

IChO 1987

Problemas teóricos y soluciones · Veszprém – Budapest, Hungría · 5 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1987/

Problema 1: Oxidación y fermentación de carbohidratos en una planta depuradora de aguas residuales

Durante el tratamiento de aguas residuales en una planta depuradora, el 45 % de sus carbohidratos $(\text{CH}_2\text{O})_n$ se oxida completamente, el 10 % experimenta una descomposición anaerobia por fermentación (dos componentes) y el resto permanece en los lodos. La producción total de gas es de 16 m^3 por día (25°C , 100 kPa).

1.1 ¿Cuál es la cantidad de carbohidratos que permanece en los lodos, expresada en kg por día?

1.2 Utilizando el calor de combustión del metano (-882 kJ mol^{-1}), calcule la cantidad de energía que puede producirse mediante la combustión del metano formado por día.

1.3 Sabiendo que la concentración de carbohidratos en las aguas residuales es de 250 mg dm^{-3} , calcule la cantidad diaria de aguas residuales tratadas en la planta en m^3 de agua por día.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Con dos cifras significativas:

- 1.1:** Permanecen 16 kg day^{-1} de carbohidratos en los lodos.
- 1.2:** La combustión del metano libera 52 MJ day^{-1} .
- 1.3:** La planta trata $1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ de aguas residuales.

Solución

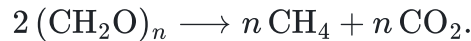
Las especies moleculares que intervienen son oxígeno $\text{O}=\text{O}$, dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, agua O y metano C . La fórmula de los carbohidratos $(\text{CH}_2\text{O})_n$ especifica una composición empírica, por lo que no se le puede asignar una estructura molecular ni una representación SMILES únicas. Aquí, una «unidad de CH_2O » es una unidad de recuento estequiométrico, no una molécula independiente.

1.1 — Carbohidratos que permanecen en los lodos

La oxidación completa produce dióxido de carbono y agua:



La parte 1.2 identifica el metano como un producto de la fermentación; el otro producto gaseoso es el dióxido de carbono. El estado de oxidación medio del carbono en los carbohidratos es cero. La formación de metano, con el carbono en -4 , se compensa con la formación de una cantidad igual de dióxido de carbono, con el carbono en $+4$:



Así, cada mol de unidades de composición de los carbohidratos produce:

- Por oxidación completa: 1 mol de CO_2 .
- Por fermentación: 0.5 mol de CH_4 y 0.5 mol de CO_2 .

Sea F la cantidad entrante de unidades de CH_2O en mol day^{-1} . Considerando que la producción de gas indicada corresponde al conjunto del dióxido de carbono y el metano,

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{CO}_2) &= (0.45 + 0.10/2)F = 0.50F, \\ \dot{n}(\text{CH}_4) &= (0.10/2)F = 0.05F,\end{aligned}$$

por lo que

$$\dot{n}_{\text{gas}} = 0.55F.$$

Utilizando la ley de los gases ideales con $T = 298.15\text{ K}$,

$$\dot{n}_{\text{gas}} = \frac{p\dot{V}}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(16 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 645.5 \text{ mol day}^{-1}.$$

Por tanto,

$$F = \frac{645.5}{0.55} = 1.174 \times 10^3 \text{ mol day}^{-1}.$$

La fracción que permanece en los lodos es

$$1 - 0.45 - 0.10 = 0.45.$$

Utilizando $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\dot{m}_{\text{sludge}} = 0.45F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 15.84 \text{ kg day}^{-1}.$$

Por consiguiente,

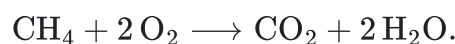
$$\boxed{\dot{m}_{\text{sludge}} \approx 16 \text{ kg day}^{-1}}.$$

1.2 — Energía procedente de la combustión del metano

La tasa de producción de metano es

$$\dot{n}(\text{CH}_4) = 0.05F = 58.68 \text{ mol day}^{-1}.$$

Su reacción de combustión es



Utilizando la entalpía de combustión dada, la cantidad positiva de calor liberado por día es

$$\dot{E} = -\dot{n}(\text{CH}_4)\Delta_c H = (58.68 \text{ mol day}^{-1})(882 \text{ kJ mol}^{-1}) = 5.175 \times 10^4 \text{ kJ day}^{-1}.$$

Así,

$$\boxed{\dot{E} \approx 52 \text{ MJ day}^{-1}}.$$

1.3 — Volumen diario de aguas residuales tratadas

La masa total entrante de carbohidratos es

$$\dot{m}_0 = F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 35.21 \text{ kg day}^{-1}.$$

Convierta la concentración dada:

$$250 \text{ mg dm}^{-3} = 250 \text{ g m}^{-3} = 0.250 \text{ kg m}^{-3}.$$

El caudal de aguas residuales requerido es, por tanto,

$$\dot{V}_{\text{water}} = \frac{\dot{m}_0}{c} = \frac{35.21 \text{ kg day}^{-1}}{0.250 \text{ kg m}^{-3}} = 140.8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Por consiguiente,

$$\dot{V}_{\text{water}} \approx 1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Identificación de un fosfato de sodio hidratado mediante valoración ácido-base

Se disuelven 500 mg de una sal de sodio hidratada del ácido fosfórico en 50.0 cm³ de ácido sulfúrico 0.1 molar. Esta disolución se diluye con agua destilada hasta 100.0 cm³ y se valoran 20.0 cm³ de ella con una disolución de NaOH 0.100 molar utilizando timolftaleína como indicador. La lectura media de la bureta es de 26.53 cm³. El pH en el punto final es 10.00.

Cuestiones:

2.1 Calcule la distribución porcentual en moles de todas las especies protonadas $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ en el punto final.

2.2 ¿Cuál es la fórmula estequiométrica de la sal?

Las constantes acumulativas de protonación vienen dadas por

$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n}$$

donde $\log \beta_1 = 11.70$; $\log \beta_2 = 18.6$; $\log \beta_3 = 20.6$.

Las masas atómicas relativas son: Na = 23.0; P = 31.0; H = 1.0; O = 16.0.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

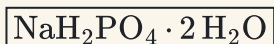
Respuestas

- 2.1:** La distribución en el punto final, incluido el fosfato no protonado, es aproximadamente:

Especie	Nombre	SMILES	Porcentaje molar
PO_4^{3-}	Fosfato	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.95%

Especie	Nombre	SMILES	Porcentaje molar
HPO_4^{2-}	Hidrogenofosfato	<chem>O=P(O)([O-])[O-]</chem>	97.97%
H_2PO_4^-	Dihidrogenofosfato	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>	0.078%
H_3PO_4	Ácido fosfórico	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	$7.8 \times 10^{-10}\%$

• **2.2: Dihidrogenofosfato de sodio dihidrato,**

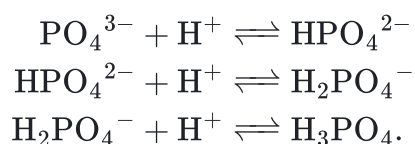


SMILES: [Na+].O=P(O)(O)[O-].O.O. Esta representación indica la composición iónica y dos moléculas de agua de cristalización; no se especifica el empaquetamiento cristalino.

