

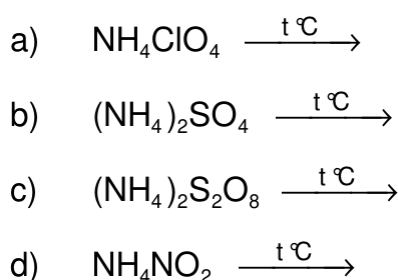
IChO 1983

Problemas teóricos y soluciones · Timișoara, Rumanía · 7 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1983/

Problema 1: Cuestiones breves A-J de química inorgánica y general

A) Describa la descomposición térmica de las siguientes sales de amonio mediante ecuaciones químicas:



B) Indique la respuesta correcta:

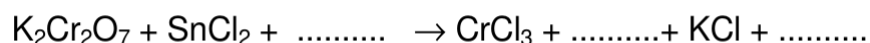
a) ¿Puede determinarse la masa molar midiendo la densidad de un compuesto gaseoso a una temperatura y una presión dadas?

1. Sí, en cualquier condición.
2. Sí, si el compuesto gaseoso no se disocia ni se asocia.
3. Sí, si el compuesto gaseoso no se disocia.
4. Sí, si el compuesto gaseoso no se asocia.

b) ¿Es una sustancia pura un líquido que hierve a temperatura constante (a una presión dada)?

1. Sí, si el líquido no es azeotrópico.
2. Sí, si el líquido es azeotrópico.

C) Complete y ajuste la siguiente ecuación: (en H_2O)



D) La solubilidad del Hg_2Cl_2 en agua es de 3.0×10^{-5} g/100 ml de disolución.

a) ¿Cuál es el producto de solubilidad?

b) ¿Cuál es la solubilidad (en mol dm^{-3}) de esta sustancia en una disolución de NaCl 0.01 M?

c) ¿Qué volumen de una disolución de NaCl 0.01 M disuelve la misma cantidad de cloruro mercurioso que la disuelta en un litro de agua pura?

$$A_r(\text{Hg}) = 200.61 \quad A_r(\text{Cl}) = 35.45$$

E) ¿Cuál de los siguientes grupos contiene compuestos sólidos a 10 °C?

a) H_2O , NH_3 , CH_4

b) F_2 , Cl_2 , Br_2

c) SO_3 , I_2 , NaCl

d) Si , S_8 , Hg

F) ¿Cuál de las siguientes sales forma una disolución acuosa ácida?

a) CH_3COONa

b) NH_4Cl

c) Na_2HPO_4

d) Na_2CO_3

e) NaHCO_3

G) Escriba las fórmulas electrónicas de los siguientes compuestos de modo que quede patente la naturaleza de los enlaces químicos:

a) NaClO_3 , b) HClO_3 , c) SiF_4 , d) NH_3 , e) CaF_2 , f) H_2O

H) El ácido perclórico sólido suele escribirse como $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Basándose en los datos experimentales que muestran cuatro enlaces iguales, proponga una estructura que explique el resultado experimental.

I) Los compuestos de los elementos del segundo período con hidrógeno son los siguientes: LiH , BeH_2 , B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF .

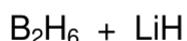
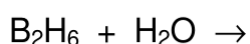
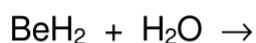
a) ¿Qué compuestos son sólidos a temperatura ambiente? Explique por qué.

b) ¿Cuáles de ellos son iónicos?

c) ¿Cuáles son poliméricos?

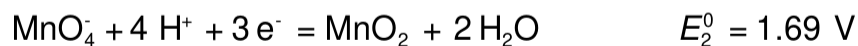
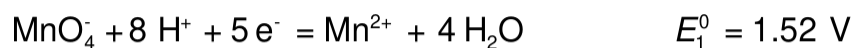
d) ¿Cuáles no reaccionan con el agua en condiciones normales?

e) Indique los productos de las siguientes reacciones.

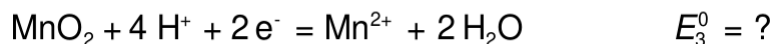


f) Suponiendo que NH_3 , H_2O y HF sean ácidos en determinadas condiciones, escriba sus correspondientes bases conjugadas y ordénelas por fuerza básica creciente.

J) Se dan los siguientes valores de E^0 para las semirreacciones:



Calcule E^0 para la siguiente reacción:

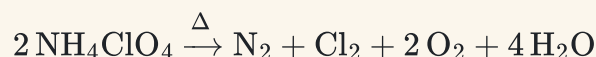


Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres y los SMILES se proporcionan junto con las explicaciones correspondientes en la Solución.

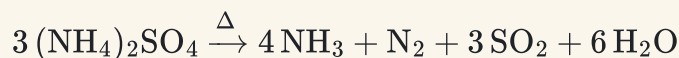
- **A(a)**



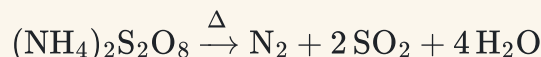
- **A(b)** Inicialmente:



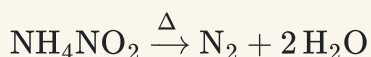
Una ecuación global para un calentamiento más intenso es:



- **A(c)**



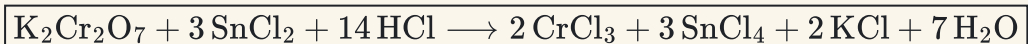
- **A(d)**



- **B(a)** 2, bajo la hipótesis habitual de gas ideal.

- **B(b)** 1.

- **C)**



- **D(a)** $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18}$, utilizando concentraciones expresadas en mol dm^{-3} .

- **D(b)** $s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$.

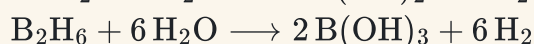
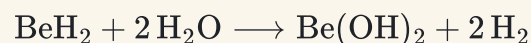
- **D(c)** $V = 6.2 \times 10^7 \text{ dm}^3 = 6.2 \times 10^7 \text{ L}$.

- **E) c):** SO_3 , I_2 , NaCl .

- **F) b):** cloruro de amonio, NH_4Cl .

- **G(a)** Iones Na^+ y ClO_3^- separados; enlaces covalentes dentro del ion clorato de geometría piramidal trigonal.

- **G(b)** $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}(=\text{O})_2$, con un par de electrones no compartidos en el cloro; enlaces covalentes polares.
- **G(c)** SiF_4 tetraédrico, con cuatro enlaces simples y tres pares de electrones no compartidos en cada flúor.
- **G(d)** NH_3 de geometría piramidal trigonal, con tres enlaces simples y un par de electrones no compartidos en el nitrógeno.
- **G(e)** Un ion Ca^{2+} y dos iones F^- separados; enlace iónico.
- **G(f)** H_2O angular, con dos enlaces simples y dos pares de electrones no compartidos en el oxígeno.
- **H)** Perclorato de hidronio, $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$, que contiene un ion perclorato tetraédrico con cuatro enlaces cloro-oxígeno equivalentes.
- **I(a)** LiH y BeH_2 .
- **I(b)** LiH .
- **I(c)** BeH_2 .
- **I(d)** CH_4 ; también H_2O en el sentido trivial de añadir agua al agua.
- **I(e)**



- **I(f)** Las bases conjugadas son NH_2^- , OH^- y F^- , respectivamente. En orden de fuerza básica creciente:



- **J)**

$$\boxed{E_3^0 = 1.265 \text{ V} \approx 1.27 \text{ V}}$$

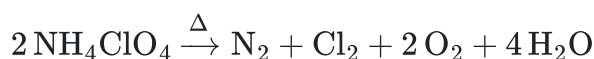
Solución

Los SMILES que figuran a continuación describen la conectividad molecular o los iones constituyentes de una sal. No muestran los pares de electrones no compartidos, la deslocalización por resonancia, los enlaces de hidrógeno ni las redes cristalinas. Las representaciones de unidades fórmula y las representaciones esquemáticas de estructuras extendidas o multicéntricas se identifican explícitamente.

A) Descomposición térmica

Las ecuaciones siguientes son descripciones globales convencionales. El calentamiento puede transcurrir a través de etapas intermedias, en particular en el caso del sulfato de amonio.

A(a) Perclorato de amonio, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$:



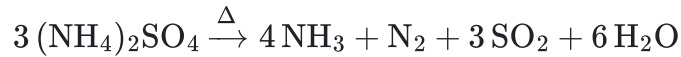
Se trata de una oxidación-reducción interna. El nitrógeno pasa del estado de oxidación -3 al 0 , el cloro del $+7$ al 0 y parte del oxígeno del -2 al 0 . La ecuación conserva todos los elementos y equilibra las transferencias de electrones.

A(b) El sulfato de amonio, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$, pierde primero amoníaco:



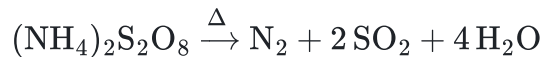
La sal residual es hidrogenosulfato de amonio, $[\text{NH}_4^+] \cdot \text{OS}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$.

