

IChO 1982

Problemas teóricos y soluciones · Estocolmo, Suecia · 7 problemas teóricos con soluciones completas

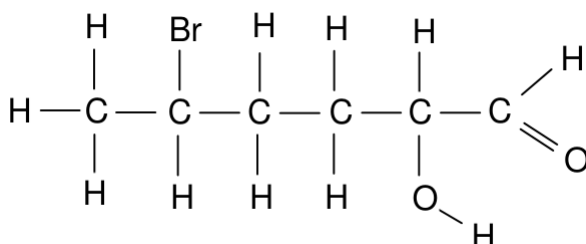
eulersolve.org/icho/1982/

Problema 1: Diez preguntas breves A-K (en su mayoría de opción múltiple)

A. El nombre IUPAC del compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ es

- a) dicloro de hexaamoníaco de cobalto(II),
- b) dicloruro de hexaamoníaco de cobalto(II),
- c) cloruro de hexaaminocobalto(II).
- d) hexaaminodiclorocobalto(II)
- e) cloruro de cobalto(II)-hexaamoníaco

B. El nombre IUPAC del compuesto



es:

- a) ácido 5-bromo-1-hexanoico
- b) 5-bromo-2-hidroxi-1-hexanal
- c) 2-bromo-5-hidroxi-6-hexanal
- d) 2-bromo-2-hidroxi-1-hexanal
- e) 5-bromo-2-hidroxi-1-hexanona

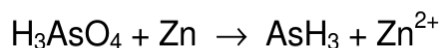
C. ¿Cuál de los siguientes pares ácido-base es el más adecuado para mantener el pH constante en 9 en una disolución acuosa?

- a) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$
- b) $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$
- c) $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$
- d) $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$
- e) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HC}_2\text{O}_4^-$

D. Una de las siguientes afirmaciones no puede ser correcta. Indique cuál.

- a) Un sólido soluble en agua contiene Mg^{2+} , Cr^{3+} y Br^- .
 b) Un sólido soluble en una disolución de hidróxido de sodio contiene Al^{3+} , K^+ y SO_4^{2-} .
 c) Un sólido soluble en una disolución acuosa de amoníaco contiene Ag^+ , Cu^{2+} y Cl^- .
 d) Un sólido soluble en ácido nítrico contiene Ba^{2+} , Fe^{2+} y CO_3^{2-} .
 e) Una disolución neutra frente al tornasol contiene Na^+ , Ca^{2+} y PO_4^{3-} .

E. Complete la siguiente ecuación:



La reacción se lleva a cabo en una disolución ácida. Añada las partículas que faltan y ajuste la ecuación de la reacción.

F. Indique el grado de protólisis del ácido acético de concentración 0.25 mol dm^{-3} .

$$K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}.$$

- a) 0.021 %; b) 0.21 %; c) 0.84 %; d) 1.3 %; e) 8.4 %

G. Una disolución de volumen 1.00 dm^3 está saturada de yoduro de plomo, PbI_2 . La concentración de iones yoduro es 2.7 mol dm^{-3} . Determine el producto de solubilidad del PbI_2 .

- a) 3.6×10^{-6} ; b) 2.0×10^{-8} ; c) 9.8×10^{-9} ; d) 2.5×10^{-9} ; e) 4.9×10^{-9} .

H. Se dan las siguientes entalpías estándar de formación:

Compuesto	ΔH^0
Ácido acético	$-0.50 \text{ MJ mol}^{-1}$
Dióxido de carbono	$-0.40 \text{ MJ mol}^{-1}$
Agua	$-0.30 \text{ MJ mol}^{-1}$

La ΔH^0 de combustión del ácido acético es:

- a) 0.90 MJ mol^{-1} ; b) $-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$; c) $-0.20 \text{ MJ mol}^{-1}$;
 d) -2.1 MJ mol^{-1} ; e) 0.20 MJ mol^{-1}

I. Se introduce $\text{COCl}_2(\text{g})$ en un recipiente vacío a una presión de a . Se disocia y se establece el siguiente equilibrio a temperatura constante:



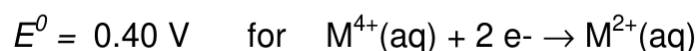
Si x representa la presión parcial del $\text{CO}_2(\text{g})$ en el equilibrio, ¿cuál es la expresión de equilibrio?

- a) $\frac{4x^3}{(a-2x)^2} = K_p$
 b) $\frac{2x^4}{(a-2x)^2} = K_p$
 c) $\frac{2x^3}{(a-x)^2} = K_p$

$$d) \frac{4x^3}{(a-x)^2} = K_p$$

$$e) \frac{x^3}{(a-3x)^2} = K_p$$

K. Para un metal M se conocen los siguientes datos redox:



El E^0 para $M^{4+}(aq) + 3 e^- \rightarrow M^+(aq)$ es entonces:

a) -0.20 V b) -1.00 V c) 1.00 V d) 0.07 V e) -0.07 V

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **A. c)** Cloruro de hexaaminocobalto(II), $[NH_3] \rightarrow [Co+2] (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) \cdot [Cl-] \cdot [Cl-]$.
- **B. b)** 5-Bromo-2-hidroxihexanal, $CC(Br)CCC(O)C=O$; la estereoquímica no está especificada.
- **C. b)** Amonio $[NH_4+]$ / amoníaco N.
- **D. e)** La afirmación sobre la disolución neutra frente al tornasol.
- **E.** $H_3AsO_4 + 4 Zn + 8 H^+ \rightarrow AsH_3 + 4 Zn^{2+} + 4 H_2O$.
- **F. c)** $\alpha = 0.84\%$.
- **G.** Tal como está impresa, el producto de concentraciones es $9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$, que no coincide con **ninguna** de las opciones. Si la concentración de yoduro que se pretendía indicar es $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, la respuesta es **c)**, $9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.
- **H. b)** $\Delta_c H^\circ = -0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$.
- **I. a)** $K_p = \frac{4x^3}{(a-2x)^2}$, utilizando la convención de presiones de las opciones.
- **K. d)** $E^\circ = +0.07 \text{ V}$.

Solución

Los SMILES de las sales especifican sus componentes iónicos, en lugar de sus redes cristalinas. Los SMILES de los complejos de coordinación utilizan la extensión de enlace dativo, con flechas que apuntan del ligando al metal.

A. Nomenclatura de los compuestos de coordinación

Los dos contraiones cloruro, cloruro $[Cl-]$, requieren que el catión complejo tenga carga $+2$. Cada ligando amoníaco, amoníaco N, es neutro, por lo que el cobalto tiene estado de oxidación $+2$:

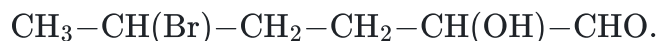
$$z_{\text{Co}} + 6(0) + 2(-1) = 0 \implies z_{\text{Co}} = +2.$$

El amoníaco coordinado recibe el nombre de **amino**. Seis ligandos de este tipo dan **hexaamino**; a continuación se indican el nombre del metal y su estado de oxidación, y el contraíón se nombra al final. Por tanto, el nombre es **cloruro de hexaaminocobalto(II)**, opción **c**.

Los seis átomos donadores de nitrógeno forman una esfera de coordinación octaédrica. Los iones cloruro se encuentran fuera de esa esfera; el SMILES no especifica por sí mismo su geometría octaédrica.

B. Nomenclatura orgánica

La estructura es



El grupo aldehído tiene prioridad sobre el grupo alcohol y determina el sufijo **-al**. Su carbono es el carbono 1. Por tanto, la cadena de seis carbonos se numera de la siguiente manera:

- C1: carbono del aldehído;
- C2: sustituyente hidroxilo;
- C5: sustituyente bromo.

Los prefijos se escriben por orden alfabético, lo que da **5-bromo-2-hidroxihexanal**, CC(Br)CCC(O)C=O.

Esto corresponde a la opción **b**, cuya formulación incluye el localizador innecesario «1» para el aldehído. Tanto C2 como C5 son estereogénicos, pero el dibujo no especifica ninguna de las dos configuraciones; por consiguiente, no deben incluirse marcadores estereoquímicos en el SMILES.

C. Selección de una disolución reguladora

Para un ácido débil y su base conjugada,

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log_{10} \left(\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \right).$$

Una disolución reguladora actúa con la máxima eficacia cuando ambas formas están presentes en cantidades considerables, lo que ocurre cerca de $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$.

De los pares enumerados, **amonio/amoníaco** es el que tiene el $\text{p}K_{\text{a}}$ de su ácido más próximo a pH 9. El amoníaco consume el ácido añadido, mientras que el amonio consume la base añadida. Por tanto, la mejor elección es **b**.

D. Compatibilidad de los iones indicados

La respuesta prevista es **e**, bajo el supuesto habitual del análisis cualitativo de que los iones mencionados están presentes en concentraciones apreciables.

Las demás afirmaciones son químicamente posibles:

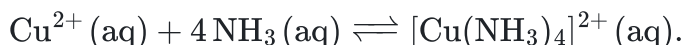
- **a)** El magnesio(II) $[\text{Mg}^{2+}]$, el cromo(III) $[\text{Cr}^{3+}]$ y el bromuro $[\text{Br}^-]$ pueden encontrarse en sales de bromuro solubles en agua.

- **b)** El aluminio(III) $[Al^{3+}]$, el potasio $[K^+]$ y el sulfato $[O^-]S(=O)(=O)[O^-]$ pueden encontrarse juntos en una sal de sulfato. En exceso de hidróxido, hidróxido $[OH^-]$, el aluminio forma tetrahidroxoaluminato(III) soluble, $[O][Al(OH)_4]^-$:



El ion aluminato presenta coordinación tetraédrica.

- **c)** La plata(I) $[Ag^+]$ y el cobre(II) $[Cu^{2+}]$ forman complejos amínicos solubles en exceso de amoníaco:



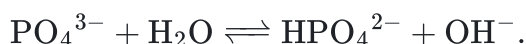
Los complejos son diaminoplatá(I), $[NH_3]^- \rightarrow [Ag^+] < - [NH_3]$, y tetraaminocobre(II), $[NH_3]^- \rightarrow [Cu^{2+}] < - [NH_3] < - [NH_3] < - [NH_3]$. El complejo de plata es lineal. En el complejo acuoso de cobre, los cuatro ligandos donadores de amoníaco ocupan posiciones ecuatoriales aproximadamente cuadradas, y los ligandos de agua completan la esfera de coordinación; estas moléculas de agua se omiten en la fórmula abreviada y en el SMILES.

