos son el contribuyente con carga en C2, $\text{ClC}[\text{CH}^+]\text{C}=\text{C}$, y el contribuyente con carga en C4, $\text{ClCC}=\text{C}[\text{CH}_2^+]$, del mismo catión alílico deslocalizado. Para dibujar el desplazamiento de electrones de resonancia, desplace el par de electrones π de $\text{C3}=\text{C4}$ hacia el enlace $\text{C2}-\text{C3}$.

El ataque del cloruro en C2 da el **aducto 1,2 C**:



El ataque del cloruro en C4 da el **aducto 1,4 B**:



El doble enlace interno y disustituido de **B** es más estable que el doble enlace terminal y monosustituido de **C**. Por consiguiente, **B está favorecido bajo control termodinámico** y es la predicción para condiciones ordinarias utilizada aquí. Las condiciones cinéticas pueden favorecer **C**; la temperatura, el medio y la reversibilidad afectan a la proporción real.

5.3 — Ecuaciones de reacción requeridas

Producción de D y E a partir de B

Primero, sustituya ambos átomos de cloro terminales por grupos cianuro:



El producto orgánico es **hex-3-enodinitrilo**, $\text{N}\#\text{CCC}=\text{CCC}\#\text{N}$. El cianuro de potasio es $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}^-]\#\text{N}$, y el cloruro de potasio es $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

La hidrogenación catalítica de su doble enlace carbono-carbono da **hexanodinitrilo**, también llamado adiponitrilo, $\text{N}\#\text{CCCCC}\#\text{N}$:



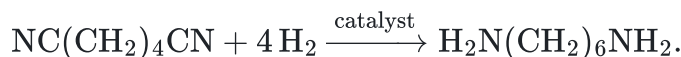
El dihidrógeno tiene el SMILES $[\text{H}][\text{H}]$.

La hidrólisis ácida de ambos grupos nitrilo da **D**:



El cloruro de hidrógeno es $[\text{H}]\text{Cl}$, y el cloruro de amonio es $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$. La inclusión explícita del ácido permite representar el producto nitrogenado como amonio en lugar de amoníaco libre.

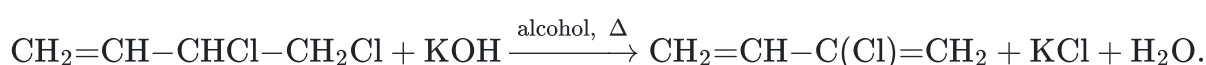
Alternativamente, la hidrogenación de ambos grupos nitrilo da **E**:



Cada carbono de nitrilo se convierte en un carbono metilénico terminal, por lo que la diamina contiene seis grupos metileno.

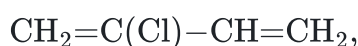
Producción de F a partir de C

Utilizando hidróxido de potasio, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, en etanol, CCO :



Esta es una **deshidrocloración** inducida por una base. Con la numeración de **C**, la base extrae hidrógeno de C3 mientras el cloro sale de C4; el nuevo enlace $\text{C3}=\text{C4}$ completa el dieno conjugado.

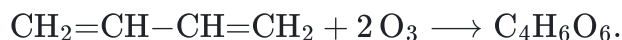
El producto escrito desde el extremo opuesto es



que es **F**, cloropreno.

Ozonólisis de A e hidrólisis del ozónido

La ozonólisis completa consume dos equivalentes de ozono, $[O^-][O^+]=O$:



Una representación estructural formal del **bis(ozónido) de butadieno** es $O1OC(C2OOC2)OC1$. Cada doble enlace original se incorpora a un anillo de 1,2,4-trioxolano de cinco miembros, y el enlace carbono-carbono central original conecta los dos anillos. No se presupone ningún estereoisómero concreto del ozónido.

La hidrólisis formal es



Los productos son:

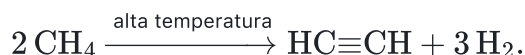
- **Metanal (formaldehído)**, $C=O$: una molécula procedente de cada grupo metileno terminal.
- **Etanodial (glioxal)**, $O=CC=O$: los dos carbonos centrales permanecen unidos.
- **Peróxido de hidrógeno**, OO .

Estos son los productos carbonílicos primarios de la escisión. Un tratamiento posterior reductor elimina el peróxido y conserva los aldehídos; un tratamiento posterior oxidante puede oxidarlos aún más.