Con un calentamiento más intenso, una ecuación global de descomposición es:



Dos de los seis átomos de nitrógeno se oxidan de -3 a 0 , liberando seis electrones. Los tres átomos de azufre se reducen de $+6$ a $+4$, aceptando seis electrones. El nitrógeno restante se desprende como amoníaco.

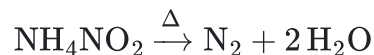
A(c) Peroxodisulfato de amonio, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) \text{OOS}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$:



El anión contiene un enlace peróxido oxígeno-oxígeno. Sus dos átomos de oxígeno peroxídico tienen un estado de oxidación de -1 ; los demás átomos de oxígeno tienen un estado de oxidación de -2 .

Los dos átomos de nitrógeno liberan seis electrones al oxidarse a nitrógeno. La reducción de los dos átomos de azufre de $+6$ a $+4$ consume cuatro electrones, y la reducción de los dos átomos de oxígeno peroxídico a -2 consume los dos restantes.

A(d) Nitrito de amonio, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{N}=\text{O}$:



Los átomos de nitrógeno tienen inicialmente estados de oxidación de -3 y $+3$. Se combinan para formar nitrógeno en el estado de oxidación 0 .

Las identidades de los productos utilizados en A son:

Especie	Nombre	SMILES
N_2	Nitrógeno	<chem>N#N</chem>
Cl_2	Cloro	<chem>ClCl</chem>
O_2	Oxígeno	<chem>O=O</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>
NH_3	Amoníaco	<chem>N</chem>
SO_2	Dióxido de azufre	<chem>O=S=O</chem>

B) Propiedades físicas y composición

B(a) Para un gas ideal,

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT.$$

Como $\rho = m/V$,

$$\boxed{M = \frac{\rho RT}{p}}.$$

La asociación o la disociación modifican el número de partículas gaseosas correspondiente a una masa dada. En ese caso, la densidad proporciona una masa molar media aparente de la mezcla en equilibrio, en lugar de proporcionar directamente la masa molar del compuesto original. Por tanto, la respuesta buscada es la **opción 2**.

Si la falta de idealidad es significativa, también se necesita un factor de compresibilidad Z conocido:

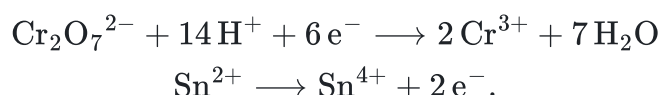
$$M = \frac{\rho Z R T}{p}.$$

B(b) Un líquido puro hierve a una temperatura fija a presión fija. Sin embargo, una mezcla azeotrópica también hierve a temperatura constante porque su vapor en equilibrio tiene la misma composición que el líquido.

Por consiguiente, una temperatura de ebullición constante indica pureza solo después de descartar un azeótropo: **opción 1**.

C) Oxidación del estaño(II) por dicromato

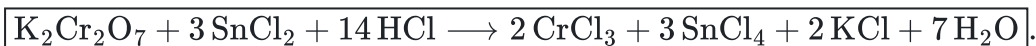
Las semirreacciones de reducción y oxidación son:



Al multiplicar la segunda ecuación por tres y sumar, se obtiene:



El ácido clorhídrico aporta la acidez y el cloruro necesarios. Al reincorporar los iones potasio y cloruro, se obtiene:



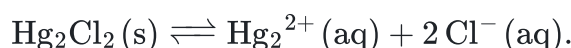
Hay 20 átomos de cloro a cada lado: $6 + 14 = 6 + 12 + 2$.

Sustancia	Nombre	SMILES
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de potasio	[K+] . [K+] . [O-] [Cr] (=O) (=O) O [Cr] (=O) (=O) [O-]
SnCl_2	Cloruro de estaño(II)	[Sn+2] . [Cl-] . [Cl-]
HCl	Cloruro de hidrógeno; ácido clorhídrico en agua	Cl
CrCl_3	Cloruro de cromo(III)	[Cr+3] . [Cl-] . [Cl-] . [Cl-]
SnCl_4	Cloruro de estaño(IV)	Cl [Sn] (Cl) (Cl) Cl
KCl	Cloruro de potasio	[K+] . [Cl-]

Las especies de las semirreacciones son el ion dicromato $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, el ion cromo(III) $[\text{Cr}+3]$, el ion estaño(II) $[\text{Sn}+2]$, el ion estaño(IV) $[\text{Sn}+4]$ y el ion hidrógeno $[\text{H}+]$. El ion hidrógeno acuoso está solvatado; la notación del protón desnudo es una abreviatura convencional.

D) Solubilidad del cloruro de mercurio(I)

El cloruro de mercurio(I), o calomel, tiene el SMILES de unidad estructural $\text{Cl}[\text{Hg}][\text{Hg}]\text{Cl}$. Su equilibrio de disolución es:



El catión mercurio(II) es el dímero enlazado Hg_2^{2+} , $[\text{Hg}^+][\text{Hg}^+]$; el ion cloruro es $[\text{Cl}^-]$.

Utilizamos la aproximación de las actividades mediante concentraciones y el equilibrio de disolución especificado en el problema.

D(a) La masa molar es

$$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2(200.61) + 2(35.45) = 472.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

La solubilidad en masa es

$$\frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ g}}{0.100 \text{ dm}^3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}.$$

Por tanto, la solubilidad molar en agua pura es

$$s_0 = \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}}{472.12 \text{ g mol}^{-1}} = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Como

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = s_0, \quad [\text{Cl}^-] = 2s_0,$$

el producto de solubilidad expresado en función de las concentraciones es

$$K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s_0(2s_0)^2 = 4s_0^3.$$

Por tanto,

$$K_{\text{sp}} = 1.0263 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \approx \boxed{1.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

La constante de equilibrio termodinámica correspondiente es adimensional cuando las actividades se refieren a la concentración estándar.

D(b) El cloruro de sodio, $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$, aporta el ion común cloruro. Si la nueva solubilidad es s ,

$$K_{\text{sp}} = s(0.010 + 2s)^2.$$

Como $2s \ll 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$s \approx \frac{1.0263 \times 10^{-18}}{(0.010)^2} = 1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

El cloruro añadido por la disolución representa solo alrededor de 2×10^{-12} de la concentración inicial de cloruro, lo que valida la aproximación.

D(c) Un litro de agua pura disuelve

$$n = s_0(1.000 \text{ dm}^3) = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

El volumen de disolución de cloruro de sodio necesario para disolver esta cantidad es

$$V = \frac{n}{s} = \frac{6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}} = 6.1916 \times 10^7 \text{ dm}^3.$$

Así,

$$\boxed{V = 6.2 \times 10^7 \text{ L}}.$$

E) Estados físicos a 10 °C

A presión atmosférica ordinaria:

Grupo	Sustancias, nombres y SMILES	Estados a 10 °C
a	Agua O; amoníaco N; metano C	Líquido; gas; gas
b	Flúor FF; cloro ClCl; bromo BrBr	Gas; gas; líquido
c	Trióxido de azufre O=S(=O)=O; yodo II; cloruro de sodio [Na+].[Cl-]	Todos sólidos
d	Silicio [Si]; ciclooctaazufre S1SSSSSSS1; mercurio [Hg]	Sólido; sólido; líquido

Por tanto, el **grupo c** es el correcto.

El SMILES del trióxido de azufre describe la unidad monomérica; sus formas sólidas pueden contener estructuras asociadas o poliméricas. Del mismo modo, los símbolos del silicio y del mercurio no codifican sus fases condensadas extendidas.

F) Disolución ácida de una sal

La respuesta es **cloruro de amonio**, [NH4+].[Cl-].

El ion amonio, [NH4+], es el ácido conjugado del amoníaco y transfiere un protón al agua:



La producción del ion hidronio, [OH3+], hace que la disolución sea ácida. El cloruro aporta una basicidad despreciable en agua.

Las demás opciones dan disoluciones básicas:

Sal	Nombre y SMILES	Razón
CH ₃ COONa	Acetato de sodio, CC(=O)[O-].[Na+]	El acetato acepta un protón del agua.
Na ₂ HPO ₄	Hidrogenofosfato de disodio, [Na+].[Na+].OP(=O)([O-])[O-]	El hidrogenofosfato es anfiprótico y predomina su comportamiento básico.
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio, [Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]	El carbonato acepta un protón del agua.
NaHCO ₃	Hidrogenocarbonato de sodio, [Na+].OC(=O)[O-]	El hidrogenocarbonato es anfiprótico, pero su disolución es ligeramente básica.

G) Fórmulas electrónicas y enlaces

G(a) Clorato de sodio

Los iones constituyentes son el ion sodio [Na+] y el ion clorato [O-]Cl(=O)=O.