- **d)** Los carbonatos de bario(II) $[Ba^{2+}]$ y de hierro(II) $[Fe^{2+}]$ se disuelven en ácido porque el carbonato, $[O^-]C(=O)[O^-]$, se protona:

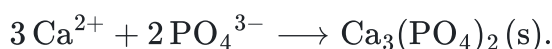


Aquí el ion hidrógeno es $[H^+]$, el dióxido de carbono es $O=C=O$ y el agua es O . El ácido nítrico, $O=[N^+](O^-)O$, también puede oxidar el hierro(II), pero esto no contradice la composición del sólido original ni su disolución.

En **e**, el sodio $[Na^+]$ es un ion espectador, pero el ortofosfato, $[O^-]P(=O)([O^-])[O^-]$, se hidroliza y produce hidróxido:



El ion hidrogenofosfato es $OP(=O)([O^-])[O^-]$. Por tanto, una cantidad apreciable de ortofosfato hace que la disolución sea alcalina. Además, el calcio(II), $[Ca^{2+}]$, precipita el fosfato:

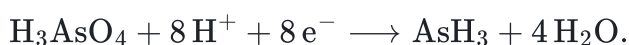


Estas propiedades son incompatibles con la disolución neutra propuesta, que contiene cantidades apreciables tanto de iones calcio como de iones ortofosfato.

E. Ajuste redox en disolución ácida

Las especies que contienen arsénico son el ácido arsénico, $O=[As](O)(O)O$, y la arsina, $[AsH_3]$.

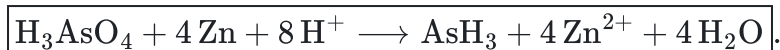
El arsénico pasa del estado de oxidación +5 en H_3AsO_4 a -3 en AsH_3 , ganando ocho electrones. Al ajustar el oxígeno con agua y el hidrógeno con iones hidrógeno se obtiene



El zinc se oxida a zinc(II), $[Zn^{2+}]$:



Multiplicamos esta semirreacción de oxidación por cuatro y sumamos:



Ambos miembros contienen un átomo de arsénico, cuatro de zinc, cuatro de oxígeno y once de hidrógeno. Ambos miembros tienen una carga total de +8.

F. Grado de protólisis del ácido acético

El ácido acético, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, se disocia en acetato, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, e iones hidrógeno:



Sea $c_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$, y sea x la concentración disociada. Despreciando la contribución del agua a la concentración de iones hidrógeno,

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x.$$

Utilizando la expresión habitual en términos de concentraciones,

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Al resolver la ecuación de segundo grado se obtiene

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 2.1123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto, la fracción disociada es

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{2.1123 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.0084494,$$

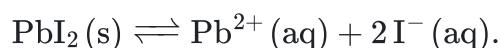
y el porcentaje es

$$\boxed{100\alpha = 0.84494\% \approx 0.84\%}.$$

Por tanto, la respuesta es **c**.

G. Producto de solubilidad del yoduro de plomo

El yoduro de plomo(II), de SMILES iónico $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-]$, se disuelve según



Los iones son plomo(II), $[\text{Pb}^{2+}]$, y yoduro, $[\text{I}^-]$. Suponiendo que la disolución del sólido es su única fuente,

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{I}^-]}{2}.$$

Por tanto, el producto de solubilidad basado en concentraciones es

$$K_{\text{sp},c} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = \frac{[\text{I}^-]^3}{2}.$$

Utilizando la concentración que figura realmente impresa, 2.7 mol dm^{-3} ,

$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7)^3}{2} = 9.8415 \approx \boxed{9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

Ninguna opción coincide.

Si la concentración que se pretendía indicar era $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, entonces

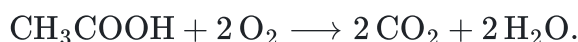
$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7 \times 10^{-3})^3}{2} = \boxed{9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}},$$

que corresponde a la opción **c**.

El volumen de disolución indicado es innecesario porque ya se proporciona la concentración iónica. Estos cálculos utilizan la convención del producto de concentraciones implícita en la pregunta; un producto de solubilidad termodinámico utilizaría, en cambio, actividades.

H. Entalpía de combustión

La combustión completa del ácido acético es



Las especies son ácido acético $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, oxígeno $\text{O}=\text{O}$, dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y agua O .

Según la ley de Hess,

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{\text{productos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{reactivos}} \nu \Delta_f H^\circ.$$

La entalpía estándar de formación del oxígeno elemental en su estado estándar es cero. Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ &= 2(-0.40) + 2(-0.30) - [-0.50 + 2(0)] \\ &= \boxed{-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Este valor corresponde a un mol de ácido acético quemado, lo que da la opción **b**.

I. Expresión de equilibrio

La reacción es



Las especies moleculares son fosgeno (dicloruro de carbonilo), $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$; dióxido de carbono, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; y cloro, ClCl . El grafito es un sólido de estructura extendida, cuya red no puede representarse mediante un único SMILES molecular.

En un recipiente de volumen fijo a temperatura constante, los cambios de presión parcial siguen los cambios estequiométricos en el número de moles. Puesto que la presión del dióxido de carbono en el equilibrio es x ,

Gas	Presión parcial inicial	Cambio	Presión parcial en el equilibrio
COCl_2	a	$-2x$	$a - 2x$
CO_2	0	$+x$	x
Cl_2	0	$+2x$	$2x$

El grafito puro tiene actividad unidad y no aparece en la expresión en términos de presiones. Así, según la convención de las opciones,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}(p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{COCl}_2})^2} = \frac{x(2x)^2}{(a - 2x)^2}.$$

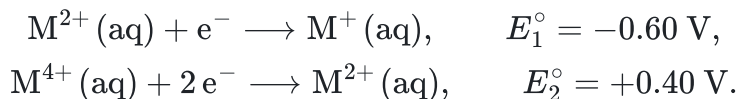
Por tanto,

$$K_p = \frac{4x^3}{(a - 2x)^2},$$

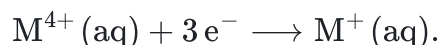
que corresponde a la opción **a**.

K. Combinación de potenciales estándar de reducción

Las reducciones dadas son



Al sumarlas se obtiene



Los potenciales no se pueden sumar directamente. Las magnitudes aditivas son las variaciones de energía de Gibbs estándar:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

En consecuencia,

$$-3FE^\circ = -F(-0.60 \text{ V}) - 2F(0.40 \text{ V}),$$

de modo que

$$E^\circ = \frac{1(-0.60) + 2(0.40)}{3} \text{ V} = +0.0667 \text{ V}.$$

Así,

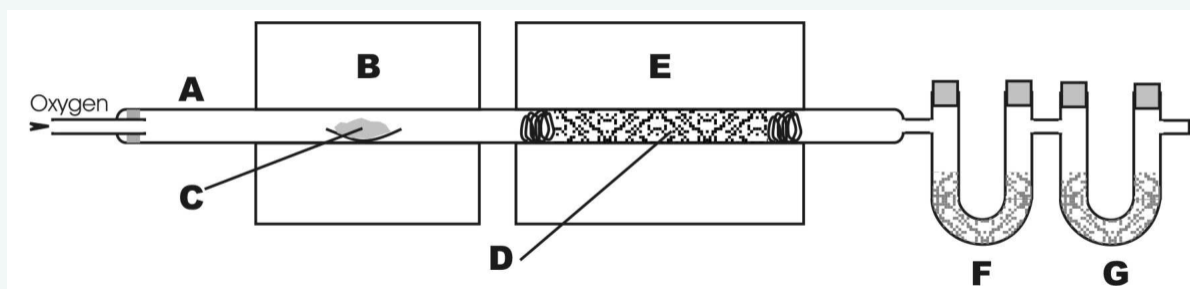
$$E^\circ \approx +0.07 \text{ V},$$

lo que da la opción **d**.

Como no se especifica el metal, no se pueden asignar SMILES específicos de un elemento. Los símbolos genéricos de átomos con carga para los iones de metal(IV), metal(II) y metal(I) son `[*+4]`, `[*+2]` y `[*+]`, respectivamente; estos solo codifican un átomo no especificado y su carga.

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

Problema 2: Análisis por combustión de Liebig e identificación de un líquido orgánico C



El análisis cuantitativo de carbono e hidrógeno se realizaba inicialmente mediante una técnica y un aparato (véase la figura) desarrollados en 1831 por el célebre químico Justus Liebig. Una muestra cuidadosamente pesada del compuesto orgánico (C) se coloca en un tubo de combustión (A) y se vaporiza calentándola en un horno (B). Una corriente de oxígeno arrastra los vapores a través de un lecho de óxido de cobre calentado (D) y de otro horno (E), que garantiza la oxidación cuantitativa del carbono y el hidrógeno a dióxido de carbono y agua. El vapor de agua se absorbe en un tubo previamente pesado (F) que contiene perclorato de magnesio, y el dióxido de carbono, en otro tubo previamente pesado (G) que contiene amianto impregnado de hidróxido de sodio.

Una muestra líquida pura que contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno se coloca en una navetilla de platino de 0.57148 g, que, al volver a pesarse, pesa 0.61227 g. Se quema la muestra y se vuelven a pesar los tubos de absorción, previamente pesados. La masa del tubo de absorción de agua ha aumentado de 6.47002 g a 6.50359 g, y la masa del tubo de dióxido de carbono ha aumentado de 5.46311 g a 5.54466 g.

2.1 Calcule la composición en masa del compuesto.

2.2 Indique la fórmula empírica del compuesto.

Para estimar la masa molar del compuesto, se vaporizaron 1.0045 g. El volumen, medido a una temperatura de 350 K y una presión de 35.0 kPa, fue de 0.95 dm³.

2.3 Indique la masa molar y la fórmula molecular del compuesto.

2.4 Dibuje posibles estructuras correspondientes a la fórmula molecular, excluyendo las estructuras cíclicas, los estereoisómeros, los peróxidos y los compuestos insaturados. Hay unas 15 posibilidades. Indique 10 de ellas.

Cuando el compuesto se calienta con una disolución de hidróxido de sodio, se forman dos productos. La destilación fraccionada de la mezcla de reacción permite obtener una de las sustancias. La otra sustancia se purifica por destilación tras la acidificación y resulta ser un ácido.

2.5 ¿Qué estructuras son posibles para el compuesto C?

Se disuelven 0.1005 g del ácido en agua y se valoran con una disolución de hidróxido de sodio de concentración 0.1000 mol dm⁻³. El indicador cambia de color al añadir 16.75 cm³ de disolución de hidróxido.