Solución

2.1 — Distribución del fosfato

Los equilibrios sucesivos de protonación son



Aquí, el ion hidrógeno, o protón, tiene la representación SMILES [H+].

A pH 10.00,

$$h = [\text{H}^+] = 10^{-10.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

Tomando $\beta_0 = 1$, la fracción molar de la especie que contiene n protones unidos es

$$\alpha_n = \frac{\beta_n h^n}{D}, \quad D = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3.$$

Por tanto, las cantidades relativas son

$$\begin{aligned}\text{PO}_4^{3-} &: 1, \\ \text{HPO}_4^{2-} &: 10^{11.70-10.00} = 50.1187, \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- &: 10^{18.6-20.00} = 0.0398107, \\ \text{H}_3\text{PO}_4 &: 10^{20.6-30.00} = 3.98107 \times 10^{-10}.\end{aligned}$$

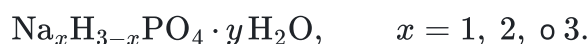
Así, $D = 51.1585$. Al dividir cada cantidad relativa entre D y multiplicar por 100, se obtienen los porcentajes indicados anteriormente.

Para el cálculo de la valoración, el número medio de protones unidos por grupo fosfato es

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \\ &= 0.979674736 + 2(0.000778183) + 3(7.78183 \times 10^{-12}) \\ &= 0.981231.\end{aligned}$$

2.2 — Identificación de la sal hidratada

Escribimos la sal como



La alícuota de 20.0 cm^3 contiene

$$m = 0.500 \text{ g} \times \frac{20.0}{100.0} = 0.100 \text{ g}$$

de la sal original, junto con

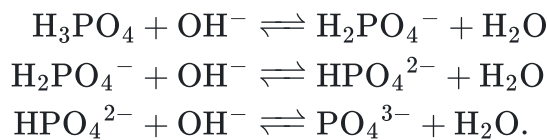
$$n_S = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0500 \text{ L}) \frac{20.0}{100.0} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

de ácido sulfúrico.

A pH 10, el ácido sulfúrico ($\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$) ha perdido sus dos protones ácidos y ha formado sulfato ($\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}^-])([\text{O}^-])$):



El hidróxido de sodio ($[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$) aporta iones hidróxido ($[\text{OH}^-]$), que forman agua (O) durante la neutralización. Los equilibrios de neutralización del fosfato son



La cantidad de hidróxido de sodio añadida es

$$n_B = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.02653 \text{ L}) = 2.653 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Tras descontar el consumo correspondiente a los dos protones ácidos del ácido sulfúrico, el consumo restante de base es

$$n_B - 2n_S = 2.653 \times 10^{-3} - 2.000 \times 10^{-3} = 6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Cada grupo fosfato posee inicialmente $3 - x$ protones ácidos y conserva, en promedio, $\bar{n} = 0.981231$ en el punto final. Despreciando los iones hidrógeno e hidróxido libres en el balance en el punto final, el consumo neto de base por mol de fosfato es, por consiguiente,

$$(3 - x) - \bar{n} = 2.018769 - x.$$

Si n_P es la cantidad de fosfato en la alícuota,

$$\boxed{6.530 \times 10^{-4} = (2.018769 - x)n_P}.$$

Por tanto, la masa molar de la sal hidratada debe ser

$$M = \frac{0.100 \text{ g}}{n_P} = \frac{(0.100 \text{ g})(2.018769 - x)}{6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

Los tres posibles contenidos de sodio dan:

x	Masa molar deducida	Evaluación
1	156.0 g mol^{-1}	Posible
2	2.874 g mol^{-1}	Imposible: la sal anhidra por sí sola tiene una masa molar de 142.0 g mol^{-1}
3	Requeriría una cantidad negativa de fosfato	Imposible

Por lo tanto, $x = 1$. La parte anhidra tiene una masa molar de

$$M_{\text{anhydrous}} = 23.0 + 2(1.0) + 31.0 + 4(16.0) = 120.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

El número de hidratación es

$$y = \frac{156.0 - 120.0}{18.0} = 2.00.$$

Por tanto,

dihidrogenofosfato de sodio dihidrato, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Como comprobación, esta fórmula predice

$$n_P = \frac{0.100}{156.0} = 6.41026 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

y, por tanto,

$$V_B = \frac{2.000 \times 10^{-3} + (1.018769)(6.41026 \times 10^{-4})}{0.100} = 0.0265306 \text{ L} = 26.53 \text{ cm}^3,$$

en concordancia con el volumen de valorante indicado.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Valoración potenciométrica de una mezcla de cloruro y cianuro con nitrato de plata

Se valoran potenciométricamente 25.00 cm^3 de una disolución neutra que contiene cloruro de potasio y cianuro de potasio con una disolución patrón de nitrato de plata 0.1000 molar a 25°C , utilizando un electrodo de plata y una semicelda normal de calomelanos con un puente salino de KNO_3 . La protonación de los iones cianuro es despreciable. La curva potenciométrica obtenida (fem (V)) frente a las lecturas de la bureta (en cm^3) se muestra en la Fig. 1.

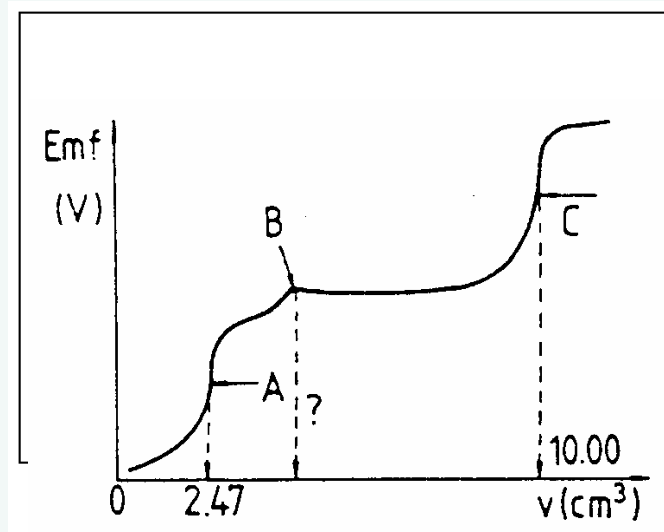


Fig. 1

3.1 Los puntos finales de las reacciones que tienen lugar durante la valoración están marcados con A, B y C. Escriba la ecuación iónica ajustada de cada reacción.

3.2 ¿Qué volumen de valorante se necesita para alcanzar el punto B?

3.3 Calcule las concentraciones de KCl y KCN (en mol dm⁻³) en la disolución de la muestra.

3.4 Calcule las lecturas de fem en los puntos A y C en voltios.

3.5 ¿Cuál es la relación molar Cl⁻/CN⁻ en la disolución y en el precipitado en el punto C?