Dibuje un catión sodio separado y un anión clorato entre corchetes. En una estructura contribuyente de Lewis convencional de valencia expandida:

- El cloro es el átomo central y tiene un par de electrones no compartidos.
- Dos átomos de oxígeno tienen enlaces dobles con el cloro y dos pares de electrones no compartidos cada uno.
- El tercer oxígeno tiene un enlace simple, tres pares de electrones no compartidos y una carga formal de -1.

Hay tres estructuras contribuyentes de resonancia equivalentes, que se obtienen intercambiando el oxígeno unido mediante un enlace simple. El ion tiene geometría piramidal trigonal. El enlace entre los iones es iónico; los enlaces dentro del clorato son covalentes polares. El SMILES representa una estructura contribuyente en lugar de la estructura deslocalizada.

G(b) Ácido clórico

El ácido clórico tiene el SMILES OC1(=O)=O y la conectividad de Lewis convencional



Dibuje el hidrógeno enlazado al oxígeno, no directamente al cloro. El cloro tiene un par de electrones no compartidos y cada oxígeno tiene dos pares de electrones no compartidos. Todos los enlaces de esta representación molecular son covalentes polares.

G(c) Tetrafluoruro de silicio

El tetrafluoruro de silicio tiene el SMILES F[Si](F)(F)F.

Dibuje el silicio en el centro, con cuatro enlaces simples con el flúor. Cada flúor tiene tres pares de electrones no compartidos; el silicio no tiene pares de electrones no compartidos. La geometría molecular es tetraédrica y los enlaces son covalentes polares. El SMILES simple no especifica la geometría tetraédrica.

G(d) Amoníaco

El amoníaco tiene el SMILES N.

Dibuje tres enlaces simples nitrógeno–hidrógeno y un par de electrones no compartidos en el nitrógeno. Cuatro dominios electrónicos dan lugar a una geometría molecular piramidal trigonal. Los enlaces son covalentes polares.

G(e) Fluoruro de calcio

El fluoruro de calcio tiene el SMILES de unidad fórmula iónica [Ca+2].[F-].[F-].

Dibuje un ion calcio, [Ca+2], y dos iones fluoruro separados, [F-]. Cada fluoruro tiene cuatro pares de electrones no compartidos, que completan su octeto. El sólido es una red iónica; no es una molécula discreta de tres átomos.

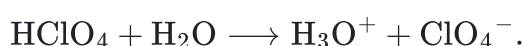
G(f) Agua

El agua tiene el SMILES O.

Dibuje dos enlaces simples oxígeno–hidrógeno y dos pares de electrones no compartidos en el oxígeno. Su geometría molecular es angular y sus enlaces son covalentes polares.

H) Estructura del ácido perclórico monohidratado sólido

El ácido perclórico, OC1(=O)(=O)=O, transfiere un protón al agua:



Por tanto, el sólido se formula como **perclorato de hidronio**:



con el SMILES de unidad fórmula [OH3+].[O-]Cl(=O)(=O)=O.

Dibuje un catión hidronio de geometría piramidal trigonal, $[\text{OH}_3^+]$, y un anión perclorato tetraédrico separado, $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$. En el ion perclorato, las cuatro posiciones de oxígeno son equivalentes y el enlace está deslocalizado entre las cuatro uniones cloro-oxígeno.

En la notación de Lewis convencional, cuatro estructuras contribuyentes equivalentes intercambian el oxígeno unido mediante un enlace simple y con carga negativa. El SMILES mostrado representa solo una estructura contribuyente. Los enlaces de hidrógeno entre los iones tampoco aparecen en esa notación.

Esta formulación iónica explica la existencia de cuatro enlaces cloro-oxígeno equivalentes sin asignar a un oxígeno un hidrógeno ácido unido covalentemente que lo distinga de los demás.

I) Hidruros de los elementos del segundo período

Las especies adicionales necesarias aquí son:

Sustancia	Nombre	SMILES o representación con aclaración
LiH	Hidruro de litio	$[\text{Li}^+].[\text{H}^-]$
BeH ₂	Hidruro de berilio	$[\text{BeH}_2]$, únicamente representación de la unidad fórmula
B ₂ H ₆	Diborano	$[\text{H}]1[\text{BH}_2][\text{H}][\text{BH}_2]1$, únicamente representación esquemática de la conectividad de los puentes
CH ₄	Metano	C
HF	Fluoruro de hidrógeno	F

El diborano tiene cuatro hidrógenos terminales y dos hidrógenos puente. Cada puente forma un enlace de tres centros y dos electrones en el que participan dos átomos de boro y uno de hidrógeno. La cadena esquemática anterior no debe interpretarse como ocho enlaces ordinarios de dos centros y dos electrones; los SMILES ordinarios no pueden codificar fielmente este tipo de enlace.

I(a) Los sólidos a temperatura ambiente son el **hidruro de litio y el hidruro de berilio**.

El hidruro de litio forma una red iónica con fuertes atracciones electrostáticas. El hidruro de berilio forma una red covalente extendida, por lo que su fusión o vaporización requiere la ruptura de numerosos enlaces. Los hidruros restantes son sustancias moleculares pequeñas; en condiciones ambientales ordinarias son gases o, en el caso del agua, un líquido.

I(b) El **hidruro de litio** es iónico:



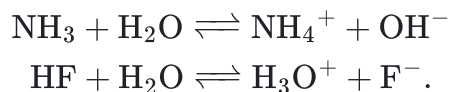
Sus iones son el ion litio $[\text{Li}^+]$ y el ion hidruro $[\text{H}^-]$.

I(c) El **hidruro de berilio** es polimérico y se escribe convencionalmente como $(\text{BeH}_2)_n$. El berilio está rodeado de hidrógenos puente en una red extendida con enlaces multicéntricos deficientes en electrones. El SMILES de la unidad fórmula aislada no muestra esa red.

El diborano es una molécula discreta con puentes.

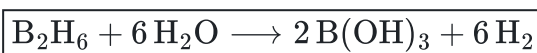
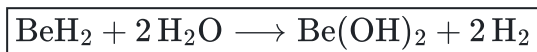
I(d) El **metano** no reacciona con el agua en condiciones normales. La propia agua tampoco cambia al mezclarse con agua, aparte de su equilibrio habitual de autoionización.

Los demás hidruros son reactivos: el hidruro de litio, el hidruro de berilio y el diborano experimentan hidrólisis; el amoníaco y el fluoruro de hidrógeno participan en equilibrios ácido-base:



El hidróxido es $[\text{OH}^-]$ y el fluoruro es $[\text{F}^-]$.

I(e) Las reacciones ajustadas son:



Las identidades de los productos son:

Producto	Nombre	SMILES
$\text{Be}(\text{OH})_2$	Hidróxido de berilio	$\text{O}[\text{Be}]\text{O}$, representación de la unidad fórmula
H_2	Hidrógeno	$[\text{H}][\text{H}]$
$\text{B}(\text{OH})_3$	Ácido bórico	$\text{OB}(\text{O})\text{O}$
LiBH_4	Borohidruro de litio	$[\text{Li}+] \cdot [\text{BH}_4^-]$

En las reacciones de hidrólisis, el hidrógeno hidrídico se combina con el hidrógeno del agua para producir hidrógeno gaseoso. En la última reacción, la adición de hidruro al diborano produce dos iones borohidruro tetraédricos, $[\text{BH}_4^-]$.

I(f) La eliminación de un protón da:

Ácido	Base conjugada	Nombre de la base y SMILES
NH_3	NH_2^-	Ion amiduro, $[\text{NH}_2^-]$
H_2O	OH^-	Ion hidróxido, $[\text{OH}^-]$
HF	F^-	Ion fluoruro, $[\text{F}^-]$

La fuerza ácida aumenta del amoníaco al agua y de esta al fluoruro de hidrógeno. Por tanto, la fuerza de las bases conjugadas disminuye en ese sentido:



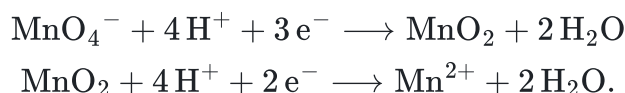
El ion amiduro es suficientemente básico para desprotonar el agua:



J) Potencial estándar de reducción

Las especies pertinentes son el ion permanganato $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, el óxido de manganeso(IV) $\text{O}=[\text{Mn}]=\text{O}$ como representación de la unidad fórmula de su sólido extendido y el ion manganeso(II) $[\text{Mn}+2]$.

La reducción de cinco electrones es la suma de las reducciones de tres y de dos electrones:



Las energías de Gibbs estándar son aditivas, con

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

Por tanto,

$$-5FE_1^0 = -3FE_2^0 - 2FE_3^0,$$

de modo que

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - 3E_2^0}{2}.$$

Sustituyendo los valores proporcionados:

$$E_3^0 = \frac{5(1.52) - 3(1.69)}{2} \text{ V} = \frac{7.60 - 5.07}{2} \text{ V} = 1.265 \text{ V}.$$

Así,

$$E_3^0 \approx 1.27 \text{ V}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Composición de una mezcla de CO-CO₂

En una mezcla gaseosa de CO y CO₂, se determinó una relación de masas de carbono : oxígeno = 1 : 2.