2.6 ¿Cuál era la sustancia original C?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** Carbono **54.56%**, hidrógeno **9.21%**, oxígeno **36.23%** en masa.
- **2.2:** Fórmula empírica: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.
- **2.3:** Masa molar: 88 g mol^{-1} ; fórmula molecular: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.
- **2.4:** A continuación se enumeran diez estructuras constitucionales aceptables. No se especifica la estereoquímica porque los estereoisómeros se excluyen del recuento.

Nombre	Estructura condensada	SMILES
Ácido butanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CCCC(=O)O</chem>
Ácido 2-metilpropanoico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(=\text{O})\text{OH}$	<chem>CC(C)C(=O)O</chem>
Propanoato de metilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	<chem>CCC(=O)OC</chem>
Etanoato de etilo	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)OCC</chem>
Metanoato de propilo	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCCOC=O</chem>
Metanoato de propan-2-ilo	$\text{HC}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	<chem>CC(C)OC=O</chem>
2-Hidroxibutanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$	<chem>CCC(O)C=O</chem>
3-Hidroxibutanal	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>CC(O)CC=O</chem>
1-Hidroxibutan-2-ona	$\text{HOCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCC(=O)CO</chem>
3-Hidroxibutan-2-ona	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	<chem>CC(=O)C(O)C</chem>

- **2.5:** Los cuatro ésteres candidatos son **propanoato de metilo** CCC(=O)OC, **etanoato de etilo** CC(=O)OCC, **metanoato de propilo** CCCOC=O y **metanoato de propan-2-ilo** CC(C)OC=O.
- **2.6:** La sustancia original es **etanoato de etilo (acetato de etilo)**, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, SMILES CC(=O)OCC.

Solución

2.1 — Composición en masa

La masa de la muestra es

$$m_{\text{muestra}} = 0.61227 - 0.57148 = 0.04079 \text{ g.}$$

Los aumentos de masa de los tubos de absorción proporcionan las cantidades de agua o y dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6.50359 - 6.47002 = 0.03357 \text{ g,}$$

$$m(\text{CO}_2) = 5.54466 - 5.46311 = 0.08155 \text{ g.}$$

Utilizando masas molares atómicas de 12.01, 1.008 y 16.00 g mol^{-1} para el carbono, el hidrógeno y el oxígeno, respectivamente,

$$m(\text{C}) = m(\text{CO}_2) \frac{12.01}{44.01} = 0.0222544 \text{ g,}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{H}_2\text{O}) \frac{2(1.008)}{18.016} = 0.00375650 \text{ g.}$$

Como el compuesto contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno, la masa de oxígeno se obtiene por diferencia:

$$m(\text{O}) = 0.04079 - 0.0222544 - 0.00375650 = 0.0147791 \text{ g.}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}w(\text{C}) &= \frac{0.0222544}{0.04079} \times 100\% = 54.56\%, \\w(\text{H}) &= \frac{0.00375650}{0.04079} \times 100\% = 9.21\%, \\w(\text{O}) &= \frac{0.0147791}{0.04079} \times 100\% = 36.23\%.\end{aligned}$$

2.2 — Fórmula empírica

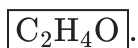
Las cantidades de sustancia de los átomos presentes en la muestra son

$$\begin{aligned}n(\text{C}) &= \frac{0.0222544}{12.01} = 1.85299 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\n(\text{H}) &= \frac{0.00375650}{1.008} = 3.72669 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\n(\text{O}) &= \frac{0.0147791}{16.00} = 9.23695 \times 10^{-4} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Al dividir por la menor cantidad se obtiene

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2.006 : 4.035 : 1 \approx 2 : 4 : 1.$$

Así, la fórmula empírica es



2.3 — Masa molar y fórmula molecular

Tratando el vapor como un gas ideal,

$$pV = nRT, \quad M = \frac{mRT}{pV}.$$

Con $R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$M = \frac{(1.0045 \text{ g})(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(350 \text{ K})}{(35.0 \text{ kPa})(0.95 \text{ dm}^3)} = 87.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

El volumen tiene dos cifras significativas, por lo que el resultado se expresa como

$$\boxed{M \approx 88 \text{ g mol}^{-1}}.$$

La masa molar correspondiente a la fórmula empírica es

$$M_{\text{emp}} = 2(12.01) + 4(1.008) + 16.00 = 44.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

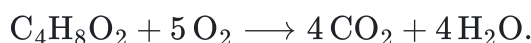
Por consiguiente,

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} = \frac{87.91}{44.052} \approx 2,$$

y la fórmula molecular es



La ecuación ajustada de su combustión completa con oxígeno $\text{O}=\text{O}$ es



2.4 — Diez estructuras posibles

El grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

Al excluir los anillos y los enlaces múltiples carbono-carbono, se requiere un grupo carbonilo. El segundo oxígeno puede formar parte de un grupo carboxilo, éster, hidroxilo o éter.

Las diez estructuras de la tabla de Respuestas comprenden dos ácidos carboxílicos, cuatro ésteres, dos hidroxialdehídos y dos hidroxicetonas. Cada una tiene exactamente cuatro átomos de carbono, ocho átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno, sin anillos ni enlaces peróxido.

Para los dibujos solicitados, las fórmulas condensadas especifican la conectividad: todos los enlaces son simples, excepto el doble enlace del carbonilo indicado. El grupo aldehído terminal —CHO contiene un carbono carbonílico unido a un hidrógeno. En los hidroxialdehídos, la numeración comienza en este carbono del aldehído; en las hidroxicetonas, el carbonilo se encuentra en el carbono 2. Los estereoisómeros no se cuentan por separado.

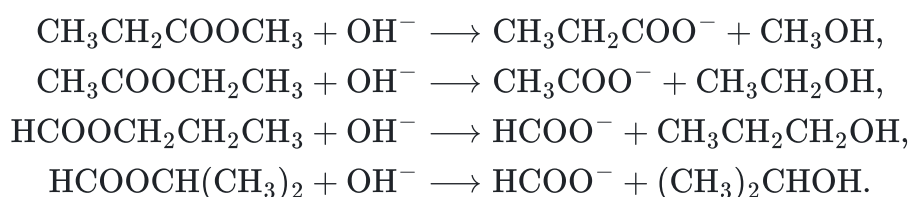
2.5 — Estructuras compatibles con la hidrólisis alcalina

Al calentar un éster con hidróxido de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, se producen un alcohol y un carboxilato de sodio. El alcohol neutro puede separarse de la mezcla de reacción por destilación. El carboxilato permanece en disolución hasta que la acidificación libera el ácido carboxílico correspondiente.

Para un éster con cuatro átomos de carbono, la distribución entre las porciones procedentes del ácido y del alcohol puede ser $3 + 1$, $2 + 2$ o $1 + 3$. La porción procedente del alcohol de tres carbonos tiene dos conectividades posibles. Esto da lugar a cuatro ésteres candidatos:

Posible compuesto C	Alcohol obtenido	Ácido obtenido tras la acidificación
Propanoato de metilo $\text{CCC}(=\text{O})\text{OC}$	Metanol CO	Ácido propanoico $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$
Etanoato de etilo $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	Etanol CCO	Ácido etanoico $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$
Metanoato de propilo $\text{CCCOC}=\text{O}$	Propan-1-ol CCCO	Ácido metanoico $\text{O}=\text{CO}$
Metanoato de propan-2-ilo $\text{CC}(\text{C})\text{OC}=\text{O}$	Propan-2-ol $\text{CC}(\text{O})\text{C}$	Ácido metanoico $\text{O}=\text{CO}$

Las ecuaciones ajustadas de hidrólisis, escritas en forma iónica, son



Aquí, los iones son hidróxido $[\text{OH}^-]$, propanoato $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, etanoato $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ y metanoato $[\text{O}^-]\text{C}=\text{O}$.

2.6 — Identificación de la sustancia original

Los tres ácidos candidatos son monocarboxílicos y consumen un mol de hidróxido por mol de ácido. Así,

$$\begin{aligned}n_{\text{acid}} &= n_{\text{NaOH}} \\ &= (0.1000 \text{ mol dm}^{-3})(16.75 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Por tanto, la masa molar experimental del ácido es

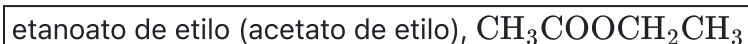
$$M_{\text{acid}} = \frac{0.1005 \text{ g}}{1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{60.00 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Esto identifica al **ácido etanoico (ácido acético)** $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, cuya fórmula es CH_3COOH y cuya masa molar calculada a partir de la fórmula es aproximadamente 60.05 g mol^{-1} .

Su reacción de valoración es

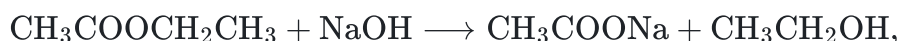


La porción de etanoato contiene dos átomos de carbono, lo que deja dos de los cuatro átomos de carbono originales para la porción procedente del alcohol. Por tanto, ese alcohol es etanol CCO , y el éster original es



con SMILES $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$.

Su hidrólisis alcalina es



donde el etanoato de sodio tiene el SMILES $[\text{Na}^+].\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. El etanol es el primer producto destilado.

La acidificación protona el etanoato; utilizando el ion hidronio $[\text{OH}_3^+]$ para representar la disolución acidificante,



El ácido etanoico resultante es el segundo producto aislado.

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

Problema 3: Análisis de disoluciones de metanol y formaldehído con dicromato y yodo

En una fábrica química en la que se produce formaldehído por oxidación del metanol, se deben analizar disoluciones acuosas que contienen metanol y formaldehído. Para comprobar el método, primero se realizan experimentos con cantidades conocidas tanto de metanol como de formaldehído. Se utilizan las siguientes disoluciones acuosas:

Metanol, 5.00 g dm^{-3}

Formaldehído, 5.00 g dm^{-3}

Dicromato de potasio, $3.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Sulfato de amonio y hierro(II), $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$

Yodo, $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$

Tiosulfato de sodio, $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$.

I. Se mezclan 10.00 cm^3 de disolución de metanol y 100.00 cm^3 de disolución de dicromato de potasio, se añaden aproximadamente 100 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado y se deja reposar la disolución durante unos 30 minutos. A continuación, se valoran los iones dicromato en exceso

con iones hierro(II), utilizando ácido difenilaminosulfónico como indicador redox (cambio de color de rojo violáceo a verde pálido). El volumen de disolución de hierro(II) consumido es de 43.5 cm^3 .