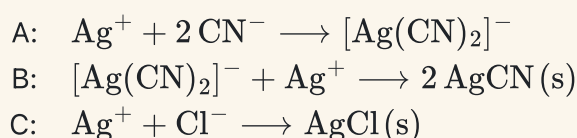
Datos:

$$\begin{aligned}E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= 0.800 \text{ V} \\E^\circ(\text{Calomelanos}) &= 0.285 \text{ V} \\K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) &= 10^{-15.8} \\K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) &= 10^{-9.75} \\\beta_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}\end{aligned}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• **3.1**



• **3.2** $V_B = 4.94 \text{ cm}^3$.

• **3.3** Las concentraciones calculadas son

$$c(\text{KCl}) = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{KCN}) = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}.$$

• **3.4**

$$E_A = 0.0467 \text{ V} \approx 0.047 \text{ V}, \quad E_C = 0.2287 \text{ V} \approx 0.229 \text{ V}.$$

• **3.5** En C:

• Relación de iones libres en disolución: $[\text{Cl}^-]/[\text{CN}^-] = 1.12 \times 10^6$.

• Relación cloruro/cianuro total disuelto, incluido el cianuro complejoado: 2.81 .

• Relación cloruro/cianuro en el precipitado: $\approx 1.024 \approx 1.02$.

Solución

Las especies químicas utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	Nombre	SMILES
Ag ⁺	Ion plata(I)	[Ag+]
Cl ⁻	Ion cloruro	[Cl-]
CN ⁻	Ion cianuro	[C-]#N

Especie	Nombre	SMILES
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Ion dicianoargentato(I)	<chem>N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N</chem>
AgCN	Cianuro de plata	<chem>[Ag+] . [C-]#N</chem>
AgCl	Cloruro de plata	<chem>[Ag+] . [Cl-]</chem>
KCN	Cianuro de potasio	<chem>[K+] . [C-]#N</chem>
KCl	Cloruro de potasio	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>
AgNO_3	Nitrato de plata	<chem>[Ag+] . [O-][N+](=O)[O-]</chem>
KNO_3	Nitrato de potasio	<chem>[K+] . [O-][N+](=O)[O-]</chem>

El SMILES del complejo utiliza flechas para los enlaces de coordinación; sus dos ligandos cianuro se unen a través del carbono, dando lugar a una coordinación lineal en torno a la plata. Los SMILES de las sales, con componentes desconectados, especifican unidades fórmula iónicas, no redes cristalinas. Los materiales de los electrodos son plata, $[\text{Ag}]$, y calomelanos (cloruro de mercurio(II)), $[\text{Cl-}] \cdot [\text{Hg+}]$ $[\text{Hg+}] \cdot [\text{Cl-}]$; estas representaciones tampoco describen sus estructuras sólidas extendidas.

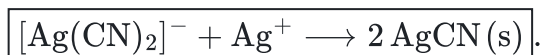
3.1 — Identificación de las reacciones

La elevada constante de formación del dicianoargentato(I) implica que, mientras haya cianuro disponible, la plata añadida queda fuertemente unida en el complejo soluble:



En la interpretación estequiométrica prevista, **A** señala la conversión del cianuro inicial en este complejo. En ese momento se ha añadido un mol de plata por cada dos moles de cianuro inicial.

La adición de más plata convierte el complejo en cianuro de plata insoluble:



La constante de equilibrio de esta reacción es

$$K = \frac{1}{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} = \frac{1}{10^{21.1} (10^{-15.8})^2} = 10^{10.5},$$

por lo que la precipitación está muy favorecida. **B** es su punto final estequiométrico: todo el cianuro inicial se contabiliza como cianuro de plata.

La plata restante precipita el cloruro:



C señala la finalización de esta última precipitación.

3.2 — Volumen en B

Sea $n_{\text{CN},0}$ la cantidad inicial de cianuro y c_t la concentración del valorante. En A,

$$c_t V_A = \frac{n_{\text{CN},0}}{2}.$$

La segunda reacción requiere otra cantidad igual de plata. Por tanto,

$$\boxed{V_B = 2V_A = 2(2.47) = 4.94 \text{ cm}^3}.$$

3.3 — Concentraciones iniciales

A partir de A,

$$n_{\text{CN},0} = 2c_t V_A = 2(0.1000)(2.47 \times 10^{-3}) = 4.94 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

En C, se ha consumido un mol de plata por cada mol de cianuro o cloruro inicial:

$$n_{\text{CN},0} + n_{\text{Cl},0} = c_t V_C = (0.1000)(10.00 \times 10^{-3}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

En consecuencia,

$$n_{\text{Cl},0} = 1.000 \times 10^{-3} - 4.94 \times 10^{-4} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Al dividir por el volumen inicial de la muestra se obtiene

$$c(\text{KCl}) = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

y

$$c(\text{KCN}) = \frac{4.94 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.4 — Fuerzas electromotrices

A 25 °C, utilizando las concentraciones como actividades ideales,

$$E_{\text{cell}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{calomel}} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Así,

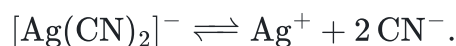
$$E_{\text{cell}} = 0.515 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

En A.

En el tratamiento idealizado de la curva de valoración, se supone que no hay precipitado en A. La concentración del complejo se toma como la cantidad de plata añadida dividida por el volumen total:

$$D_A = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]_A \approx \frac{(0.1000)(2.47 \times 10^{-3})}{(25.00 + 2.47) \times 10^{-3}} = 8.9916 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La disociación tiene lugar según



Escribiendo $s_A = [\text{Ag}^+]_A$, el balance estequiométrico da

$$[\text{CN}^-]_A = 2s_A.$$

Por tanto,

$$\beta_2 = \frac{D_A}{s_A(2s_A)^2} = \frac{D_A}{4s_A^3},$$

y, en consecuencia,

$$s_A = \left(\frac{8.9916 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{21.1}} \right)^{1/3} = 1.2132 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La sustitución en la ecuación de Nernst da

$$E_A = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.2132 \times 10^{-8}) = 0.0467 \text{ V}.$$

En C.