2.1 Calcule la composición porcentual en masa.

2.2 Calcule la composición porcentual en volumen.

2.3 Indique los valores de la relación carbono : oxígeno para los cuales ambos gases no pueden estar presentes simultáneamente.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1** Monóxido de carbono, CO ([C-]#[O+]): **38.89 % en masa**; dióxido de carbono, CO₂ (O=C=O): **61.11 % en masa**.
- 2.2** **50 % en volumen de CO y 50 % en volumen de CO₂**.
- 2.3** Definiendo $r = m_C/m_O$, ambos gases no pueden estar presentes simultáneamente cuando

$$r \leq \frac{3}{8} \quad \text{o} \quad r \geq \frac{3}{4}.$$

La igualdad corresponde a un gas puro; los valores fuera de estos límites son imposibles para una mezcla que contenga únicamente estos dos gases.

Solución

2.1 Composición porcentual en masa

Utilizando las masas molares atómicas convencionales $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$,

$$M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Sean n_1 y n_2 las cantidades de sustancia de CO y CO_2 , respectivamente. Cada molécula contiene un átomo de carbono, mientras que el número de átomos de oxígeno es uno y dos, respectivamente. Por lo tanto,

$$\frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{O}}} = \frac{(12 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + n_2)}{(16 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + 2n_2)} = \frac{1}{2}.$$

En consecuencia,

$$24(n_1 + n_2) = 16(n_1 + 2n_2) \implies n_1 = n_2.$$

Tomando como base 1 mol de cada gas, sus masas son 28 g y 44 g, lo que da una masa total de 72 g. Así,

$$w(\text{CO}) = \frac{28 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{38.89\%},$$

$$w(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{61.11\%}.$$

2.2 Composición porcentual en volumen

Para gases ideales comparados a la misma temperatura y presión, $V = nRT/P$, por lo que las fracciones en volumen son iguales a las fracciones molares. Dado que $n_1 = n_2$,

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}, \quad \varphi(\text{CO}_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}.$$

La composición es, por tanto,

$$\boxed{50\% \text{ en volumen de CO y } 50\% \text{ en volumen de CO}_2}.$$

2.3 Relaciones que excluyen la presencia simultánea

Sea x la fracción molar de CO_2 . La relación de masas de carbono a oxígeno es

$$r = \frac{12}{16(1-x) + 32x} = \frac{3}{4(1+x)}.$$

Ambos gases están presentes únicamente si $0 < x < 1$, lo que da

$$\boxed{\frac{3}{8} < r < \frac{3}{4}}.$$

Los extremos corresponden a:

- CO_2 puro: $r = 12/32 = 3/8$, o carbono : oxígeno = 3 : 8.
- CO puro: $r = 12/16 = 3/4$, o carbono : oxígeno = 3 : 4.

Por consiguiente, la presencia simultánea queda excluida para $r \leq 3/8$ o $r \geq 3/4$. En cualquiera de los extremos, uno de los componentes está ausente; fuera del intervalo, ni siquiera un gas puro o una mezcla de estos dos gases puede reproducir la relación elemental especificada.

De forma equivalente, si la relación carbono : oxígeno se escribe como $1 : a$, la presencia simultánea requiere

$$\frac{4}{3} < a < \frac{8}{3},$$

y queda excluida para $a \leq 4/3$ o $a \geq 8/3$.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Análisis de una mezcla de NaCl-KCl con nitrato de plata y una lámina de cobre

Una muestra que contiene una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de potasio tiene una masa de 25 g. Tras disolverla en agua, se añaden 840 ml de una disolución de AgNO_3 ($c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$). El precipitado se separa por filtración y se sumerge en el filtrado una lámina de cobre de 100.00 g de masa. Transcurrido cierto intervalo de tiempo, la lámina tiene una masa de 101.52 g.

Calcule la composición porcentual en masa de la mezcla.

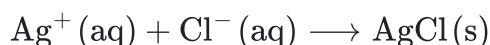
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3. Suponiendo que los iones de plata en exceso reaccionan por completo con el cobre, la mezcla contiene aproximadamente un **70% de cloruro de sodio**, NaCl , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, y un **30% de cloruro de potasio**, KCl , $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, en masa.

Solución

3. El nitrato de plata, AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$, aporta iones de plata(I), Ag^+ , $[\text{Ag}^+]$. Estos precipitan los iones cloruro, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, en forma de cloruro de plata, AgCl , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$:

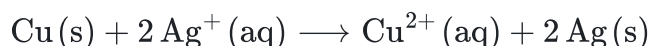


Por tanto, cada mol de cualquiera de las dos sales consume un mol de nitrato de plata. Los SMILES iónicos especifican la composición; no representan las redes cristalinas de los sólidos.

La cantidad de nitrato de plata añadida inicialmente es

$$n_0(\text{AgNO}_3) = (0.840 \text{ dm}^3)(0.5 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.420 \text{ mol}.$$

Tras la filtración, los iones de plata en exceso reaccionan con el cobre, Cu , $[\text{Cu}]$, produciendo iones de cobre(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$, y depositando plata, Ag , $[\text{Ag}]$:



La lámina gana plata, pero pierde cobre. Por tanto, su **aumento neto de masa** es

$$\Delta m = 101.52 - 100.00 = 1.52 \text{ g}.$$

Se utilizan las masas molares estándar, ya que no se proporciona ninguna:

$$\begin{aligned}M(\text{Ag}) &= 107.87 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{Cu}) &= 63.55 \text{ g mol}^{-1}, \\M(\text{NaCl}) &= 58.44 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{KCl}) &= 74.55 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Si se disuelven t moles de cobre, se depositan $2t$ moles de plata:

$$\Delta m = t [2M(\text{Ag}) - M(\text{Cu})].$$

Por tanto,

$$t = \frac{1.52 \text{ g}}{(2 \times 107.87 - 63.55) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0099875 \text{ mol}.$$

Suponiendo que todos los iones de plata en exceso han reaccionado y que la plata depositada permanece sobre la lámina,

$$n_{\text{excess}}(\text{Ag}^+) = 2t = 0.019975 \text{ mol}.$$

Por tanto, la cantidad de cloruro presente originalmente es

$$n(\text{Cl}^-) = 0.420 - 0.019975 = 0.400025 \text{ mol}.$$

Sean $x = n(\text{NaCl})$ e $y = n(\text{KCl})$. El balance de cloruro y la masa de la muestra dan

$$\begin{aligned}x + y &= 0.400025 \text{ mol}, \\(58.44 \text{ g mol}^{-1})x + (74.55 \text{ g mol}^{-1})y &= 25 \text{ g}.\end{aligned}$$

Al resolver el sistema,

$$x \approx 0.29931 \text{ mol}, \quad y \approx 0.10072 \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$m(\text{NaCl}) \approx 17.49 \text{ g}, \quad m(\text{KCl}) \approx 7.51 \text{ g},$$

y los porcentajes en masa son

$$\begin{aligned}w(\text{NaCl}) &= \frac{17.49}{25} \times 100\% \approx 70\% \\w(\text{KCl}) &= \frac{7.51}{25} \times 100\% \approx 30\%\end{aligned}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Cinética y estereoquímica de la hidrólisis alcalina de compuestos clorados

Se obtuvieron los siguientes datos para la hidrólisis alcalina de determinados compuestos clorados:

a) Se mezcla un volumen determinado de una disolución de la sal potásica neutra del ácido clorosuccínico con un volumen igual de una disolución de hidróxido. La concentración inicial de cada disolución es de 0.2 mol dm^{-3} . Se determinó la concentración de hidróxido de potasio en la mezcla de reacción a distintos intervalos de tiempo a 25°C . Se obtuvieron los siguientes valores:

t (minutos)	10	20	30	45	60	80	100
c(KOH) (mol dm ⁻³)	0.085	0.074	0.065	0.056	0.049	0.042	0.036

Se repitió el experimento con las mismas disoluciones iniciales a 35 °C. La concentración de hidróxido se reduce a la mitad al cabo de 21 minutos.

b) En la hidrólisis del 3-cloro-3-metilhexano con hidróxido de potasio, se observó que la concentración de hidróxido de potasio se había reducido a la mitad al cabo de 32 minutos a 25 °C o de 11 minutos a 35 °C, independientemente de las concentraciones iniciales de los reactivos (idénticas).

c) En la hidrólisis alcalina del 3-cloro-2,4-dimetil-3-isopropilpentano se encontró un mecanismo de reacción idéntico al de la reacción b, pero la velocidad de reacción era unas 100 veces mayor en las mismas condiciones de reacción.