II. Se mezclan 10.00 cm^3 de disolución de formaldehído y 50.00 cm^3 de disolución de yodo. Se añade disolución de hidróxido de sodio hasta que el medio sea alcalino y se deja reposar la mezcla durante unos 10 minutos. Después se añade ácido clorhídrico hasta que el medio sea neutro y se determina el exceso de yodo mediante valoración con tiosulfato, utilizando almidón como indicador. El volumen de disolución de tiosulfato necesario es de 33.3 cm^3 .

3.1 Utilizando los datos de los análisis I y II, calcule las cantidades que reaccionan y las relaciones molares metanol/iones dicromato y formaldehído/yodo.

3.2 Escriba las ecuaciones ajustadas de todas las reacciones descritas en los experimentos I y II.

III. Se comprueba que el yodo no reacciona con el metanol. De una disolución que contiene tanto metanol como formaldehído, se toman dos muestras de 10.00 cm^3 .

Una muestra se mezcla con 100.00 cm^3 de disolución de dicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado, como en I. Los iones dicromato en exceso consumen 4.8 cm^3 de disolución de hierro(II).

La otra muestra se mezcla con 50.00 cm^3 de disolución de yodo y se trata como en II. El exceso de yodo consume 16.50 cm^3 de disolución de tiosulfato.

3.3 Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones y calcule los contenidos de metanol y formaldehído en la disolución. Expresé su respuesta en g dm^{-3} .

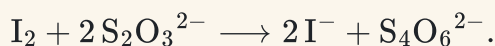
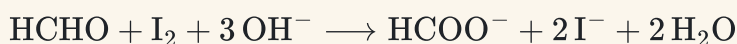
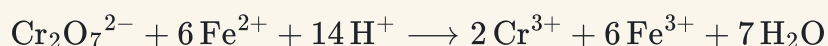
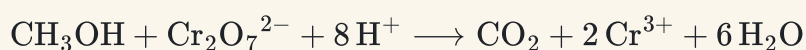
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1:** Las cantidades que reaccionan son:

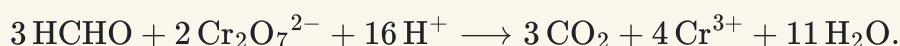
Experimento	Analito	Oxidante consumido	Relación molar analito/oxidante
I	Metanol: 1.56 mmol	Dicromato: 1.550 mmol	$1.008 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$
II	Formaldehído: 1.67 mmol	Yodo: 1.670 mmol	$0.998 : 1 \approx \boxed{1 : 1}$

- 3.2:** Las principales ecuaciones iónicas netas son



La neutralización es $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Las transformaciones del yodo en medio alcalino se detallan en la solución.

- **3.3:** El formaldehído también experimenta una oxidación completa por el dicromato en medio ácido:



Las demás reacciones analíticas son las de **3.2**. Las concentraciones son

$$\text{Metanol: } 1.94 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\text{Formaldehído: } 10.1 \text{ g dm}^{-3}.$$

Utilizando la masa molar redondeada de 30.0 g mol^{-1} , el cálculo del formaldehído da 10.05 g dm^{-3} antes de redondear a tres cifras significativas.

Solución

3.1 — Cantidades que reaccionan y relaciones molares

Se utilizan las masas molares redondeadas

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{HCHO}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Se conservan cifras de guarda en los cálculos intermedios.

En la valoración por retroceso del dicromato, cada ion dicromato acepta seis electrones, mientras que cada ion hierro(II) cede uno. Por tanto,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restante}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6}.$$

En la valoración por retroceso del yodo, una molécula de yodo reacciona con dos iones tiosulfato:

$$n(\text{I}_2)_{\text{restante}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

Experimento I.

La masa y la cantidad de metanol en la muestra son

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{OH}) &= (5.00 \text{ g dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 0.0500 \text{ g}, \\ n(\text{CH}_3\text{OH}) &= \frac{0.0500}{32.0} = 1.5625 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

La cantidad inicial de dicromato es

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = (0.10000)(3.000 \times 10^{-2}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La valoración por retroceso consume

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.0435)(0.2000) = 8.70 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restante}} = \frac{8.70 \times 10^{-3}}{6} = 1.450 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

y la cantidad consumida por el metanol es

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{reaccionado}} = (3.000 - 1.450) \times 10^{-3} = \boxed{1.550 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

Por tanto,

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{reaccionado}}} = \frac{1.5625}{1.550} = 1.008,$$

lo que permite identificar la relación estequiométrica sencilla

$$\boxed{\text{CH}_3\text{OH} : \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1 : 1}.$$

Experimento II.

La cantidad de formaldehído es

$$n(\text{HCHO}) = \frac{(5.00)(0.01000)}{30.0} = 1.6667 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Inicialmente,

$$n(\text{I}_2)_0 = (0.05000)(0.1000) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Interpretando el volumen de valoración impreso como 33.3 cm³,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.0333)(0.2000) = 6.660 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Por tanto, la cantidad de yodo restante es

$$n(\text{I}_2)_{\text{restante}} = \frac{6.660 \times 10^{-3}}{2} = 3.330 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Así,

$$n(\text{I}_2)_{\text{reaccionado}} = (5.000 - 3.330) \times 10^{-3} = \boxed{1.670 \times 10^{-3} \text{ mol}},$$

y

$$\frac{n(\text{HCHO})}{n(\text{I}_2)_{\text{reaccionado}}} = \frac{1.6667}{1.670} = 0.998.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{\text{HCHO} : \text{I}_2 = 1 : 1}.$$

Las relaciones medidas son próximas a relaciones de números enteros sencillos; a continuación se utilizan las estequiometrías exactas de las ecuaciones ajustadas.

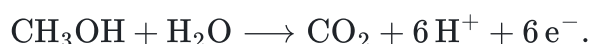
3.2 — Identificación de los productos y reacciones ajustadas

Experimento I: oxidación del metanol.

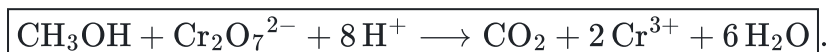
En disolución ácida, la semirreacción de reducción del dicromato es



La relación metanol/dicromato de 1 : 1 observada significa, por tanto, que una molécula de metanol pierde seis electrones. Su carbono tiene inicialmente un estado de oxidación de -2 , por lo que su estado de oxidación final es $+4$. En estas condiciones ácidas, el producto es dióxido de carbono:



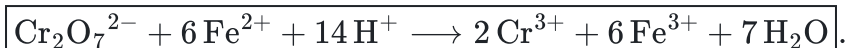
Al sumar las semirreacciones se obtiene



En la valoración por retroceso, el hierro(II) se oxida según

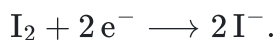


Al combinar seis veces esta semirreacción con la reducción del dicromato se obtiene



Experimento II: oxidación del formaldehído.

Una molécula de yodo acepta dos electrones:

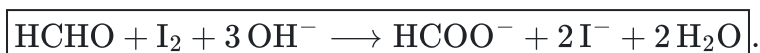


La relación formaldehído/yodo de 1 : 1 corresponde, por tanto, a una oxidación del formaldehído con pérdida de dos electrones. Su carbono pasa del estado de oxidación 0 al +2: el grupo aldehído se convierte en un grupo carboxilato, dando formiato en la disolución alcalina.

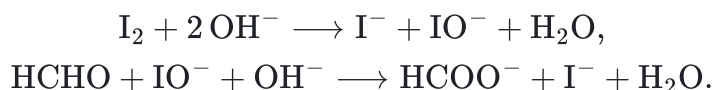
La semirreacción de oxidación es



Al combinar las semirreacciones se obtiene



El papel del yodo en medio alcalino también puede representarse mediante la formación de hipoyodito seguida de la oxidación del formaldehído:



La suma de estas dos ecuaciones da la misma ecuación neta de oxidación.

La adición de ácido neutraliza el exceso de hidróxido,



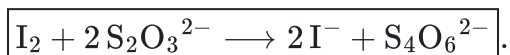
y convierte de nuevo en yodo el hipoyodito residual en presencia de yoduro:



Finalmente, el tiosulfato se oxida a tetratiónato:

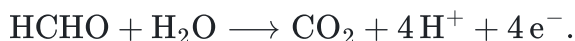


Al combinar esta semirreacción con la reducción del yodo se obtiene la ecuación de la valoración

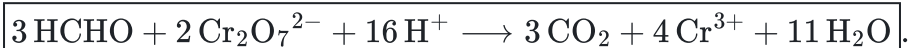


3.3 — Análisis de la mezcla

En las condiciones fuertemente oxidantes del experimento I, el formaldehído también se oxida completamente a dióxido de carbono. Su carbono pasa del estado de oxidación 0 al +4, liberando cuatro electrones:



Al combinar tres veces esta semirreacción con dos semirreacciones de reducción del dicromato se obtiene



Así, cada mol de metanol consume un mol de dicromato, mientras que cada mol de formaldehído consume $2/3$ de mol de dicromato. La reacción del yodo y ambas reacciones de valoración por retroceso siguen siendo las indicadas en **3.2**.