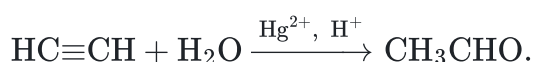
5.4 — Síntesis industrial de A a partir de metano

El hidrocarburo principal del gas natural es el **metano**, C . Una ruta a través del etanol utiliza las siguientes reacciones ajustadas.

Primero, el craqueo a alta temperatura da **etino (acetileno)**, $C\equiv C$:



La hidratación del etino da **etanal (acetaldehído)**, $CC=O$:

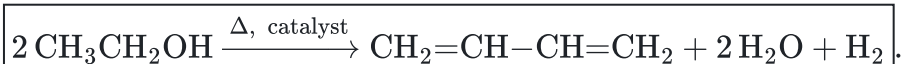


La notación del catalizador designa el ion mercurio(II), $[Hg^{+2}]$, en disolución ácida.

La hidrogenación da **etanol**, CCO :

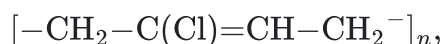


Por último, el **proceso Lebedev** industrial, que utiliza un catalizador de óxido calentado, convierte el etanol en **A**, buta-1,3-dieno:



5.5 — Formas estéricas de la unidad repetitiva del caucho de cloropreno

Para la unidad repetitiva 1,4 indicada,



el doble enlace restante permite dos configuraciones geométricas.

Forma	Descripción precisa del dibujo	SMILES del fragmento repetitivo	Configuración CIP
cis-1,4	Dibuje el doble enlace horizontalmente, con ambos grupos metileno de la cadena principal debajo de él. El cloro y el hidrógeno quedan entonces encima de él.	<chem>*C/C(Cl)=C\C*</chem>	E
trans-1,4	Dibuje un grupo metileno de la cadena principal debajo del doble enlace y el otro encima de él. El cloro queda en el lado opuesto al primer grupo metileno; el hidrógeno queda en el lado opuesto al segundo.	<chem>*C/C(Cl)=C/C*</chem>	Z

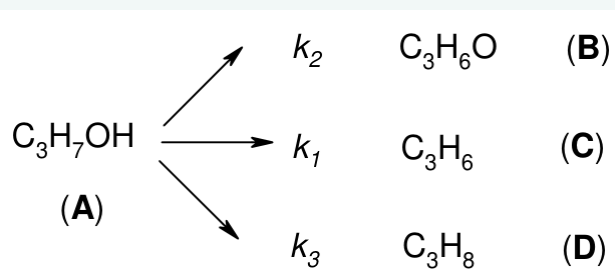
La aparente inversión entre cis/trans y E/Z se deriva de las reglas de prioridad. En el carbono alquénico que lleva el cloro, el cloro tiene mayor prioridad que el carbono de la cadena principal. En el otro carbono alquénico, el carbono de la cadena principal tiene mayor prioridad que el hidrógeno.

Así, **los grupos de la cadena principal en cis dan E**, mientras que **los grupos de la cadena principal en trans dan Z**. Los SMILES codifican estas configuraciones del doble enlace; no especifican la conformación global de la cadena polimérica.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Cinética de la descomposición catalítica del isopropanol sobre V₂O₅

La descomposición catalítica del isopropanol sobre la superficie de un catalizador de V₂O₅, que da lugar a los productos del esquema, obedece a una ecuación cinética de primer orden.

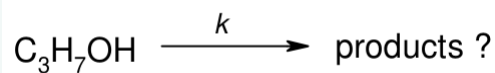


Cinco segundos después del inicio de la reacción a 590 K, las concentraciones de los componentes de la mezcla de reacción son:

$$\begin{aligned}
 c_A &= 28.2 \text{ mmol dm}^{-3} \\
 c_B &= 7.8 \text{ mmol dm}^{-3} \\
 c_C &= 8.3 \text{ mmol dm}^{-3} \\
 c_D &= 1.8 \text{ mmol dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

6.1 ¿Cuál es la concentración inicial c_0 de C₃H₇OH en el sistema?

6.2 ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k para el proceso:



6.3 ¿Cuál es el intervalo de tiempo ($\tau_{1/2}$) en el que la concentración de $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ alcanzará el valor $c = c_0/2$?

6.4 ¿Cuáles son los valores de las constantes de velocidad k_1 , k_2 y k_3 ?

6.5 ¿Cuáles son los valores de las concentraciones c_B , c_C , c_D en $t = \tau_{1/2}$?