Teniendo en cuenta los datos anteriores, responda a las siguientes preguntas:

4.1 ¿Cuál es el orden de reacción en los casos a, b y c?

4.2 ¿Cuál es la constante de velocidad a 25 °C para la reacción a? Indique las unidades.

4.3 Calcule las energías de activación de las reacciones a y b.

4.4 Si en la reacción a se utiliza la sal dipotásica del ácido L-clorosuccínico (que es levógiro), ¿qué tipo de rotación óptica presentará la sal correspondiente del ácido málico formada por hidrólisis?

4.5 Si también se utiliza el isómero levógiro en la reacción b, ¿qué rotación óptica presentará el 3-metil-3-hexanol formado en la reacción de hidrólisis?

4.6 ¿Por qué la velocidad de la reacción c es mucho mayor que la de la reacción b si ambas reacciones son del mismo tipo y tienen lugar en las mismas condiciones de temperatura y concentración?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1: a: segundo orden; b: primer orden; c: primer orden.** Los mecanismos previstos son S_N2 , S_N1 y S_N1 , respectivamente.
- 4.2:** $k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- 4.3:** $E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.4:** La inversión da **D-malato dipotásico**, $[K^+] \cdot [K^+] \cdot O=C([O^-])[C@H](O)CC(=O)[O^-]$. **Dextrógiro** es probablemente la respuesta esperada, pero el signo de la rotación no se deduce únicamente de la inversión de la configuración; requiere una asignación empírica para la sal obtenida como producto.
- 4.5: 3-metilhexan-3-ol racémico ópticamente inactivo**, una mezcla equimolar de $CC[C@](C)(O)CCC$ y $CC[C@@](C)(O)CCC$; la rotación neta es cero en el modelo ideal S_N1 .

- **4.6:** Los tres grupos isopropilo voluminosos de **c** provocan una tensión estérica considerable. La ionización que conduce a un carbocatión plano alivia esta tensión, lo que reduce la barrera de activación y acelera la reacción.

Solución

4.1 — Órdenes de reacción

Cada sustitución consume un ion hidróxido, OH^- , $[\text{OH}^-]$, por cada cloruro orgánico y libera un ion cloruro, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$.

En **a**, la mezcla de volúmenes iguales reduce a la mitad ambas concentraciones iniciales:

$$c_0 = \frac{0.2V}{2V} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Como los reactivos tienen inicialmente concentraciones iguales y se consumen en una proporción 1 : 1, sus concentraciones permanecen iguales. Denotemos cualquiera de las dos concentraciones por c .

Para la sustitución bimolecular propuesta,

$$v = k_a[\text{clorosuccinato}][\text{OH}^-],$$

por lo que, durante la reacción de esta mezcla equimolar,

$$-\frac{dc}{dt} = k_a c^2.$$

La integración da

$$\boxed{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_a t}.$$

Los valores experimentales dan un valor aproximadamente constante de $(1/c - 1/c_0)/t$, como se calcula en 4.2. Por tanto, **a es de segundo orden global**, lo que concuerda con una sustitución S_N2 .

En **b**, el tiempo de semirreacción es independiente de la concentración inicial. Esto es característico de una cinética de primer orden:

$$-\frac{dc}{dt} = k_b c, \quad c = c_0 e^{-k_b t}, \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_b}}.$$

La igualdad de las concentraciones iniciales y el consumo en proporción 1 : 1 implican que la reducción a la mitad de la concentración de hidróxido también corresponde a la reducción a la mitad de la concentración del cloruro orgánico. La estructura de cloruro terciario respalda un mecanismo S_N1 , con una ionización unimolecular lenta:

$$v = k_b[\text{cloruro orgánico}].$$

Por tanto, **b es de primer orden**, sin ningún factor de concentración de hidróxido en la ley de velocidad ideal.

Como **c tiene el mismo mecanismo que b**, también es de **primer orden**.

4.2 — Constante de velocidad de a a 25 °C

Utilizando $c_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$k_a = \frac{1/c - 1/c_0}{t}.$$

Las estimaciones individuales son:

t / min	10	20	30	45	60	80	100
$k_a / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	0.1765	0.1757	0.1795	0.1746	0.1735	0.1726	0.1778

Por ejemplo, a los 45 minutos,

$$k_a = \frac{1/0.056 - 1/0.100}{45} = 0.1746 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

El ajuste de $1/c - 1/c_0 = k_a t$ a las siete mediciones da aproximadamente $0.17546 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$. En consecuencia,

$$k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

El tiempo de semirreacción correspondiente es aproximadamente

$$t_{1/2,a,25} = \frac{1}{k_{a,25} c_0} \approx 57 \text{ min},$$

lo que concuerda con que la concentración medida a los 60 minutos sea ligeramente inferior a la mitad de su valor inicial.

4.3 — Energías de activación

La ecuación de Arrhenius para dos temperaturas es

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Se utilizan

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 308.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Para la **reacción a**, el tiempo de semirreacción de segundo orden en condiciones equimolares satisface

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_0}.$$

Por tanto, a 35°C ,

$$k_{a,35} = \frac{1}{(0.10 \text{ mol dm}^{-3})(21 \text{ min})} = 0.47619 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

Utilizando el valor ajustado sin redondear a 25°C ,

$$E_{a,a} = \frac{8.314 \ln(0.47619/0.17546)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 7.63 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Así,

$$E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para la **reacción b**,

$$k_{b,25} = \frac{\ln 2}{32 \text{ min}} = 0.02166 \text{ min}^{-1},$$

$$k_{b,35} = \frac{\ln 2}{11 \text{ min}} = 0.06301 \text{ min}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\frac{k_{b,35}}{k_{b,25}} = \frac{32}{11},$$

y

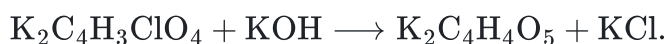
$$E_{a,b} = \frac{8.314 \ln(32/11)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 8.16 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Así,

$$E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4.4 — Estereoquímica de la hidrólisis del clorosuccinato

El hidróxido de potasio tiene el SMILES `[K+] . [OH-]`, y el cloruro de potasio tiene el SMILES `[K+] . [Cl-]`. La ecuación ajustada de la hidrólisis es

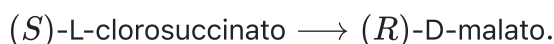


El reactivo orgánico y el producto son:

- **L-clorosuccinato dipotásico**, con la asignación L habitual, que aquí corresponde a *S*: `[K+] . [K+] . O=C ([O-]) [C@@H] (Cl) CC(=O) [O-]`.
- **D-malato dipotásico**, que aquí corresponde a *R*: `[K+] . [K+] . O=C ([O-]) [C@H] (O) CC(=O) [O-]`.

En una reacción S_N2 , un par de electrones no enlazantes del oxígeno del hidróxido ataca al carbono estereogénico desde el lado opuesto al enlace carbono-cloro. La formación del enlace carbono-oxígeno y la ruptura del enlace carbono-cloro ocurren simultáneamente, y el par de electrones de este último enlace pasa al cloro.

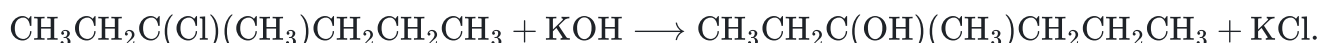
Esto produce una **inversión de Walden**. Aquí, el orden de prioridad de los sustituyentes sigue siendo análogo tras la sustitución del cloro por el hidroxilo, por lo que



La respuesta elemental que probablemente se espera es que el producto sea **dextrógiro**. Sin embargo, esto requiere una identificación empírica adicional de la sal obtenida como el enantiómero de rotación positiva en las condiciones de medida. Ni la notación *R/S* ni la notación D/L determinan el signo de la rotación óptica, y la sustitución del cloro por el hidroxilo produce un compuesto diferente. En consecuencia, **la información proporcionada permite establecer la inversión de la configuración, pero no permite por sí sola establecer una rotación positiva.**

4.5 — Estereoquímica de la hidrólisis del 3-cloro-3-metilhexano

La ecuación ajustada de la sustitución es



El compuesto de partida es el **3-cloro-3-metilhexano**. Sus dos enantiómeros son `CC[C@](C)(Cl)CCC` y `CC[C@@](C)(Cl)CCC`; la designación «levógiro» por sí sola no identifica qué configuración absoluta está presente.

La ionización lenta produce el **carbocatión 3-metilhexan-3-ilo**, CC[C+](C)CCC:



El carbono con carga positiva tiene una geometría aproximadamente trigonal plana. En el modelo ideal de carbocatión libremente solvatado, el hidróxido ataca cualquiera de las dos caras con la misma probabilidad:



El producto es, por tanto, **3-metilhexan-3-ol racémico**, que contiene cantidades iguales de



Estos enantiómeros presentan rotaciones de igual magnitud y signo opuesto en condiciones idénticas. Así,

$$\boxed{\alpha_{\text{mixture}} = 0},$$

y el producto es **ópticamente inactivo por compensación externa**.