Primero se determina el formaldehído de forma independiente, ya que el yodo no reacciona con el metanol. La cantidad de yodo restante tras el tratamiento de la segunda muestra es

$$n(\text{I}_2)_{\text{restante}} = \frac{(0.01650)(0.2000)}{2} = 1.650 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Por tanto, la cantidad de formaldehído en una muestra de 10.00 cm^3 es

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{I}_2)_{\text{reaccionado}} = (5.000 - 1.650) \times 10^{-3} = \boxed{3.350 \times 10^{-3} \text{ mol.}}$$

Para la primera muestra, la cantidad de dicromato restante es

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restante}} = \frac{(0.0048)(0.2000)}{6} = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Por consiguiente, la cantidad total de dicromato consumido es

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{reaccionado}} = 3.000 \times 10^{-3} - 1.60 \times 10^{-4} = 2.840 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Sea x la cantidad de metanol en cualquiera de las muestras originales de 10.00 cm^3 . El balance de dicromato es

$$x + \frac{2}{3}n(\text{HCHO}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{reaccionado}} \quad .$$

Así,

$$x = 2.840 \times 10^{-3} - \frac{2}{3}(3.350 \times 10^{-3}) = \boxed{6.0667 \times 10^{-4} \text{ mol.}}$$

Las concentraciones másicas solicitadas se refieren al volumen original de la muestra, 0.01000 dm^3 :

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{(6.0667 \times 10^{-4})(32.0)}{0.01000} = 1.9413 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{1.94 \text{ g dm}^{-3}},$$

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(3.350 \times 10^{-3})(30.0)}{0.01000} = 10.05 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{10.1 \text{ g dm}^{-3}}.$$

Nombres y SMILES de las especies utilizadas

Especie	SMILES
Metanol, CH_3OH	<chem>CO</chem>
Formaldehído (metanal), HCHO	<chem>C=O</chem>
Dióxido de carbono, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Ion formiato (metanoato), HCOO^-	<chem>[H]C(=O)[O-]</chem>
Ion dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Ion cromo(III), Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
Ion hierro(II), Fe^{2+}	<chem>[Fe+2]</chem>
Ion hierro(III), Fe^{3+}	<chem>[Fe+3]</chem>
Yodo, I_2	<chem>II</chem>
Ion yoduro, I^-	<chem>[I-]</chem>
Ion hipoyodito, IO^-	<chem>[O-]I</chem>
Ion tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Ion tetratiónato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Especie	SMILES
Ion hidrógeno, H^+	[H+]
Ion hidróxido, OH^-	[OH-]
Agua, H_2O	O

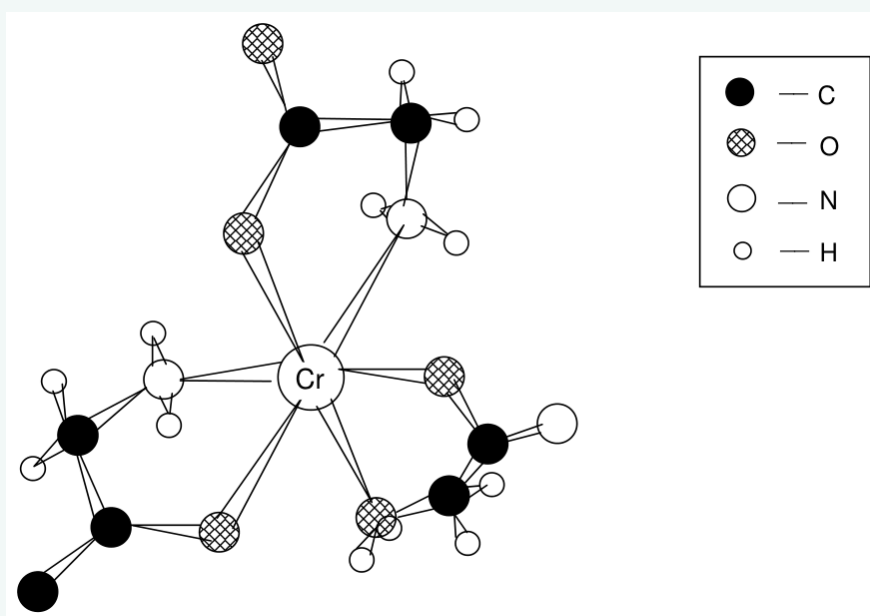
Estos SMILES especifican la conectividad y las cargas formales; la solvatación acuosa está implícita. El dicromato consta de dos unidades cromo–oxígeno aproximadamente tetraédricas que comparten un oxígeno, una geometría que su SMILES no codifica explícitamente. Las transferencias de electrones se expresan mediante las semirreacciones anteriores.

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 4: Compuestos de coordinación de cromo(III): isómeros del complejo de glicinato y un hidrato de cloruro de cromo

Un átomo o ion de un metal de transición puede estar unido directamente a varios átomos o moléculas que lo rodean (ligandos), formando una disposición característica. Esta es la característica estructural esencial de una importante clase de los llamados compuestos de coordinación o complejos. Si dos o más átomos de un mismo ligando forman enlaces con el mismo átomo central, se dice que el ligando forma un quelato (del griego chele = pinza de cangrejo).

El ion glicinato, $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COO}^-$, es un ligando quelante bidentado que puede formar, por ejemplo, complejos de tris(glicinato)cromo(III). La figura muestra una posible estructura de uno de estos complejos. El oxígeno y el nitrógeno se ven obligados a coordinarse en posiciones octaédricas adyacentes, ya que la cadena N--C--C--O es demasiado corta para «abrazar» al ion cromo.



4.1 ¿Cuántos isómeros configuracionales diferentes del complejo son posibles, sin contar los isómeros ópticos?

4.2 ¿Cuáles de estos isómeros pueden resolverse, a su vez, en isómeros ópticos?

Se analizó otro compuesto de coordinación de cromo y se determinó que tenía la siguiente composición en masa: 19.5 % de Cr, 40.0 % de Cl, 4.5 % de H y 36.0 % de O. Se disolvió una muestra de 0.533 g del compuesto en 100 cm³ de agua y se añadieron 10 cm³ de ácido nítrico (2 mol dm⁻³). A continuación, se añadió un exceso de disolución de nitrato de plata y el precipitado formado se filtró, se lavó, se secó y se pesó. Su masa resultó ser de 0.287 g.

Cuando se calentó suavemente una muestra de 1.06 g a 100 °C en una corriente de aire seco, se desprendieron 0.144 de agua.

Se determinó que el punto de congelación de una disolución preparada con 1.33 g del compuesto y 100 cm³ de agua era de -0.18 °C. (La constante crioscópica del agua es 1.82 K kg mol⁻¹).

Utilice toda la información experimental para resolver los siguientes problemas:

4.3 Deduzca la fórmula empírica del compuesto.

4.4 Deduzca una fórmula del compuesto que muestre los ligandos del ion cromo. Indique las relaciones molares que respaldan su resultado.

4.5 Dibuje esquemáticamente todas las disposiciones espaciales posibles de los ligandos alrededor del ion cromo.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** Dos isómeros geométricos: **fac** y **mer** del tris(glicinato)cromo(III).
- **4.2:** Ambos presentan un par de enantiómeros, designados convencionalmente como Δ y Λ . Por tanto, hay **cuatro estereoisómeros configuracionales** en total.
- **4.3:** $\text{CrCl}_3\text{H}_{12}\text{O}_6$, que se escribe convencionalmente como $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cloruro de cromo(III) hexahidrato.
- **4.4:** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **cloruro de tetraaquadichloridocromo(III) dihidrato**. Por cada cromo hay dos iones cloruro coordinados, cuatro moléculas de agua coordinadas, un contraión cloruro y dos moléculas de agua de cristalización.
- **4.5:** Disposiciones **cis** y **trans** de $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; ambas son aquirales.

A continuación se presentan los nombres, los SMILES estructurales y las descripciones precisas de las disposiciones.

Solución

Las estructuras de coordinación que se presentan a continuación utilizan **SMILES extendidos**, con flechas de enlace dativo dirigidas hacia el metal y etiquetas @OH que especifican la estereoquímica octaédrica. Estos especifican la conectividad y la configuración, pero no fijan las conformaciones de los anillos quelato ni el empaquetamiento cristalino.

4.1 — Isómeros geométricos del complejo de glicinato

El glicinato, o 2-aminoacetato, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, tiene el SMILES NCC(=O)[O-]. Cada ligando se une al ion cromo(III), Cr^{3+} , de SMILES [Cr+3], a través de su nitrógeno y de uno de los oxígenos del carboxilato en posiciones octaédricas adyacentes.

Los tres átomos donadores de nitrógeno solo pueden adoptar dos tipos distintos de disposición:

Isómero	Disposición de los átomos donadores de nitrógeno	Pares de átomos donadores en trans
fac-tris(glicinato)cromo(III)	Los tres ocupan una misma cara triangular; todos los pares de nitrógenos están en cis.	Tres pares nitrógeno–oxígeno
mer-tris(glicinato)cromo(III)	Dos están en posiciones opuestas; los tres se encuentran en un plano que pasa por el cromo.	Un par nitrógeno–nitrógeno, uno oxígeno–oxígeno y uno nitrógeno–oxígeno

Tres átomos donadores de nitrógeno pueden contener cero o un par en trans. Al tener en cuenta las conexiones dentro de cada quelato, no se obtiene ninguna clase geométrica adicional si las imágenes especulares se cuentan conjuntamente.

Por tanto, la respuesta es **dos**.

4.2 — Isomería óptica

En ambos isómeros geométricos, los tres anillos quelato forman una disposición quiral alrededor del cromo. La reflexión invierte el sentido de esta disposición, y ninguna rotación superpone las estructuras resultantes conservando las tres conexiones quelantes nitrógeno–oxígeno.

Por tanto, **tanto la forma fac como la mer existen como pares de enantiómeros Δ/Λ** . Las posiciones de los átomos donadores en la forma mer no deben utilizarse por sí solas para determinar la quiralidad: también importa qué nitrógeno está conectado a qué oxígeno.

Los siguientes SMILES representan ambos miembros de cada par; «primero» e «imagen especular» no asignan una etiqueta absoluta Δ/Λ .

Configuración del tris(glicinato)cromo(III)	SMILES estereoquímico extendido
fac, primer enantiómero	<chem>[Cr@OH15+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
fac, imagen especular	<chem>[Cr@OH5+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
mer, primer enantiómero	<chem>[Cr@OH8+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
mer, imagen especular	<chem>[Cr@OH10+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>

Por tanto, hay $2 \times 2 = \boxed{4}$ estereoisómeros configuracionales, sin contar las diferencias de conformación de los anillos.

4.3 — Fórmula empírica

Utilizamos las masas molares atómicas redondeadas 52.0, 35.5, 1.0, 16.0, 108.0 g mol⁻¹ para Cr, Cl, H, O y Ag, respectivamente.

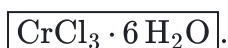
Para una muestra de 100 g:

Elemento	Cantidad de sustancia / mol	Relación respecto al cromo
Cr	$19.5/52.0 = 0.375$	1
Cl	$40.0/35.5 = 1.127$	3.00
H	$4.5/1.0 = 4.5$	12
O	$36.0/16.0 = 2.25$	6.00

Así pues, la fórmula empírica es



El hidrógeno y el oxígeno corresponden a seis moléculas de agua, H₂O, de SMILES o, por cada cromo:

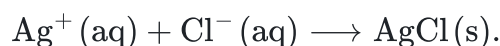


Esta composición por sí sola no permite distinguir el agua coordinada del agua de cristalización. La masa molar correspondiente a esta fórmula es

$$M = 52.0 + 3(35.5) + 6(18.0) = \boxed{266.5 \text{ g mol}^{-1}}.$$

4.4 — Fórmula de coordinación

Precipitación del cloruro. El precipitado es cloruro de plata(I), AgCl, cuyo SMILES de unidad fórmula iónica es [Ag⁺] · [Cl⁻]. Los iones plata(I), [Ag⁺], precipitan los iones cloruro libres, [Cl⁻]:



La cantidad de sustancia precipitada es

$$n(\text{AgCl}) = \frac{0.287 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La muestra contiene

$$n(\text{unidades fórmula}) = \frac{0.533 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$\frac{n(\text{cloruro precipitable})}{n(\text{Cr})} = 1.00.$$

En las condiciones de precipitación previstas, esta medida corresponde al cloruro situado fuera de la esfera de coordinación. Por tanto, **uno de los tres cloruros es un contraión y dos están coordinados.**

Agua perdida al calentar. Interpretando el valor impreso «0.144» como 0.144 g,

$$n(\text{agua perdida}) = \frac{0.144 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

mientras que

$$n(\text{unidades fórmula}) = \frac{1.06 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 3.98 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto,

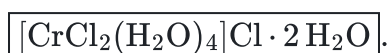
$$\frac{n(\text{agua perdida})}{n(\text{Cr})} = 2.01 \simeq 2.$$

El calentamiento suave elimina, por tanto, **dos moléculas de agua de cristalización** por cada cromo. De las seis moléculas de agua totales, **cuatro permanecen como ligandos aqua**.