Ambos precipitados están presentes, por lo que se aplican las dos relaciones del producto de solubilidad. Definamos

$$s = [\text{Ag}^+], \quad \ell = [\text{Cl}^-], \quad c = [\text{CN}^-], \quad d = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-].$$

Entonces

$$\ell = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{s}, \quad c = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})}{s},$$

y

$$d = \beta_2 s c^2 = \frac{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2}{s}.$$

En el punto final estequiométrico global, las cargas de los iones espectadores se cancelan. Por tanto, la electroneutralidad exige

$$s = \ell + c + d.$$

Obsérvese que el complejo aporta una carga negativa, aunque contiene dos ligandos cianuro. La sustitución da

$$s^2 = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) + K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + \beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2.$$

Numéricamente,

$$s = \sqrt{10^{-9.75} + 10^{-15.8} + 10^{21.1-31.6}} = 1.4472 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Así,

$$E_C = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.4472 \times 10^{-5}) = 0.2287 \text{ V}.$$

3.5 — Relaciones cloruro/cianuro en C

Para los **iones libres**, al dividir las dos ecuaciones del producto de solubilidad se elimina la concentración de plata:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})} = 10^{-9.75+15.8} = 10^{6.05} = 1.12 \times 10^6.$$

Sin embargo, la mayor parte del cianuro disuelto está complejado. Las concentraciones calculadas anteriormente dan

$$\begin{aligned} &= 1.2287 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{CN}^-] &= 1.0951 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] &= 2.1850 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Si la relación solicitada en disolución contabiliza **todo el cianuro disuelto**, cada complejo debe aportar dos unidades de cianuro:

$$\begin{aligned}
 R_{\text{dissolved}} &= \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \\
 &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + 2\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} \\
 &= \boxed{2.81}.
 \end{aligned}$$

En el **precipitado**, cada unidad fórmula de cloruro de plata contiene un cloruro y cada unidad fórmula de cianuro de plata contiene un cianuro. Despreciando las pequeñas fracciones disueltas, como en el tratamiento estequiométrico previsto,

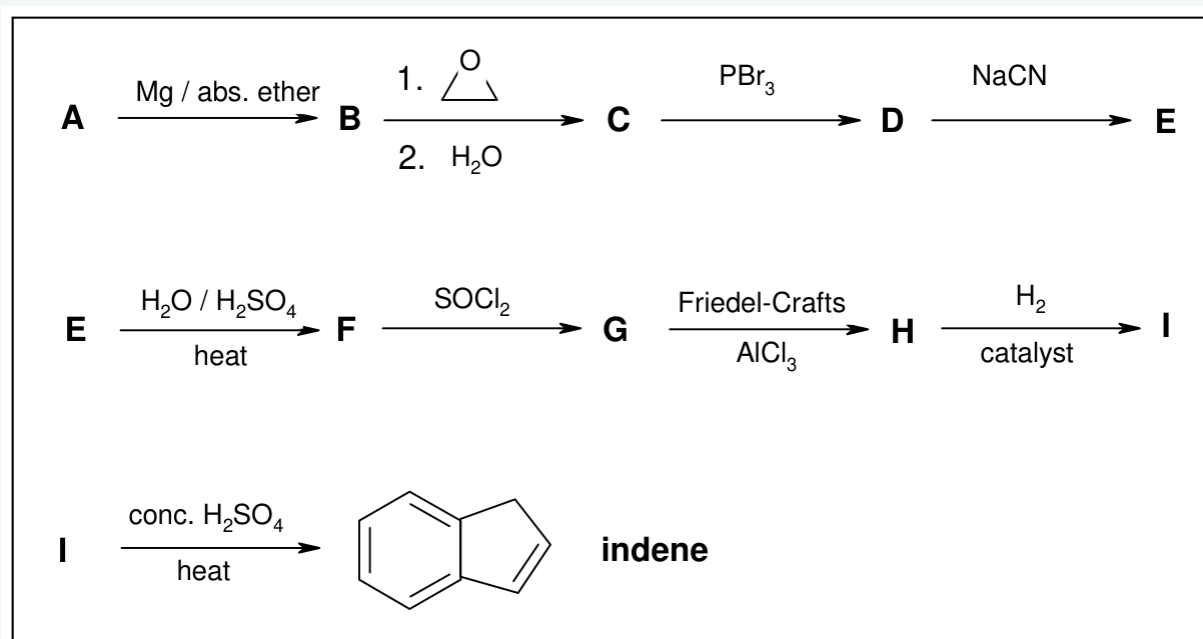
$$R_{\text{precipitate}} \approx \frac{n_{\text{Cl},0}}{n_{\text{CN},0}} = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{4.94 \times 10^{-4}} = 1.0243 \approx 1.02.$$

Si se restaran las cantidades disueltas calculadas, se obtendría 1.02374, que se redondea al mismo resultado.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Secuencia de reacciones que conduce al indeno (compuestos A-I)

Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **A** a **I** de la siguiente secuencia de reacciones.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Problema 4 — compuestos A–I. Tomando el bromobenceno como haluro de partida:

- **A:** Bromobenceno, C_6H_5Br . SMILES: BrC1CCCCC1.
- **B:** Bromuro de fenilmagnesio, C_6H_5MgBr . SMILES: Br[Mg]C1CCCCC1.
- **C:** 2-Feniletan-1-ol, $C_6H_5CH_2CH_2OH$. SMILES: OCCc1ccccc1.
- **D:** (2-Bromoetil)benceno, $C_6H_5CH_2CH_2Br$. SMILES: BrCCc1ccccc1.
- **E:** 3-Fenilpropanonitrilo, $C_6H_5CH_2CH_2CN$. SMILES: N#CCCc1ccccc1.
- **F:** Ácido 3-fenilpropanoico, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$. SMILES: O=C(O)CCc1ccccc1.
- **G:** Cloruro de 3-fenilpropanoilo, $C_6H_5CH_2CH_2COCl$. SMILES: O=C(Cl)CCc1ccccc1.
- **H:** Indan-1-ona, C_9H_8O . SMILES: O=C1CCc2ccccc21.
- **I:** Indan-1-ol, $C_9H_{10}O$. SMILES sin especificar la estereoquímica: OC1CCc2ccccc21. Con un catalizador de hidrogenación aquiral, es una mezcla racémica de O[C@H]1CCc2ccccc21 y O[C@@H]1CCc2ccccc21.

El halógeno de partida no está especificado de forma unívoca; la elección del bromuro proporciona una secuencia completa coherente.

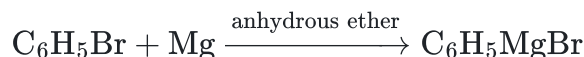
Solución

Problema 4

El producto final es el **indeno**, SMILES C1C=Cc2ccccc21. Su anillo de cinco miembros contiene tres carbonos además de los dos compartidos con el anillo aromático. Por tanto, la ciclación de Friedel-Crafts indicada requiere un anillo aromático que lleve la cadena $-CH_2CH_2COCl$. La reacción con óxido de etileno aporta dos carbonos a la cadena lateral, y el cianuro aporta el tercero.

A → B: formación del reactivo de Grignard

El magnesio se inserta en el enlace carbono-bromo del bromobenceno en éter anhidro:

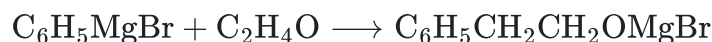


Así, **A** es bromobenceno y **B** es bromuro de fenilmagnesio.

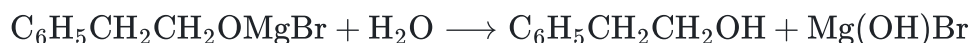
El SMILES de **B** representa la conectividad formal. En éter, el centro de magnesio está coordinado por el disolvente, y el reactivo puede existir en forma de especies asociadas.