4.6 — Por qué c reacciona mucho más deprisa

El sustrato de c, el **3-cloro-2,4-dimetil-3-isopropilpentano**, tiene el SMILES CC(C)C(Cl)(C(C)C)C(C)C. Su carbono unido al cloro está enlazado a **tres grupos isopropilo**.

El producto formal de sustitución es el **2,4-dimetil-3-(propan-2-il)pentan-3-ol**, CC(C)C(O)(C(C)C)C(C)C:



La ionización que determina la velocidad da lugar al **carbocatión tris(propan-2-il)metilo**, CC(C)[C+](C(C)C)C(C)C.

En el cloruro de partida, tres grupos isopropilo voluminosos se aglomeran alrededor de un carbono tetraédrico. A medida que se rompe el enlace carbono-cloro, el carbono central se aproxima a una geometría trigonal plana, con ángulos entre sus tres sustituyentes carbonados que se aproximan a 120° . Este cambio alivia una tensión estérica considerable.

En la reacción b, hay grupos metilo, etilo y propilo alrededor del carbono que reacciona, por lo que el impedimento estérico es menor. En consecuencia, la ionización en c se beneficia más del alivio de la tensión y presenta una barrera de activación menor. Esta **aceleración estérica de la ionización S_N1** explica su velocidad mucho mayor.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Equilibrio de deshidratación del etanol y su dependencia de la presión

Al hacer pasar etanol sobre un catalizador a 400 K, se produce una reacción de deshidratación que da lugar a la formación de etileno:



A la temperatura indicada y a $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$, la conversión del alcohol etílico es del 90.6 mol %.

5.1 Calcule la constante de equilibrio K_p de la reacción en las condiciones dadas.

5.2 Calcule los valores de las constantes de equilibrio K_x y K_c a la temperatura indicada.

5.3 Calcule la conversión del etanol a las siguientes presiones:

$5p_0$, $10p_0$, $50p_0$, $100p_0$ y $200p_0$.

5.4 Trace la gráfica de la variación de la conversión en función de la presión.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las constantes que se presentan a continuación utilizan los cocientes de presiones y concentraciones sin normalizar definidos en la solución.

- **5.1** $K_p = 4.64 \times 10^2 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}$.
- **5.2** A $p = p_0$, $K_x = 4.58$; a 400 K, $K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}$.
- **5.3** Las conversiones de equilibrio a $5p_0$, $10p_0$, $50p_0$, $100p_0$, $200p_0$ son, respectivamente, 69.1%, 56.1%, 29.0%, 20.9%, 15.0%.
- **5.4** Represente gráficamente

$$\text{Conversión (\%)} = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}.$$

La curva decrece suavemente y es convexa hacia arriba; se aproxima al 100% cuando $p \rightarrow 0^+$ y al 0% cuando $p \rightarrow \infty$.

Solución

5.1 — Constante de equilibrio en función de las presiones

La ecuación ajustada del equilibrio es



Las especies son etanol (CCO), etileno, también llamado eteno (C=C), y agua (O).

Se supone una alimentación de etanol puro, un comportamiento de gas ideal y que las presiones indicadas son las presiones totales de equilibrio. Sea α la fracción del etanol inicial que se ha convertido. Partiendo de 1 mol de etanol se obtiene:

Especie	Cantidad en el equilibrio (mol)	Fracción molar
Etanol	$1 - \alpha$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$
Etileno	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$

Especie	Cantidad en el equilibrio (mol)	Fracción molar
Agua	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
Total	$1 + \alpha$	1

Puesto que $p_i = x_i p$, el cociente de presiones es

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \alpha}} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

A $p = p_0 = 101.325 \text{ kPa}$, la conversión es $\alpha_0 = 0.906$. Por tanto,

$$K_p = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} (101.325 \text{ kPa}) = 464.218 \text{ kPa}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{K_p = 464 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}}.$$

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

El cociente de fracciones molares es

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

A la presión de referencia especificada,

$$K_x(p_0) = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} = 4.58148,$$

por lo que

$$\boxed{K_x(p_0) = 4.58}.$$

Aquí K_x depende de la presión total: a temperatura fija,

$$K_x(p) = \frac{K_p}{p}.$$

Para el cociente de concentraciones,

$$K_c = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}.$$

La variación del número de moles gaseosos es

$$\Delta\nu = (1 + 1) - 1 = 1.$$

Utilizando $p_i = c_i RT$,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_c RT.$$

Con $R = 8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K_c = \frac{464.218 \text{ kPa}}{(8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 0.139582 \text{ mol L}^{-1}.$$

Por tanto,

$$K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}.$$

5.3 — Conversión a las presiones especificadas

A temperatura constante, K_p permanece invariable. Al reorganizar

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}$$

se obtiene

$$K_p = \alpha^2(K_p + p), \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}.$$

Escribiendo $r = p/p_0$ y utilizando $K_p/p_0 = 4.58148$,

$$\alpha(r) = \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + r}}.$$

Las conversiones resultantes son:

Presión	Presión (kPa)	Conversión del etanol (mol %)
$5p_0$	506.625	69.1
$10p_0$	1013.25	56.1
$50p_0$	5066.25	29.0
$100p_0$	10132.5	20.9
$200p_0$	20265	15.0

La reacción directa convierte un mol de gas en dos. Por ello, el aumento de la presión favorece al etanol y reduce su conversión de equilibrio.

5.4 — Descripción de la gráfica

Utilice la presión total p/p_0 en el eje horizontal, de 0 a 200, y la conversión del etanol en mol % en el eje vertical, de 0 a 100.

Trace la curva suave

$$y = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}$$

que pasa por el punto de referencia (1, 90.6) y los cinco puntos calculados:

$$(5, 69.1), \quad (10, 56.1), \quad (50, 29.0), \quad (100, 20.9), \quad (200, 15.0).$$

La curva se aproxima a (0, 100) cuando la presión tiende a cero. Desciende pronunciadamente a bajas presiones y se aplanan progresivamente; es convexa hacia arriba en todo su recorrido. Cuando la presión aumenta indefinidamente, la conversión se aproxima asintóticamente a cero.

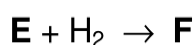
La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 6: Identificación de los compuestos A-G a partir de una secuencia de reacciones catalizadas por una base

Un mol del compuesto **A** reacciona sucesivamente con 3 moles del compuesto **B** en disolución acuosa en presencia de un catalizador básico (como $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



La hidrogenación del compuesto **E** da lugar al compuesto **F**:



F tiene la siguiente composición: $\text{C} = 44.18\%$, $\text{H} = 8.82\%$, $\text{O} = 47.00\%$.

Su masa molar: $M = 136 \text{ g mol}^{-1}$

Sabiendo que 13.6 g de **F** reaccionan con 40.8 g de anhídrido acético para formar el producto **G** y ácido acético, escriba todas las ecuaciones químicas y asigne las letras **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G** a las fórmulas concretas de los compuestos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **Problema 6** — no se indican apartados numerados ni puntuaciones.

Compuesto	Nombre y fórmula estructural condensada	SMILES
A	Etanal (acetaldehído), CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>
B	Metanal (formaldehído), HCHO	<chem>C=O</chem>
C	3-Hidroxipropanal, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>O=CCCO</chem>
D	3-Hidroxi-2-(hidroximetil)propanal, $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCHO}$	<chem>O=CC(CO)CO</chem>
E	3-Hidroxi-2,2-bis(hidroximetil)propanal (pentaeritrosa), $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$	<chem>O=CC(CO)(CO)CO</chem>
F	Pentaeritritol, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>C(CO)(CO)(CO)CO</chem>
G	Tetraacetato de pentaeritritol, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_4$, fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$	<chem>C(COC(C)=O)(COC(C)=O)(COC(C)=O)COC(C)=O</chem>

Los siete compuestos son aquirales. Las ecuaciones ajustadas se desarrollan a continuación siguiendo el orden de la secuencia de reacciones.

Solución

Determinación de la fórmula molecular y del número de grupos hidroxilo de F.

Escribimos la fórmula molecular como $C_xH_yO_z$. Utilizando masas molares atómicas de 12, 1 y 16 g mol^{-1} , respectivamente,

$$\begin{aligned}x &= \frac{0.4418(136 \text{ g mol}^{-1})}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 5.007 \approx 5, \\y &= \frac{0.0882(136 \text{ g mol}^{-1})}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 11.995 \approx 12, \\z &= \frac{0.4700(136 \text{ g mol}^{-1})}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3.995 \approx 4.\end{aligned}$$

Por tanto, **F** tiene la fórmula molecular $C_5H_{12}O_4$, cuya masa molar calculada es 136 g mol^{-1} .