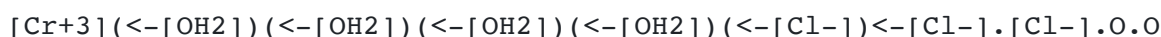
La esfera de coordinación octaédrica resultante contiene cuatro ligandos aqua y dos ligandos clorido. Su carga es

$$+3 + 2(-1) + 4(0) = +1.$$

El compuesto es, por tanto, **cloruro de tetraaquadichloridocromo(III) dihidrato**:



Su SMILES extendido, sin especificar la geometría cis/trans, es:



La pérdida correspondiente de agua de la red cristalina es



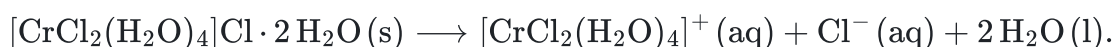
Confirmación mediante el punto de congelación. Tomando 100 cm^3 de agua como 0.100 kg , la molalidad analítica es

$$m = \frac{1.33/266.5 \text{ mol}}{0.100 \text{ kg}} = 4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}.$$

Utilizando $\Delta T_f = iK_fm$,

$$i = \frac{0.18 \text{ K}}{(1.82 \text{ K kg mol}^{-1})(4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})} = 1.98 \simeq 2.$$

Así, cada unidad fórmula produce aproximadamente **dos partículas de soluto disueltas**, en concordancia con



Estas partículas son el **catión tetraaquadichloridocromo(III)** y el **contraión cloruro**. El agua de la red cristalina se incorpora al disolvente.

Las tres relaciones experimentales concuerdan:

$$\frac{n(\text{cloruro libre})}{n(\text{Cr})} = 1.00, \quad \frac{n(\text{agua de la red cristalina})}{n(\text{Cr})} = 2.01, \quad \frac{n(\text{partículas de soluto})}{n(\text{Cr})} = 1.98.$$

4.5 — Todas las disposiciones de los ligandos

En un complejo octaédrico con cuatro ligandos aqua idénticos y dos ligandos clorido idénticos, los ligandos clorido pueden estar en posiciones **adyacentes** u **opuestas**.

Para describir con precisión los esquemas solicitados, situamos el cromo en el origen y los seis átomos donadores a lo largo de $+x, -x, +y, -y, +z, -z$.

Catión	Disposición espacial precisa	SMILES estereoquímico extendido
cis-tetraaquadichloridocromo(III)	Ligandos clorido en $+y$ y $+z$, formando un ángulo de 90° . Los ligandos aqua ocupan $+x, -x, -y, -z$.	<chem>[Cr@OH25+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
trans-tetraaquadichloridocromo(III)	Ligandos clorido en $+z$ y $-z$, formando un ángulo de 180° . Los ligandos aqua ocupan $+x, -x, +y, -y$.	<chem>[Cr@OH27+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

Ambas disposiciones poseen simetría especular y son **quirales**. Los datos analíticos no permiten distinguir cuál de estos dos isómeros geométricos estaba presente.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Solubilidad del yodo en disoluciones de yoduro de potasio

El yodo es soluble hasta cierto punto en agua pura. Sin embargo, es más soluble en disoluciones que contienen iones yoduro. Al estudiar la solubilidad total del yodo en función de la concentración de yoduro, pueden determinarse las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:

Equation	Equilibrium constants
$I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$	k_1 (1)
$I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_2 (2)
$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$	k_3 (3)

5.1 Escriba las expresiones de equilibrio de (1) – (3).

Se equilibraron disoluciones de concentración conocida de yoduro de potasio $[I^-]_{\text{tot}}$ con yodo sólido. La posterior valoración con una disolución de tiosulfato de sodio permitió determinar la solubilidad total del yodo $[I_2]_{\text{tot}}$.

Los experimentos dieron los siguientes resultados:

$[I^-]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
$[I^-]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	5.85	10.53	15.11	19.96	24.82

5.2 Represente gráficamente $[I_2]_{\text{tot}}$ frente a $[I^-]_{\text{tot}}$.

5.3 Deduzca una expresión algebraica adecuada que relacione $[I_2]_{\text{tot}}$ y $[I^-]_{\text{tot}}$.

5.4 Utilice la gráfica para determinar los valores de las constantes de equilibrio k_1 , k_2 y k_3 .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1** Utilizando constantes de equilibrio expresadas en concentraciones,

$$k_1 = [\text{I}_2], \quad k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}, \quad k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}$$

y $k_2 = k_1 k_3$.

- **5.2** Los puntos se sitúan aproximadamente sobre una recta, con $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ en el eje horizontal y $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ en el eje vertical:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} \simeq 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} + 0.4737 [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- **5.3**

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- **5.4** A partir de la recta ajustada,

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad k_2 \approx 0.900, \quad k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Estas son determinaciones gráficas aproximadas.

Solución

Las especies moleculares e iónicas utilizadas a continuación son:

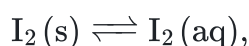
Especie	Fórmula	SMILES
Yodo	I_2	<chem>II</chem>
Ion yoduro	I^-	<chem>[I-]</chem>
Ion triyoduro	I_3^-	<chem>I[I-]I</chem>
Ion tiosulfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Ion tetrationato	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

El triyoduro es lineal. Su SMILES indica la conectividad formal; no representa el enlace de tres centros y cuatro electrones ni la distribución de la carga.

5.1 — Expresiones de equilibrio

Utilice la convención de concentraciones implícita en el problema, considerando ideales las disoluciones. La actividad del yodo sólido puro es la unidad, por lo que el sólido no aparece en las expresiones de equilibrio. Las concentraciones sin subíndice que aparecen a continuación corresponden a las especies acuosas libres.

Para la reacción (1),

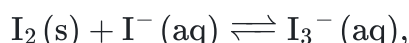


por tanto,

$$k_1 = [\text{I}_2].$$

Así, la concentración de yodo molecular libre permanece constante mientras la disolución está en equilibrio con yodo sólido.

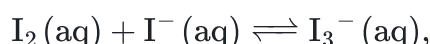
Para la reacción (2),



por tanto,

$$k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}.$$

Para la reacción (3),



por tanto,

$$k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}.$$

Al sumar las reacciones (1) y (3) se obtiene la reacción (2), por lo que sus constantes satisfacen

$$k_2 = k_1 k_3.$$

Con las concentraciones en mol dm^{-3} , estas constantes expresadas en concentraciones tienen unidades de mol dm^{-3} , carecen de unidades y tienen unidades de $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

5.2 — Descripción de la gráfica

Interprete la segunda fila de datos numéricos como $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$, de acuerdo con la descripción experimental.

Trace el eje horizontal para $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$, desde 0 hasta 50 mmol dm^{-3} , y el eje vertical para $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$, desde 0 hasta aproximadamente 26 mmol dm^{-3} . Represente los cinco puntos, con ambas coordenadas en mmol dm^{-3} :

$$(10.00, 5.85), \quad (20.00, 10.53), \quad (30.00, 15.11), \quad (40.00, 19.96), \quad (50.00, 24.82).$$

Trace la recta que mejor se ajuste al conjunto de puntos y prolonguella hasta el eje vertical.

Para realizar una comprobación numérica, sean x e y los valores numéricos de las concentraciones en mmol dm^{-3} . Entonces,

$$\bar{x} = 30.00, \quad \bar{y} = 15.254,$$

y la pendiente obtenida por mínimos cuadrados es

$$m = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{473.7}{1000} = 0.4737.$$

La ordenada en el origen es

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 15.254 - 0.4737(30.00) = 1.043.$$

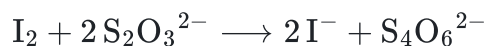
Por tanto, la recta corta el eje vertical en $1.043 \text{ mmol dm}^{-3}$ y pasa aproximadamente por $(50.00, 24.73)$.

5.3 — Relación entre las concentraciones totales

Cada ion triyoduro se forma a partir de una molécula de yodo y un ion yoduro. Por tanto, el balance analítico de yoduro es

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-].$$

La valoración del yodo mide equivalentes de yodo. Las reacciones ajustadas de valoración son



y



Un mol de yodo o de triyoduro consume dos moles de tiosulfato. En consecuencia, cada mol de triyoduro aporta un mol a la solubilidad total del yodo medida:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-].$$

A partir de la reacción (2),

$$[\text{I}_3^-] = k_2[\text{I}^-].$$

Al sustituir en el balance de yoduro se obtiene

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = (1 + k_2)[\text{I}^-],$$

por lo que

$$[\text{I}_3^-] = \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Dado que $[\text{I}_2] = k_1$,

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Utilizando $k_2 = k_1 k_3$, la expresión equivalente es

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Esto explica la recta observada: su ordenada en el origen es k_1 y su pendiente es $k_2/(1 + k_2)$.