B → C: adición de dos carbonos mediante óxido de etileno

El anillo de tres miembros que contiene oxígeno es el **óxido de etileno (oxirano)**, SMILES C1CO1. El grupo fenilo ataca a un carbono del anillo, abriéndolo y formando un alcóxido de magnesio:



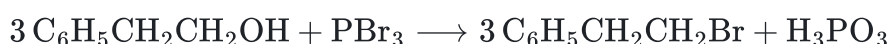
El intermedio es **bromuro de 2-feniletanolato de magnesio**, representado formalmente por el SMILES Br[Mg]OCCc1ccccc1. El agua protona su oxígeno:



Por consiguiente, **C** es 2-feniletan-1-ol. Los dos carbonos equivalentes del óxido de etileno se convierten en los dos grupos metileno situados entre el grupo fenilo y el grupo hidroxilo.

C → D: sustitución del hidroxilo por bromo

El tribromuro de fósforo convierte el alcohol primario en el bromuro correspondiente:



Así, **D** es (2-bromoetil)benceno.

D → E: sustitución por cianuro

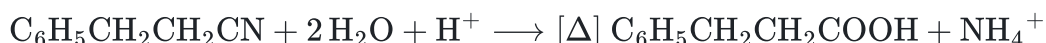
El cianuro ataca a través del carbono y desplaza al bromuro mediante una reacción S_N2 :



Esto añade un carbono a la cadena lateral. Por tanto, **E** es 3-fenilpropanonitrilo.

E → F: hidrólisis ácida del nitrilo

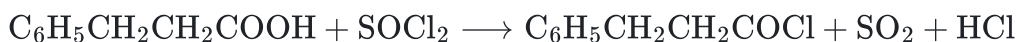
El calentamiento con ácido sulfúrico acuoso hidroliza el nitrilo para dar un ácido carboxílico. La ecuación iónica neta ajustada es:



El carbono del nitrilo se convierte en el carbono del carboxilo, mientras que el nitrógeno se convierte en **amonio**, SMILES $[\text{NH}_4^+]$, en la disolución ácida. Por ello, **F** es ácido 3-fenilpropanoico.

F → G: formación del cloruro de acilo

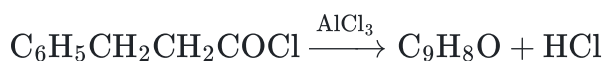
El cloruro de tionilo convierte el ácido carboxílico en su cloruro de acilo:



Así, **G** es cloruro de 3-fenilpropanoilo.

G → H: acilación intramolecular de Friedel–Crafts

El cloruro de aluminio activa el cloruro de acilo. El anillo aromático forma un enlace con el carbono del acilo en una posición orto respecto a la cadena lateral existente, cerrando un anillo de cinco miembros:

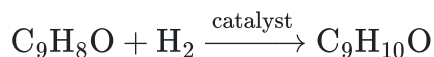


El nuevo anillo comprende el carbono del carbonilo, los dos carbonos metilénicos y dos carbonos aromáticos adyacentes. Su carbono carbonílico se encuentra directamente junto a un carbono aromático de fusión, lo que permite identificar **H** como **indan-1-ona**.

Las dos posiciones orto disponibles son equivalentes y dan el mismo producto.

H → I: reducción de la cetona

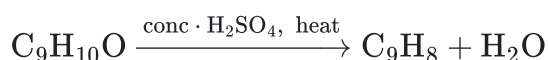
La hidrogenación catalítica reduce el grupo carbonilo a un alcohol secundario:



Por tanto, **I** es **indan-1-ol**. El carbono que lleva el grupo alcohol es estereogénico. Con un catalizador aquiral, la hidrogenación por cualquiera de las dos caras del carbonilo da los dos enantiómeros en cantidades iguales.

I → indeno: deshidratación

El calentamiento del indan-1-ol con ácido sulfúrico concentrado elimina agua:



Se elimina el grupo hidroxilo del carbono 1 y un hidrógeno del carbono metilénico vecino, formando el doble enlace entre los carbonos 1 y 2. Esto produce la estructura del indeno mostrada en el enunciado.

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

Problema 5: Cuestiones de química orgánica: cloración, alcoholes, aldohexosas, isómeros de C₄H₈, lecitina, ciclo del ácido cítrico, NAD⁺

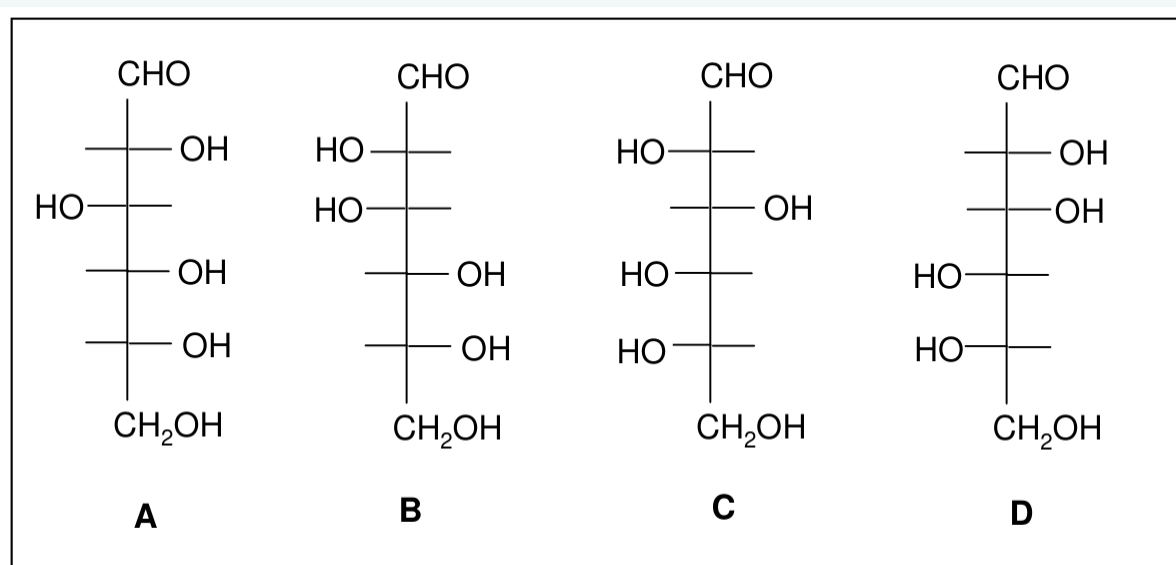
5.1 ¿Qué proporción de productos primarios / secundarios / terciarios cabe esperar estadísticamente en la cloración del metilbutano a alta temperatura? Suponga que la velocidad de la reacción de sustitución es igual para todos los enlaces C-H.