El anhídrido acético, $CC(=O)OC(C)=O$, tiene la fórmula $C_4H_6O_3$ y la masa molar

$$M = 4(12) + 6(1) + 3(16) = 102 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las cantidades de sustancia que reaccionan son, por tanto,

$$\begin{aligned}n(\mathbf{F}) &= \frac{13.6 \text{ g}}{136 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}, \\n(\text{anhídrido acético}) &= \frac{40.8 \text{ g}}{102 \text{ g mol}^{-1}} = 0.400 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Por consiguiente, un mol de **F** consume cuatro moles de anhídrido acético. Cada grupo hidroxilo alcohólico consume una molécula de anhídrido durante la acetilación y produce un grupo éster y una molécula de ácido acético, $CC(=O)O$. En consecuencia, **F contiene cuatro grupos hidroxilo**, que dan cuenta de los cuatro átomos de oxígeno.

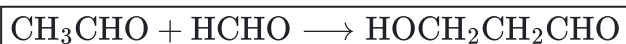
Identificación de A y B.

Las condiciones básicas en medio acuoso y las adiciones sucesivas indican que se trata de adiciones aldólicas cruzadas. En estas reacciones, el metanal aporta un grupo hidroximetilo, $-CH_2OH$, mientras que el grupo aldehído original permanece disponible para la hidrogenación final.

Las tres adiciones de metanal, de un átomo de carbono, para obtener un esqueleto final de cinco átomos de carbono implican que **A** contiene dos átomos de carbono. El aldehído de dos átomos de carbono requerido es el etanal. Su grupo metilo tiene exactamente tres hidrógenos en el carbono adyacente al grupo aldehído, lo que permite tres hidroximetilaciones sucesivas.

Por tanto, **A es etanal** y **B es metanal**. Las tres primeras ecuaciones que se muestran a continuación están catalizadas por una base; el hidróxido de calcio, $[Ca^{+2}] \cdot [OH^-] \cdot [OH^-]$, es el ejemplo que se da en el enunciado.

Primera adición: $A + B \rightarrow C$.



Un hidrógeno del carbono del grupo metilo del etanal se sustituye por un grupo hidroximetilo. El producto es **C**, 3-hidroxipropanal.

Segunda adición: C + B → D.



El carbono adyacente al grupo aldehído todavía tiene dos hidrógenos. Una segunda hidroximetilación da lugar a **D**, 3-hidroxi-2-(hidroximetil)propanal.

Tercera adición: D + B → E.



Se sustituye el último hidrógeno de ese carbono y se obtiene **E**, pentaeritrosa, con fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$. Su carbono central está ahora unido a tres grupos hidroximetilo y un grupo aldehído. Ya no queda ningún hidrógeno adyacente al grupo aldehído, por lo que esta secuencia de adiciones aldólicas se detiene.

Estas son reacciones de adición: no se elimina ninguna molécula pequeña.

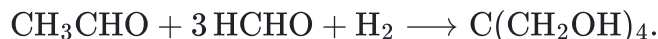
Hidrogenación: E → F.

El hidrógeno, $[\text{H}][\text{H}]$, reduce el grupo aldehído restante a un cuarto grupo hidroximetilo:



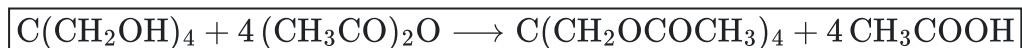
El producto **F** es, por tanto, **pentaeritritol**, un carbono central unido a cuatro grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ idénticos. Esto concuerda tanto con su fórmula molecular como con sus cuatro grupos hidroxilo acetilables.

La síntesis global hasta la hidrogenación incluida es

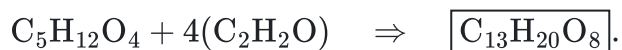


Acetilación: F → G.

Los cuatro grupos hidroxilo experimentan acetilación:



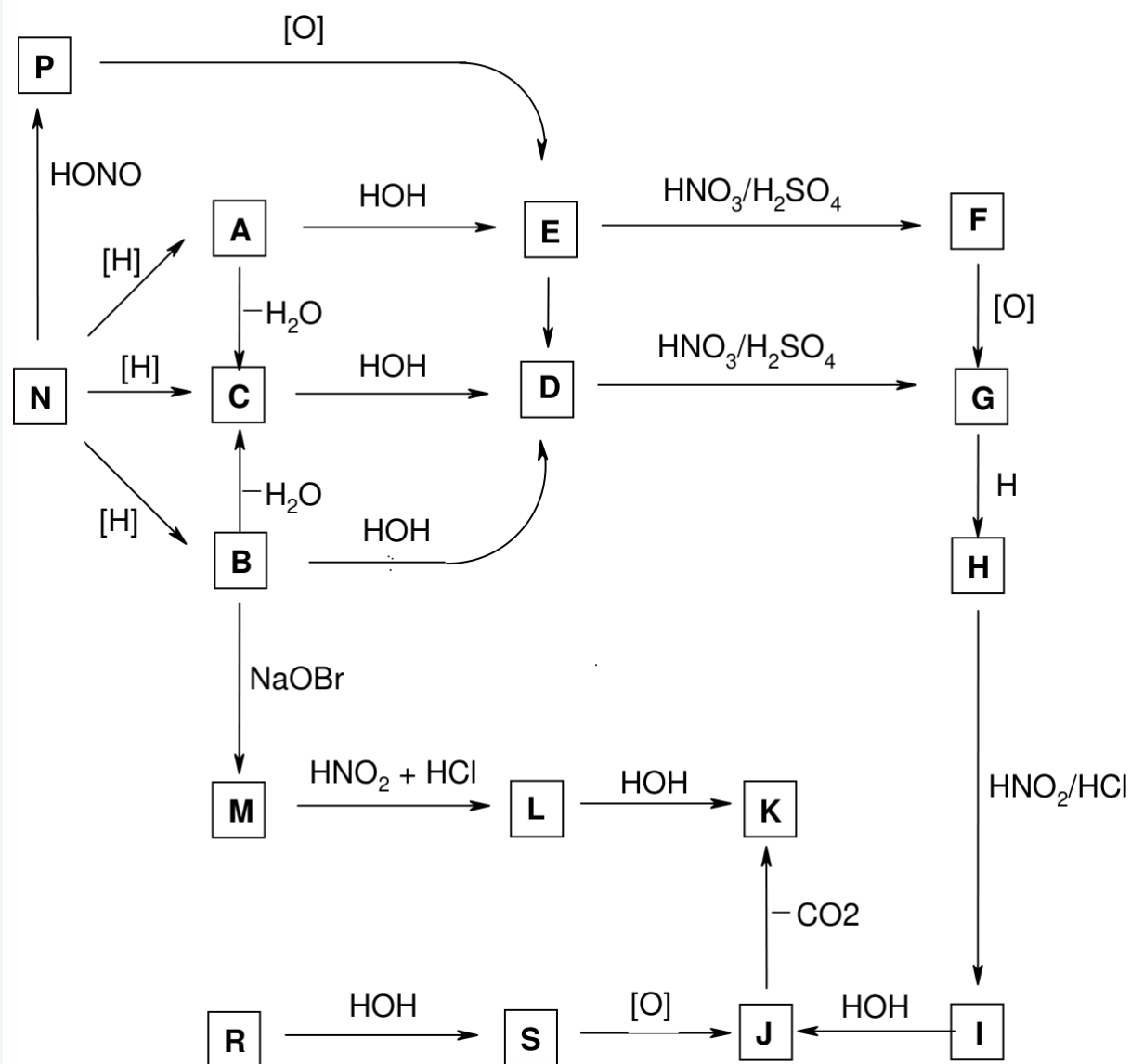
Por tanto, **G** es **tetraacetato de pentaeritritol**. Cada hidrógeno hidroxílico se sustituye por un grupo acetilo, lo que supone una adición neta de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ por grupo hidroxilo. Su fórmula molecular es, en consecuencia,



La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Esquema de reacciones de los isómeros A y B ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$): compuestos A-S

Sabiendo que los compuestos **A** y **B** son isómeros con la fórmula molecular $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ y que la masa molecular relativa del compuesto **M** es 93, determine las fórmulas de los compuestos **A** a **S** teniendo en cuenta las reacciones indicadas en el siguiente esquema de reacciones:



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

7. Las asignaciones se indican a continuación. Requieren invertir las tres flechas de reducción adyacentes a *N*. El par *R, S* constituye una forma químicamente válida de completar esa rama.