La ecuación que describe la variación de la concentración de **A** con el tiempo t para la reacción de primer orden tiene la forma:

$$c_A = c_0 \exp(-kt)$$

o

$$\log(c_0/c_A) = 0.4343 kt$$

o

$$\ln(c_0/c_A) = kt$$

Complete la tabla con las respuestas obtenidas.

1	$c_0 =$
2	$k =$
3	$\tau_{1/2}$
4	$k_1 =$
	$k_2 =$
	$k_3 =$
5	$c_B =$
	$c_C =$
	$c_D =$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1:** $c_0 = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}$.
- **6.2:** $k = 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- **6.3:** $\tau_{1/2} = 7.05 \text{ s}$, medido desde el inicio.
- **6.4:** $k_1 = 4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- **6.5:** En $t = \tau_{1/2}$, $c_B = 10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_C = 10.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ y $c_D = 2.32 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Solución

6.1 — Concentración inicial

El sustrato A es el isopropanol (propan-2-ol), $\text{CC}(\text{O})\text{C}$. La deshidrogenación de este alcohol secundario da la cetona B , acetona (propan-2-ona), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$; la deshidratación da el alqueno C , propeno, $\text{C}=\text{CC}$. El producto saturado D , C_3H_8 , es el propano, CCC .

El esquema cinético indicado consta de tres vías paralelas e irreversibles. Inicialmente no hay productos. Cada molécula de A consumida produce una molécula de B , C o D , conservando los tres átomos de carbono. Por tanto, a volumen constante,

$$c_0 = c_A + c_B + c_C + c_D.$$

Utilizando las concentraciones en $t = 5 \text{ s}$,

$$c_0 = (28.2 + 7.8 + 8.3 + 1.8) \text{ mmol dm}^{-3} = \boxed{46.1 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

6.2 — Constante de velocidad global

Las tres vías contribuyen de forma aditiva a la desaparición de A :

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A = kc_A.$$

Por tanto,

$$k = k_1 + k_2 + k_3.$$

La ecuación integrada de primer orden da

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c_A} \right).$$

Así, a 590 K,

$$k = \frac{1}{5 \text{ s}} \ln \left(\frac{46.1}{28.2} \right) = 0.0982982 \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}.$$

6.3 — Tiempo de semirreacción

Al cumplirse el tiempo de semirreacción, $c_A = c_0/2$, por lo que

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-k\tau_{1/2}}.$$

En consecuencia,

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693147}{0.0982982 \text{ s}^{-1}} = \boxed{7.05 \text{ s}}.$$

Este es el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción.

6.4 — Constantes de velocidad individuales

El diagrama asigna k_2 a B , k_1 a C y k_3 a D . Por tanto, sus velocidades de formación son

$$\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_A, \quad \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A, \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_A.$$

Por ejemplo, al integrar la primera ecuación con $c_B(0) = 0$ se obtiene

$$c_B(t) = k_2 \int_0^t c_0 e^{-kt'} dt' = \frac{k_2}{k} c_0 (1 - e^{-kt}) = \frac{k_2}{k} (c_0 - c_A).$$

Análogamente,

$$c_C = \frac{k_1}{k}(c_0 - c_A), \quad c_D = \frac{k_3}{k}(c_0 - c_A).$$

La concentración de A consumida al cabo de cinco segundos es

$$c_0 - c_A = 46.1 - 28.2 = 17.9 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$k_1 = k \frac{c_C}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{8.3}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_2 = k \frac{c_B}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{7.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_3 = k \frac{c_D}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{1.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

Los valores sin redondear satisfacen $k_1 + k_2 + k_3 = k$.

6.5 — Concentraciones de los productos al cumplirse el tiempo de semirreacción

En $t = \tau_{1/2}$, la concentración de A consumida es

$$c_0 - c_A = \frac{c_0}{2} = 23.05 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Como los tres productos se forman directamente a partir del mismo reactivo por vías de primer orden, sus proporciones permanecen constantes:

$$c_B : c_C : c_D = k_2 : k_1 : k_3 = 7.8 : 8.3 : 1.8.$$

Por tanto,

$$c_B(\tau_{1/2}) = \frac{7.8}{17.9} (23.05) = 10.0441 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.0 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_C(\tau_{1/2}) = \frac{8.3}{17.9} (23.05) = 10.6880 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.7 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_D(\tau_{1/2}) = \frac{1.8}{17.9} (23.05) = 2.31788 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{2.32 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

Las concentraciones de los productos sin redondear suman $23.05 \text{ mmol dm}^{-3} = c_0/2$, como debe ser.

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.