5.2 ¿Cuáles de los siguientes alcoholes: pentan-1-ol, pentan-2-ol y 2-metilbutan-2-ol reaccionan con los reactivos que se indican a continuación?

1) ácido sulfúrico concentrado y frío; 2) CrO₃ / H₂SO₄; 3) ZnCl₂ / HCl; 4) I₂ / NaOH

5.3 ¿Cuáles de las siguientes estructuras de aldohexosas son:

1) pares de enantiómeros, 2) pares de diastereómeros?



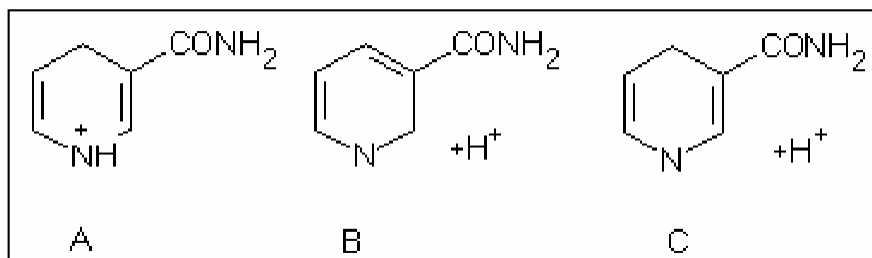
5.4 Dos hidrocarburos de la misma fórmula molecular, C₄H₈, reaccionan fácilmente con hidrógeno en presencia de un catalizador de platino. Durante la ozonólisis se forma únicamente etanal (acetaldehído) en ambos casos. Los espectros de RMN de ¹H de los dos compuestos muestran dos tipos de protones en una proporción de 3 a 1. Dibuje las estructuras de los compuestos descritos.

5.5 Seleccione los componentes del grupo que se indica a continuación que pueden obtenerse durante la hidrólisis completa de la lecitina (un fosfolípido): serina, ácido fosfórico, esfingosina, colina, glicerol, mio-inositol, ácido fosfatídico y ácidos grasos).

5.6 ¿Cuáles de los siguientes ácidos carboxílicos pueden formarse en el ciclo de los ácidos tricarboxílicos (ciclo del ácido cítrico de Krebs):

ácido maleico (ácido cis-butenodioico), ácido mandélico (ácido α-hidroxifeniletanoico), ácido málico (ácido 2-hidroxibutanodioico), ácido tricarbálico (ácido propano-1,2,3-tricarboxílico), ácido oxalacético (ácido 2-oxobutanodioico), ácido cetoglutarico (ácido 2-oxopentanodioico), ácido fumárico (ácido trans-butenodioico) y ácido acetoacético (ácido 3-oxobutanoico).

5.7 ¿En cuál de las estructuras (A, B o C) se convierte la porción (parte) de nicotinamida del NAD⁺ durante la captación de hidrógeno para formar NADH?



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** Productos de monoclорación primarios : secundarios : terciarios = **9 : 2 : 1**, correspondientes al 75.0%, 16.7% y 8.33%.
- **5.2:** Los resultados son:

Alcohol	1) H ₂ SO ₄ concentrado y frío	2) CrO ₃ /H ₂ SO ₄	3) ZnCl ₂ /HCl, prueba de Lucas habitual a temperatura ambiente	4) I ₂ /NaOH
Pentan-1-ol CCCCCO	Reacciona	Reacciona	No se observa reacción durante el tiempo habitual de la prueba; reacciona al calentar	Negativa
Pentan-2-ol CC(O)CCC	Reacciona	Reacciona	Reacciona más lentamente	Positiva
2-Metilbutan-2-ol CC(O)(C)CC	Reacciona	No presenta la oxidación habitual	Reacciona rápidamente	Negativa

- **5.3:** Pares de enantiómeros: **A–C y B–D**. Pares de diastereómeros: **A–B, A–D, B–C y C–D**.
- **5.4:** **cis-(Z)-But-2-eno** $C/C=C\backslash C$ y **trans-(E)-but-2-eno** $C/C=C/C$.
- **5.5:** **Ácido fosfórico** $OP(=O)(O)O$, **colina** $C[N^+](C)(C)CCO$, **glicerol** $OCC(O)CO$ y **ácidos grasos** $[*]C(=O)O$. Aquí $[*]$ denota un resto hidrocarbonado de ácido graso no especificado.
- **5.6:** **Ácido L-(S)-málico** $O=C(O)[C@@H](O)CC(=O)O$, **ácido oxaloacético** $O=C(O)C(=O)CC(=O)O$, **ácido 2-oxoglutarico** $O=C(O)C(=O)CCC(=O)O$ y **ácido fumárico** $O=C(O)/C=C/C(=O)O$.
- **5.7:** **C**, la **porción de 1,4-dihidronicotinamida del NADH**, $[*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1$. Aquí $[*]$ representa el sustituyente que conecta el nitrógeno del anillo con el resto del cofactor y que permanece inalterado.

Solución

5.1 — Cloración estadística

El metilbutano es el **2-metilbutano**, CC(C)CC, cuya estructura condensada es $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

Si las velocidades de sustitución son iguales para todos los enlaces C–H, la probabilidad de sustitución en un tipo concreto de carbono es proporcional al número de hidrógenos unidos a ese tipo de carbono.

Entorno del carbono	Número de hidrógenos unidos	Clase de producto
Tres grupos metilo	$3 \times 3 = 9$	Primario
Un grupo metileno	2	Secundario
Un grupo metino	1	Terciario
Total	12	

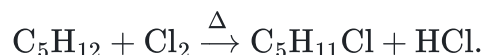
Por tanto,

$$n(1^\circ) : n(2^\circ) : n(3^\circ) = 9 : 2 : 1.$$

Las fracciones correspondientes son

$$\frac{9}{12} = 75.0\%, \quad \frac{2}{12} = 16.7\%, \quad \frac{1}{12} = 8.33\%.$$

La ecuación ajustada de la monocloración es



El cloro tiene el SMILES ClCl; el cloruro de hidrógeno tiene el SMILES Cl.

Hay cuatro productos de monocloración constitucionalmente distintos:

Producto	SMILES	Peso estadístico
1-Cloro-2-metilbutano racémico	<chem>ClC[C@H](C)CC</chem> y <chem>ClC[C@@H](C)CC</chem>	6
1-Cloro-3-metilbutano	<chem>ClCCC(C)C</chem>	3
2-Cloro-3-metilbutano racémico	<chem>C[C@H](Cl)C(C)C</chem> y <chem>C[C@@H](Cl)C(C)C</chem>	2
2-Cloro-2-metilbutano	<chem>CC(Cl)(C)CC</chem>	1

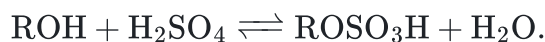
Los dos productos primarios corresponden, en conjunto, a $6 + 3 = 9$ hidrógenos. Los enantiómeros de cada producto racémico tienen rendimientos estadísticos iguales.