Compuesto	Nombre	Fórmula	SMILES
A	Oxima del benzaldehído (benzaldoxima)	C_7H_7NO	<chem>ON=Cc1ccccc1</chem>
B	Benzamida	C_7H_7NO	<chem>NC(=O)c1ccccc1</chem>
C	Benzonitrilo	C_7H_5N	<chem>N#Cc1ccccc1</chem>
D	Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
E	Benzaldehído	C_7H_6O	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>
F	3-Nitrobenzaldehído	$C_7H_5NO_3$	<chem>O=Cc1cccc([N+](=O)[O-])c1</chem>

Compuesto	Nombre	Fórmula	SMILES
G	Ácido 3-nitrobenzoico	C ₇ H ₅ NO ₄	O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1
H	Ácido 3-aminobenzoico	C ₇ H ₇ NO ₂	Nc1cccc(C(=O)O)c1
I	Cloruro de 3-carboxibenzenodiazonio	[C ₇ H ₅ N ₂ O ₂] ⁺ Cl ⁻	O=C(O)c1cccc([N+](=O)[N+])c1.[Cl-]
J	Ácido 3-hidroxibenzoico	C ₇ H ₆ O ₃	O=C(O)c1cccc(O)c1
K	Fenol	C ₆ H ₆ O	Oc1ccccc1
L	Cloruro de benzenodiazonio	[C ₆ H ₅ N ₂] ⁺ Cl ⁻	N#[N+]c1ccccc1.[Cl-]
M	Anilina	C ₆ H ₇ N	Nc1ccccc1
N	Bencilamina	C ₇ H ₉ N	NCc1ccccc1
P	Alcohol bencílico	C ₇ H ₈ O	OCc1ccccc1
R	Cloruro de 3-formilbenzenodiazonio	[C ₇ H ₅ N ₂ O] ⁺ Cl ⁻	O=Cc1cccc([N+](=O)[N+])c1.[Cl-]
S	3-Hidroxibenzaldehído	C ₇ H ₆ O ₂	O=Cc1cccc(O)c1

El esquema no contiene compuestos designados como *O* o *Q*. No se especifica la configuración en torno al doble enlace de la oxima en *A*; por ello, su SMILES deja sin asignar la estereoquímica *E/Z*.

Solución

7. Los nombres y las estructuras de los compuestos se enumeran arriba. En las ecuaciones siguientes, todos los anillos de benceno disustituídos tienen sus sustituyentes en las **posiciones 1,3**. Los símbolos [H] y [O] representan equivalentes formales reductores y oxidantes, respectivamente. Las hidrólisis se escriben como ecuaciones globales ajustadas con productos neutros; las condiciones ácidas o básicas y el tratamiento posterior están implícitos cuando son necesarios.

Identificación de B y de la rama $M \rightarrow L \rightarrow K$.

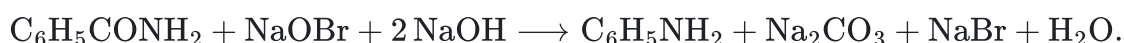
La reacción de *B* con hipobromito de sodio permite identificar la **transposición de Hofmann** de una amida primaria. Se pierde su carbono carbonílico, mientras que el grupo orgánico restante queda unido al grupo amino.

Partiendo de C₇H₇NO, la amina resultante tiene la fórmula C₆H₇N:

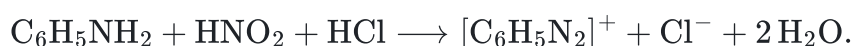
$$M_r = 6(12) + 7(1) + 14 = 93.$$

La masa molecular relativa es adimensional. Este resultado coincide con el valor indicado. Junto con las reacciones aromáticas que aparecen en otras partes del esquema, esto permite identificar *M* como **anilina** y *B* como **benzamida**.

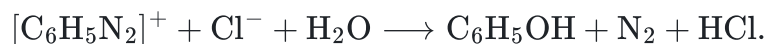
La ecuación ajustada en medio alcalino es



La anilina experimenta una diazotación en ácido clorhídrico frío, dando *L*, **cloruro de benzenodiazonio**:



Al calentar la sal de diazonio con agua, el grupo diazonio se sustituye por un grupo hidroxilo, dando *K*, **fenol**:

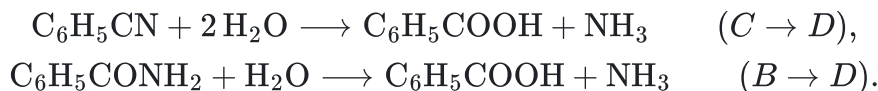


Identificación de *A*, *C*, *D*, *E*.

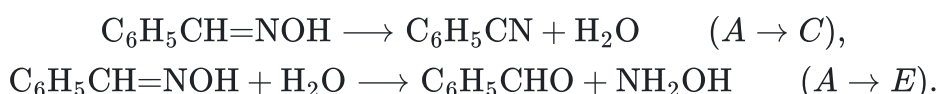
La deshidratación de la benzamida da *C*, **benzonitrilo**:



La hidrólisis tanto del nitrilo como de la amida da *D*, **ácido benzoico**:



El isómero *A*, que también pierde agua para formar benzonitrilo, pero que se hidroliza para dar un compuesto diferente, es la **oxima del benzaldehído**. Su deshidratación y su hidrólisis son

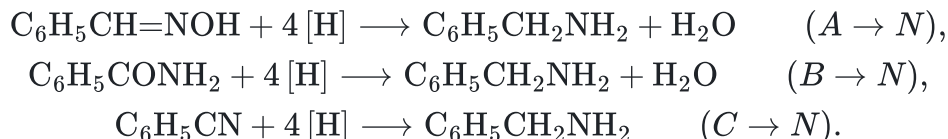


Aquí, el producto nitrogenado de la hidrólisis es la hidroxilamina, NO. Por tanto, *E* es **benzaldehído**. La transformación *E* → *D*, que no está rotulada, es una oxidación:



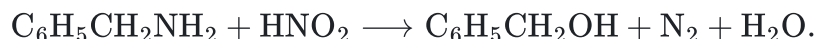
Identificación de *N*, *P* y resolución del sentido de las flechas de reducción.

La reducción de una aldoxima, un nitrilo o una amida primaria da la amina primaria correspondiente. En consecuencia, *A*, *B*, *C* dan todos *N*, **bencilamina**:



Estas reacciones requieren invertir los sentidos impresos junto a *N*.

La bencilamina reacciona con ácido nitroso para dar *P*, **alcohol bencílico**, con desprendimiento de nitrógeno:

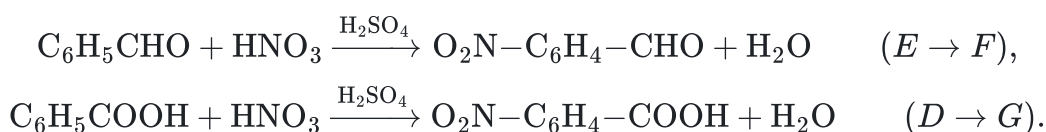


La oxidación controlada del alcohol bencílico produce benzaldehído, lo que confirma la conexión *P* → *E*:



Identificación de *F*, *G*, *H*, *I*, *J*.

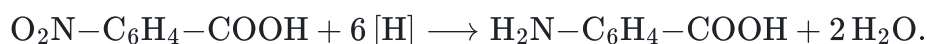
Tanto el grupo aldehído como el grupo carboxilo son **orientadores meta** en la sustitución electrófila aromática. Por consiguiente, los productos principales de la mononitración son *F*, **3-nitrobenzaldehído**, y *G*, **ácido 3-nitrobenzoico**:



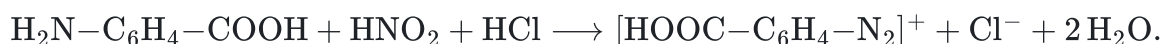
La oxidación del grupo aldehído de *F* da el mismo ácido *G*:



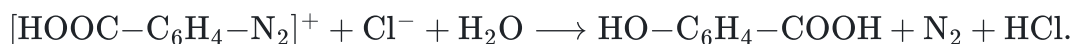
La reducción selectiva del grupo nitro da *H*, **ácido 3-aminobenzoico**:



La diazotación da *I*, **cloruro de 3-carboxibencenodiazonio**:



La hidrólisis de esta sal de diazonio da *J*, **ácido 3-hidroxibenzoico**:



La descarboxilación da fenol, en concordancia con la identidad de *K* establecida de forma independiente:



Esta última ecuación expresa la transformación global; pueden emplearse condiciones adecuadas de descarboxilación en medio alcalino, seguidas de una acidificación.

Completar $R \rightarrow S \rightarrow J$ mediante reacciones habituales.

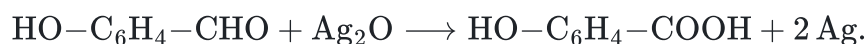
Se elige como *R* el **cloruro de 3-formilbencenodiazonio**. Su hidrólisis da *S*, **3-hidroxibenzaldehído**, mediante la misma transformación de diazonio a fenol utilizada en las otras ramas:



Una oxidación suave y selectiva del grupo aldehído da entonces *J*:



Por ejemplo, la oxidación con plata(I), seguida de un tratamiento en medio ácido, permite llevar a cabo esta transformación. Su estequiometría global puede representarse como



El grupo aldehído, fácilmente oxidable, permite utilizar condiciones suaves que preservan el grupo fenólico. Por tanto, ambas etapas de esta rama propuesta son transformaciones habituales.

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