5.4 — Determinación de las constantes de equilibrio

La ordenada en el origen da

$$k_1 = 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} = 1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

o, aproximadamente,

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

A partir de la pendiente,

$$m = \frac{k_2}{1 + k_2} \implies k_2 = \frac{m}{1 - m}.$$

Por tanto,

$$k_2 = \frac{0.4737}{1 - 0.4737} = \frac{0.4737}{0.5263} = 0.900057 \dots,$$

lo que da

$$k_2 \approx 0.900.$$

Finalmente,

$$k_3 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.900057 \dots}{1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}},$$

por lo que

$$k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Identificación de los compuestos orgánicos A-D a partir de datos analíticos

Un ácido orgánico sólido de color blanco, **A**, contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno. Para obtener un valor aproximado de la masa molar, se disolvieron 10.0 g del ácido en agua. Se añadió hielo triturado y, al agitar enérgicamente, la temperatura descendió hasta -2.5°C . El hielo se retiró rápidamente. La masa de la disolución era de 76.1 g y se determinó que su pH era de 1.4. En un manual se encontró que la constante crioscópica molal del agua era de $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$. A continuación se realizó una determinación más precisa de la masa molar del ácido. Se valoraron 0.120 g del ácido con una disolución de hidróxido de sodio de concentración $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. Se utilizó fenolftaleína como indicador y, al añadir 23.4 cm^3 de disolución de hidróxido, el indicador viró a rojo.

6.1 Indique la masa molar y la estructura del ácido **A**.

El líquido **B** se disuelve en agua hasta un 10 %. El pH de la disolución es aproximadamente 4. **B** no se oxida fácilmente, pero mediante la reacción del yodoformo y la posterior acidificación se oxida al ácido **A**. 0.10 g de **B** consumen 1.5 g de yodo.

Cuando **B** reacciona con sodio, se desprende hidrógeno y se forma un compuesto organometálico. La masa molar de **B** es aproximadamente 100 g mol^{-1} .

6.2 Escriba la ecuación química de la reacción del yodoformo y de la reacción con sodio. Para las moléculas orgánicas deben utilizarse fórmulas estructurales.

El compuesto **C** en disolución acuosa presenta una conductividad que difiere muy poco de la del agua pura. La hidrólisis alcalina de **C** produce amoníaco. Se trataron 0.120 g de **C** con una disolución diluida y caliente de hidróxido de sodio, y el gas formado se hizo pasar a través de 50.0 cm^3 de ácido clorhídrico de concentración $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. El exceso de ácido se valoró con 10.0 cm^3 de disolución de hidróxido de sodio de concentración $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$.

La hidrólisis ácida de **C** produce dióxido de carbono. A partir del descenso crioscópico, se estima que la masa molar de **C** está comprendida entre 40 g mol^{-1} y 70 g mol^{-1} .

6.3 Indique la estructura de **C**. Escriba las ecuaciones de reacción tanto de la hidrólisis alcalina como de la ácida.

Si se hace reaccionar **C** con el éster etílico del ácido **A** en presencia de un catalizador alcalino fuerte, se forman etanol y el compuesto **D**. La composición de **D** es 37.5 % de C, 3.1 % de H y 21.9 % de N, y el resto es oxígeno. El compuesto es un ácido.

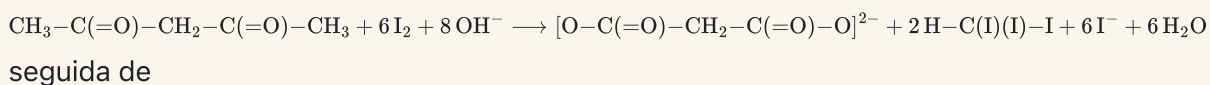
6.4 Indique la estructura de **D**. ¿Cuál es el átomo de hidrógeno «ácido»? Márquelo con * en la estructura.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

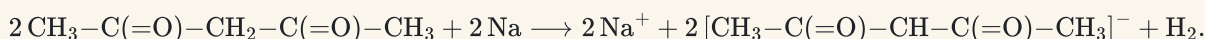
Respuestas

- **6.1: A es el ácido malónico (ácido propanodioico)**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, con estructura $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$. La valoración da $M = 103 \text{ g mol}^{-1}$; su masa molar calculada a partir de la fórmula es aproximadamente 104 g mol^{-1} .

- **6.2: B es la acetilacetona (pentano-2,4-diona)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. Sus reacciones ajustadas, escritas en forma iónica, son:

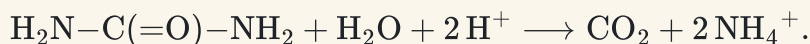


Con sodio:

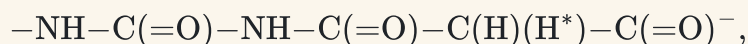


En la última ecuación, el anión orgánico se representa mediante su forma resonante con la carga aniónica en el carbono central.

- **6.3: C es la urea**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$, $M = 60.0 \text{ g mol}^{-1}$:



- **6.4: D es el ácido barbitúrico (malonilurea)**, $\text{O}=\text{C1CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N1}$, de fórmula $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$. Marque con un asterisco cualquiera de los hidrógenos del **carbono metilénico C5**, situado entre dos grupos carbonilo. Una descripción precisa del anillo es



con el último carbono carbonílico unido al primer nitrógeno para cerrar el anillo. Los dos hidrógenos metilénicos son equivalentes antes de la desprotonación.

Solución

6.1 — Identificación y masa molar de A

La masa de agua que queda en la disolución es

$$m_{\text{water}} = 76.1 - 10.0 = 66.1 \text{ g} = 0.0661 \text{ kg}.$$

En primer lugar, se desprecia la disociación del ácido en la determinación crioscópica, que se indica expresamente que es aproximada:

$$\Delta T_f = K_f b.$$

Así,

$$b = \frac{2.5}{1.86} = 1.34 \text{ mol kg}^{-1},$$

y la cantidad de sustancia aparente del ácido es

$$n_{\text{app}} = (1.34 \text{ mol kg}^{-1})(0.0661 \text{ kg}) = 0.0888 \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$M_{\text{app}} = \frac{10.0 \text{ g}}{0.0888 \text{ mol}} = 112.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 1.1 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}.$$

El pH corresponde, aproximadamente, a

$$[\text{H}^+] \approx 10^{-1.4} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La concentración del ácido es del orden de 1 mol dm^{-3} , por lo que la disociación aporta solo una fracción pequeña de las partículas disueltas. Despreciarla es adecuado para estimar el número de protones valorables, aunque no puede calcularse una corrección exacta con la información proporcionada.

La cantidad de hidróxido consumida en la valoración es

$$n(\text{OH}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(23.4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Si cada molécula de ácido consume z iones hidróxido, su masa molar es

$$M = z \frac{0.120}{2.34 \times 10^{-3}} = z(51.3) \text{ g mol}^{-1}.$$

La comparación con la estimación crioscópica da

$$z \approx \frac{112.6}{51.3} \approx 2.2.$$

Por tanto, el entero adecuado es **dos**: A es dibásico.

En consecuencia, la masa molar experimental más precisa es

$$M(A) = \frac{2(0.120)}{2.34 \times 10^{-3}} = 102.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 103 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto permite identificar el **ácido malónico**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Su fórmula, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, da aproximadamente 104 g mol^{-1} . Su identificación también queda confirmada por las reacciones de B.

La neutralización es



El producto orgánico es el **dianión malonato**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

6.2 — Identificación y reacciones de B

Utilizando $M(\text{I}_2) \approx 254 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{I}_2) = \frac{1.5}{254} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La cantidad de sustancia aproximada de B es

$$n(B) \approx \frac{0.10}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto,

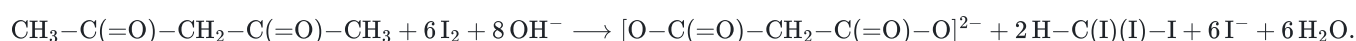
$$\frac{n(I_2)}{n(B)} \approx 5.9 \approx 6.$$

Un grupo metilcetona consume tres moléculas de yodo en la reacción del yodoformo. Por tanto, seis moléculas de yodo por molécula de B indican **dos grupos metilcetona**. La sustitución de ambos extremos de metilcetona por grupos carboxilo debe dar ácido malónico, de modo que B es



la **acetilacetona**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})$. Su fórmula $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ tiene una masa molar de aproximadamente 100 g mol^{-1} , tal como se requiere.

La doble reacción del yodoformo es



Los productos orgánicos son el malonato y el **yodoformo (triiodometano)**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$. La acidificación protona el malonato:

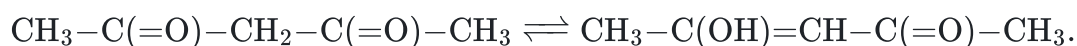


El consumo de yodo previsto es

$$m(\text{I}_2) = \frac{0.10}{100} \times 6 \times 254 = 1.52 \text{ g},$$

lo que concuerda con los 1.5 g indicados.

La estructura de dicetona explica la resistencia a la oxidación suave habitual. Su acidez y su reacción con sodio se deben a los hidrógenos situados entre sus dos grupos carbonilo y a la tautomería ceto-enólica:



El enol es la **4-hidroxipent-3-en-2-ona**, $\text{CC}(\text{O})=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$; no es necesario especificar la geometría de su doble enlace para estas reacciones.

El sodio sustituye un hidrógeno ácido por molécula:



La sal es el **acetilacetonato de sodio**, $[\text{Na}^+][\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3]^-$. Su **anión acetilacetonato**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})$, tiene la carga deslocalizada entre el carbono central y ambos átomos de oxígeno. La estructura mostrada y el SMILES representan una forma resonante, no esta deslocalización.

6.3 — Identificación e hidrólisis de C

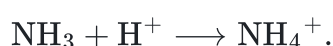
El ácido clorhídrico contiene inicialmente

$$n_0(\text{H}^+) = (50.0 \times 10^{-3})(0.100) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

El exceso de ácido contiene

$$n_{\text{excess}}(\text{H}^+) = (10.0 \times 10^{-3})(0.100) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

El amoníaco capta un protón por molécula:



Por tanto,

$$n(\text{NH}_3) = 5.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

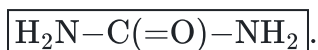
Si un mol de C produce r moles de amoníaco,

$$M(C) = \frac{0.120 r}{4.00 \times 10^{-3}} = 30.0r \text{ g mol}^{-1}.$$

El intervalo indicado, $40\text{--}70 \text{ g mol}^{-1}$, solo permite $r = 2$, lo que da

$$M(C) = 60.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Un compuesto neutro de esta masa que produce dos moléculas de amoníaco por hidrólisis alcalina y dióxido de carbono por hidrólisis ácida es la **urea**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$:

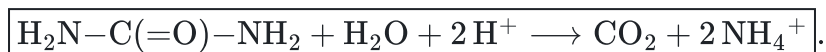


Su estructura molecular neutra es coherente con la conductividad muy baja.