5.2 — Reacciones de los alcoholes

Los tres alcoholes son, respectivamente, primario, secundario y terciario. Sus diferencias de comportamiento en la oxidación y la sustitución se deben al grado de sustitución del carbono que porta el grupo hidroxilo.

1) Ácido sulfúrico concentrado y frío

Los tres alcoholes reaccionan con el ácido sulfúrico, OS(=O)(=O)O. Son posibles la protonación y la formación de hidrogenosulfatos de alquilo:

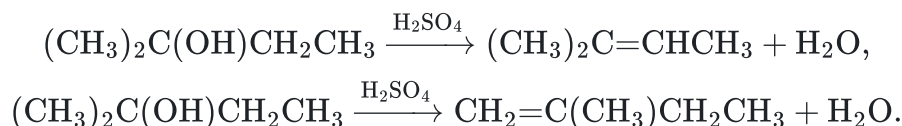


El agua tiene el SMILES O.

Para los tres alcoholes, las estructuras de los ésteres sulfúricos correspondientes son:

Éster sulfúrico derivado del alcohol	SMILES
Hidrogenosulfato de pentilo	<chem>CCCCCOS(=O)(=O)O</chem>
Hidrogenosulfato de pentan-2-ilo	<chem>CC(OS(=O)(=O)O)CCC</chem>
Hidrogenosulfato de 2-metilbutan-2-ilo	<chem>CC(C)(OS(=O)(=O)O)CC</chem>

Estas estructuras no implican que un único éster sulfúrico sea el producto exclusivo a cualquier concentración de ácido y temperatura. En particular, el alcohol terciario también experimenta con facilidad una deshidratación catalizada por ácido:

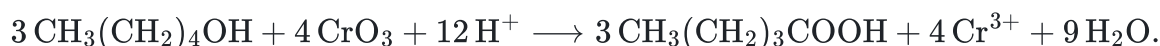


Los alquenos son el **2-metilbut-2-eno**, CC(C)=CC, y el **2-metilbut-1-eno**, C=C(C)CC. Por tanto, la respuesta cualitativa es positiva para los tres alcoholes.

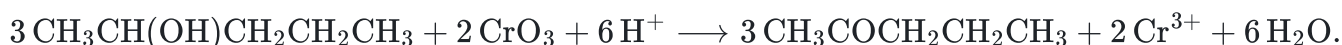
2) Trióxido de cromo en ácido sulfúrico

El trióxido de cromo, O=[Cr](=O)=O, oxida los alcoholes primarios y secundarios en las condiciones habituales de medio acuoso ácido.

El pentan-1-ol se oxida, pasando por **pentanal**, CCCC=O, hasta **ácido pentanoico**, CCCC(=O)O. La ecuación iónica global ajustada es



El pentan-2-ol se oxida a **pentan-2-ona**, CC(=O)CCC:

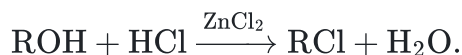


Aquí el ion hidrógeno es $[\text{H}^+]$ y el ion cromo(III) es $[\text{Cr}^{3+}]$; se han omitido los iones sulfato espectadores.

El alcohol terciario no tiene ningún hidrógeno en el carbono que porta el grupo hidroxilo. Por ello, no experimenta la oxidación habitual de alcohol a compuesto carbonílico sin que se rompan enlaces carbono-carbono.

3) Cloruro de zinc y ácido clorhídrico: el reactivo de Lucas

El cloruro de zinc, $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-]$, favorece la sustitución del grupo hidroxilo por cloruro:



Los cloruros correspondientes son:

Alcohol de partida	Cloruro obtenido	SMILES
Pentan-1-ol	1-Cloropentano	<chem>CCCCCl</chem>
Pentan-2-ol	2-Cloropentano	<chem>CC(Cl)CCC</chem>
2-Metilbutan-2-ol	2-Cloro-2-metilbutano	<chem>CC(Cl)(C)CC</chem>

El alcohol terciario reacciona rápidamente porque la formación de un carbocatión terciario es relativamente favorable. El alcohol secundario reacciona más lentamente. El alcohol primario no da el resultado positivo habitual en la prueba de Lucas a temperatura ambiente; su sustitución es mucho más

lenta y puede lograrse al calentar.

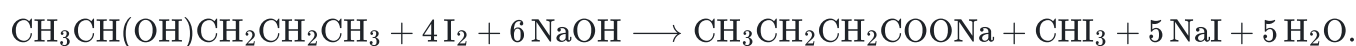
El problema no especifica ninguna configuración para el pentan-2-ol, por lo que los SMILES de sus derivados dejan esa estereoquímica sin especificar.

4) Yodo e hidróxido de sodio: la reacción del yodoformo

El yodo, I_2 , y el hidróxido de sodio, $[Na^+] \cdot [OH^-]$, dan una reacción del yodoformo positiva con una metilcetona o con un alcohol que pueda oxidarse a una metilcetona.

Solo el pentan-2-ol posee el grupo $CH_3CH(OH)^-$ necesario. Primero forma pentan-2-ona; la yodación y la escisión posteriores producen **yodoformo**, $IC(I)I$, y **butanoato de sodio**, $CCCC(=O)[O^-] \cdot [Na^+]$.

La ecuación global ajustada es



El yoduro de sodio tiene el SMILES $[Na^+] \cdot [I^-]$.

El resultado positivo se observa como un precipitado amarillo de yodoformo. El pentan-1-ol no posee el esqueleto carbonado necesario, y el alcohol terciario no puede experimentar la oxidación necesaria a una metilcetona.

5.3 — Enantiómeros y diastereómeros

Lea cada proyección de Fischer desde el extremo aldehído y anote las posiciones de los grupos hidroxilo en C2, C3, C4 y C5. Los enlaces horizontales de Fischer apuntan hacia el observador; los verticales se alejan de él.

Estructura	Posiciones de los grupos hidroxilo, de C2 a C5	Identidad	SMILES estereoquímico de cadena abierta
A	Derecha, izquierda, derecha, derecha	D-Glucosa	$O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
B	Izquierda, izquierda, derecha, derecha	D-Manosa	$O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
C	Izquierda, derecha, izquierda, izquierda	L-Glucosa	$O=C[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO$
D	Derecha, derecha, izquierda, izquierda	L-Manosa	$O=C[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO$

Los enantiómeros tienen configuraciones opuestas en **todos** los centros estereogénicos. Por consiguiente,

Enantiómeros: A-C y B-D.

Los diastereómeros difieren en algunos centros estereogénicos, pero no en todos:

Diastereómeros: A-B, A-D, B-C, C-D.

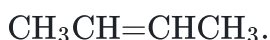
Más concretamente, A-B y C-D difieren solo en C2 y son **epímeros en C2**. A-D y B-C difieren en C3, C4 y C5.

5.4 — Identificación de los dos hidrocarburos

La fórmula molecular indica un grado de insaturación:

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

La hidrogenación y la ozonólisis permiten identificar esta insaturación como un doble enlace carbono-carbono. Puesto que la ozonólisis produce únicamente **etanal**, $\text{CC}=\text{O}$, cada carbono del doble enlace debe portar un grupo metilo y un hidrógeno. Por tanto, la conectividad es

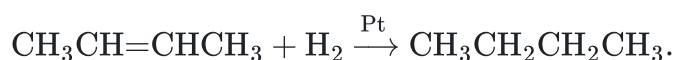


Esta conectividad presenta dos isómeros geométricos:

- **cis-(Z)-But-2-eno**, $\text{C/C}=\text{C}\backslash\text{C}$: dibuje los dos grupos metilo en el **mismo lado** del doble enlace.
- **trans-(E)-But-2-eno**, $\text{C/C}=\text{C}/\text{C}$: dibuje los dos grupos metilo en **lados opuestos** del doble enlace.

En cada dibujo, cada carbono del alqueno también porta un hidrógeno.

Ambos compuestos se hidrogenan a **butano**, CCCC :



El hidrógeno tiene el SMILES $[\text{H}][\text{H}]$; el platino se representa mediante $[\text{Pt}]$.

Por ejemplo, con un tratamiento reductor posterior con zinc, su ozonólisis puede escribirse:



Las especies adicionales son el ozono, $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$; el zinc, $[\text{Zn}]$; y el óxido de zinc, $[\text{Zn}+2].[\text{O}-2]$.

En cualquiera de los dos isómeros, la simetría hace equivalentes los dos grupos metilo y equivalentes los dos hidrógenos del alqueno. Por tanto, los números de protones obtenidos por integración son

$$6 : 2 = \boxed{3 : 1},$$

tal como se requiere.

5.5 — Hidrólisis completa de la lecitina

Aquí, lecitina significa **fosfatidilcolina**. Contiene un esqueleto de glicerol, dos grupos éster de ácidos grasos y un diéster fosfórico que conecta el glicerol con la colina.

Un SMILES genérico de su conectividad es $\text{C}[\text{N}+](\text{C})(\text{C})\text{CCOP}(=\text{O})([\text{O}-])\text{OCC}(\text{OC}(=\text{O})[*:2])\text{COC}(=\text{O})[*:1]$.

Los comodines con etiquetas de mapeo representan los dos restos hidrocarbonados no especificados. La estereoquímica del glicerol es irrelevante para identificar los productos de la hidrólisis completa.

La hidrólisis completa rompe los dos enlaces éster carboxílicos y los dos enlaces éster fosfóricos. En consecuencia, un mol de lecitina produce:

Componente	Cantidad por mol de lecitina
Glicerol	1 mol
Ácidos grasos	2 mol
Ácido fosfórico	1 mol
Colina	1 mol

Representando la fosfatidilcolina zwitteriónica neutra como PC, una ecuación ajustada de la hidrólisis ácida es



El protón del miembro izquierdo permite equilibrar la carga del catión colina cuando el producto que contiene fósforo se escribe como ácido fosfórico neutro.

El **ácido fosfatídico**, cuyo SMILES genérico en la forma de ácido neutro es O=P(O)(O)OCC(OC(=O)[*:2])COC(=O)[*:1], puede formarse durante la hidrólisis parcial. Todavía contiene enlaces éster y, por tanto, no es un producto final de la hidrólisis **completa**.

5.6 — Ácidos que pertenecen al ciclo del ácido cítrico

Cuatro de los ácidos enumerados corresponden a intermediarios del ciclo:

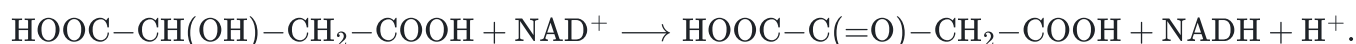
Ácido seleccionado	Motivo
Ácido L-(S)-málico	Su base conjugada, el L-malato, se forma por hidratación estereoespecífica del fumarato.
Ácido oxaloacético	El oxaloacetato se forma por oxidación del malato y se regenera al final del ciclo.
Ácido 2-oxoglutarico	También se denomina ácido α -cetoglutarico; es el intermediario del ciclo que consiste en un ácido dicarboxílico de cinco carbonos con un grupo 2-oxo.
Ácido fumárico	Su base conjugada, el fumarato, es el dicarboxilato del ciclo con insaturación trans.

Por ejemplo, utilizando las formas ácidas para mostrar sus esqueletos carbonados, la hidratación es



donde el sustrato es trans y el producto tiene la configuración L-(S).

La oxidación posterior es



Las demás opciones se excluyen por los siguientes motivos:

Ácido excluido	SMILES	Motivo
Ácido maleico	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>	Tiene geometría cis; el ciclo contiene trans-fumarato.
Ácido mandélico	<chem>O=C(O)C(O)c1ccccc1</chem>	Este hidroxiaácido aromático no es un intermediario del ciclo.
Ácido tricarbálico	<chem>O=C(O)CC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	No es un intermediario del ciclo; a diferencia del ácido cítrico, carece del grupo hidroxilo.
Ácido acetoacético	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	Pertenece al metabolismo de los cuerpos cetónicos, en lugar de ser un intermediario del propio ciclo.

Como comparación, el **ácido cítrico** tiene el SMILES O=C(O)CC(O)(CC(=O)O)C(=O)O.

5.7 — Reducción del anillo de nicotinamida

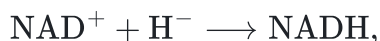
La estructura correcta es **C**.

Asigne la posición 1 al nitrógeno del anillo de nicotinamida. Durante la reducción, se transfiere un **equivalente de hidruro** —un núcleo de hidrógeno junto con dos electrones— a **C4**, el carbono situado frente al nitrógeno.

La semirreacción de reducción ajustada es



De forma equivalente, el balance formal de la transferencia de hidruro es



donde el hidruro tiene el SMILES [H-]; esta notación no implica la existencia de un ion hidruro libre en disolución acuosa.

Las estructuras relevantes del anillo son:

Estado	SMILES de la porción de nicotinamida
Porción de piridinio oxidada del NAD^+	<chem>[*][n+]1cc(C(=O)N)ccc1</chem>
Porción de 1,4-dihidronicotinamida reducida del NADH	<chem>[*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1</chem>

Aquí [*] representa el enlace ribosilo con el resto del cofactor, que permanece inalterado.

La adición de hidruro y la reorganización de los electrones π del anillo neutralizan el nitrógeno. C4 se convierte en un carbono metilénico, y los dobles enlaces restantes son $\text{C2}=\text{C3}$ y $\text{C5}=\text{C6}$. Estas son precisamente las características que se muestran en **C**.

En una deshidrogenación de un sustrato, como la oxidación del malato descrita anteriormente, el segundo hidrógeno se libera al medio como H^+ , lo que explica el protón dibujado junto a C. La estructura A, en cambio, muestra un nitrógeno protonado con carga positiva; B tiene una disposición incorrecta de los dobles enlaces.

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.