En disolución alcalina, el producto que contiene carbono es el carbonato:



En disolución ácida, el producto que contiene nitrógeno permanece protonado en forma de amonio:



6.4 — Identificación de D y de su hidrógeno ácido

El porcentaje de oxígeno es

$$100.0 - 37.5 - 3.1 - 21.9 = 37.5\%.$$

Utilizando las masas atómicas redondeadas habituales, la proporción atómica es

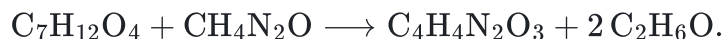
$$\frac{37.5}{12} : \frac{3.1}{1} : \frac{21.9}{14} : \frac{37.5}{16} \approx 4 : 4 : 2 : 3.$$

Así, la fórmula empírica es



El éster es el **malonato de dietilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$. Cada uno de sus dos grupos éster puede reaccionar con un grupo amino de la urea, eliminando una molécula de **etanol**, CCO . La unión de ambos extremos produce un anillo de seis miembros.

El balance formal de la condensación es



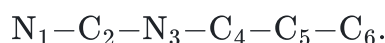
Por consiguiente, la fórmula molecular coincide con la fórmula empírica, y D es el **ácido barbitúrico**, $\text{O}=\text{C}_1\text{CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}_1$.

Su composición calculada es

$$\begin{aligned} M(D) &= 4(12) + 4(1) + 2(14) + 3(16) = 128 \text{ g mol}^{-1}, \\ \%C &= 37.5, \quad \%H = 3.125, \quad \%N = 21.875, \end{aligned}$$

en concordancia con los porcentajes dados.

Para dibujar la estructura, forme un anillo de seis miembros con los átomos sucesivos



Una un oxígeno carbonílico a C2, C4 y C6; un hidrógeno a cada nitrógeno; y dos hidrógenos a C5. Marque cualquiera de los hidrógenos de C5 con un asterisco:



La pérdida de este protón da el **anión barbiturato**, $\text{O}=\text{C}1[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$. Su carga negativa está estabilizada por resonancia por los grupos carbonilo situados a ambos lados de C5. Esto explica la acidez característica del hidrógeno metilénico.

Para completar la información, las especies inorgánicas utilizadas en las ecuaciones tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	SMILES
Agua, H_2O	O
Ion hidrógeno, H^+	[H+]
Ion hidróxido, OH^-	[OH-]
Yodo, I_2	I I
Ion yoduro, I^-	[I-]
Átomo de sodio, Na	[Na]
Ion sodio, Na^+	[Na+]
Hidrógeno, H_2	[H][H]
Amoníaco, NH_3	N
Ion amonio, NH_4^+	[NH4+]
Ion carbonato, CO_3^{2-}	[O-]C(=O)[O-]
Dióxido de carbono, CO_2	O=C=O

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 7: Solubilidad del oxalato de calcio y protólisis del oxalato

El oxalato de calcio, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, es una sal poco soluble de importancia analítica y fisiológica. El producto de solubilidad es 2.1×10^{-9} a 25 °C. Los iones oxalato pueden experimentar protólisis para formar iones hidrogenoxalato y ácido oxálico. Los valores de pK_a a 25 °C son 1.23 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y 4.28 (HC_2O_4^-). A 25 °C, el producto iónico del agua es 1.0×10^{-14} .

7.1 Escriba las expresiones de las condiciones de equilibrio que son de interés para el cálculo de la solubilidad del oxalato de calcio monohidratado.

7.2 Escriba las condiciones sobre las concentraciones necesarias para el cálculo de la solubilidad s (en mol dm^{-3}) del oxalato de calcio en un ácido fuerte de concentración C .

7.3 Calcule la solubilidad (en g dm^{-3}) del oxalato de calcio monohidratado en una célula vegetal cuyo sistema amortiguador regula el pH a 6.5.

7.4 Calcule la solubilidad (en g dm^{-3}) del oxalato de calcio monohidratado en ácido clorhídrico de concentración $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$. Indique la concentración de iones hidrógeno en la disolución.

7.5 Calcule las concentraciones de equilibrio de todas las demás especies en la disolución d).

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Definimos

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \quad y = [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \quad z = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Las concentraciones se expresan en mol dm^{-3} .

• **7.1**

$$[\text{Ca}^{2+}]x = K_{\text{sp}} = 2.1 \times 10^{-9},$$

$$\frac{hy}{z} = K_{a1} = 10^{-1.23}, \quad \frac{hx}{y} = K_{a2} = 10^{-4.28}, \quad h[\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}.$$

• **7.2** Para un ácido fuerte monoprotónico completamente disociado:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = x + y + z,$$

$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

De forma equivalente, el balance de protones es

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

• **7.3**

$$\boxed{6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}$$

de oxalato de calcio monohidratado.

• **7.4**

$$\boxed{9.6 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

• **7.5** Las demás concentraciones de los solutos en el equilibrio son:

Especie	Concentración / mol dm^{-3}
Ca^{2+}	6.6×10^{-4}
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3.2×10^{-6}
HC_2O_4^-	5.6×10^{-4}
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	8.9×10^{-5}
OH^-	1.1×10^{-12}
Cl^-	1.0×10^{-2}

Solución

Utilizamos el modelo de equilibrio basado en concentraciones que implican las constantes proporcionadas, tomando como unidad las actividades del sólido puro y del agua. El calcio disuelto se trata como iones calcio libres, y el oxalato disuelto se distribuye entre sus tres estados de protonación.

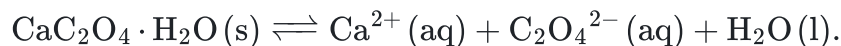
Las especies y sus representaciones estructurales son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Oxalato de calcio monohidratado	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)C(=O)[O-].O</chem>
Ion calcio	Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Ion oxalato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<chem>[O-]C(=O)C(=O)[O-]</chem>
Ion hidrogenoxalato	HC_2O_4^-	<chem>O=C(O)C(=O)[O-]</chem>
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
Ion hidrógeno (protón)	H^+	<chem>[H+]</chem>
Ion hidróxido	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Agua	H_2O	<chem>O</chem>
Cloruro de hidrógeno	HCl	<chem>Cl</chem>
Ion cloruro	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>

El SMILES del hidrato enumera sus componentes; no describe la red cristalina ni la geometría de coordinación del calcio. En las ecuaciones acuosas, H^+ denota protones hidratados, representados convencionalmente por el ion hidronio, H_3O^+ , [OH3+].

7.1 — Condiciones de equilibrio

La disolución del monohidrato es



Por consiguiente,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-9}.$$

Los dos equilibrios de disociación ácida son

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}), \\ K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1.23} = 5.8884 \times 10^{-2}, \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}), \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 10^{-4.28} = 5.2481 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Los sentidos inversos describen la protonación sucesiva del oxalato.

Finalmente, la ionización del agua da



7.2 — Condiciones sobre las concentraciones

Cada mol de sal disuelta aporta un mol de calcio y un mol de oxalato total. Así, en ausencia de otras fuentes de calcio u oxalato,

$$[\text{Ca}^{2+}] = s, \quad x + y + z = s.$$

Para un ácido fuerte monoprótico completamente disociado de concentración analítica C , el anión espectador aporta una concentración de carga negativa C . Por tanto, la electroneutralidad exige

$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

Al sustituir $s = x + y + z$, se obtiene el balance de protones equivalente:

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

Aquí, cada ion hidrogenoxalato contiene un protón captado por el oxalato, y cada molécula de ácido oxálico contiene dos.

Para obtener una expresión útil de la solubilidad, utilizamos los equilibrios ácidos:

$$y = \frac{h}{K_{a2}}x, \quad z = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}x.$$

Definimos

$$D(h) = 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}.$$

Entonces

$$s = xD(h).$$

Puesto que $sx = K_{\text{sp}}$,

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}D(h)}, \quad x = \frac{K_{\text{sp}}}{s}.$$

La protonación reduce la fracción de oxalato disuelto presente como $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, lo que permite que se disuelva más sólido mientras se mantiene el producto de solubilidad.

7.3 — Solubilidad a pH 6.5 mantenido por un amortiguador

El amortiguador fija

$$h = 10^{-6.5} = 3.1623 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$D(h) = 1 + \frac{3.1623 \times 10^{-7}}{5.2481 \times 10^{-5}} + \frac{(3.1623 \times 10^{-7})^2}{(5.8884 \times 10^{-2})(5.2481 \times 10^{-5})} = 1.0060256.$$

La solubilidad molar es

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(1.0060256)} = 4.5964 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Utilizando la masa molar del **monohidrato**,

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146.11 \text{ g mol}^{-1},$$

la solubilidad másica es

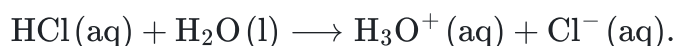
$$sM = (4.5964 \times 10^{-5})(146.11) = 6.7157 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}.$$

Así,

$$\boxed{\text{Solubilidad} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}.$$

7.4 — Solubilidad en ácido clorhídrico de $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$

El cloruro de hidrógeno se disocia completamente:



Por ello,

$$[\text{Cl}^-] = C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

La concentración de iones hidrógeno libres debe calcularse porque el oxalato capta parte de los protones añadidos. Al sustituir las expresiones de equilibrio en el balance de protones, se obtiene

$$h + \frac{K_{\text{sp}}}{s} \left(\frac{h}{K_{a2}} + \frac{2h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = C + \frac{K_w}{h},$$

donde

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}} \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}.$$

Al resolver esta única ecuación para h , conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo, se obtiene

$$h = 9.258101 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$D(h) = 205.1455,$$

y, por tanto,

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(205.1455)} = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La solubilidad másica es

$$sM = (6.563578 \times 10^{-4})(146.11) = 0.0959004 \text{ g dm}^{-3}.$$

Con el número adecuado de cifras significativas,

$$\boxed{\text{Solubilidad} = 0.096 \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 0.0093 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

7.5 — Otras concentraciones de equilibrio en la disolución de ácido clorhídrico

Utilizando los valores sin redondear de 7.4,

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{s} = 3.199475 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{h[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} = 5.644177 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{h[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1}} = 8.874063 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.080135 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

y

$$[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Estos valores dan las concentraciones redondeadas indicadas en **Respuestas**. Como comprobaciones, el balance de oxalato es

$$x + y + z = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = s,$$

y el balance de protones es

$$h + y + 2z - [\text{OH}^-] = 0.0100000 \text{ mol dm}^{-3} = C.$$

El agua es el disolvente, con actividad unitaria en este modelo; bajo la hipótesis de disociación completa, no se incluye una concentración separada de cloruro de hidrógeno sin disociar.

La solución se comprobó con la solución oficial.