

IChO 1988

Problemas teóricos y soluciones · Espoo, Finlandia · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1988/

Problema 1: Flatlandia: el sistema periódico de un mundo bidimensional

El sistema periódico de los elementos de nuestro mundo tridimensional se basa en los cuatro números cuánticos del electrón $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n - 1$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; y $s = \pm 1/2$. En Flatlandia, un mundo bidimensional, el sistema periódico se basa, por tanto, en tres números cuánticos del electrón: $n = 1, 2, 3, \dots$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n - 1)$; y $s = \pm 1/2$, donde m_l desempeña conjuntamente el papel de l y m_l del mundo tridimensional. Las siguientes tareas se refieren a este mundo bidimensional, en el que se supone que la experiencia química y física adquirida en nuestro mundo sigue siendo aplicable.

1.1 Dibuje los cuatro primeros períodos de la tabla periódica de los elementos de Flatlandia. Numere los elementos según su carga nuclear. Utilice los números atómicos (Z) como símbolos de los respectivos elementos. Escriba la configuración electrónica de cada elemento.

1.2 Dibuje los orbitales híbridos de los elementos con $n = 2$. ¿Qué elemento constituye la base de la química «orgánica» en Flatlandia? Encuentre los análogos en Flatlandia del etano, el eteno y el ciclohexano. ¿Qué tipos de compuestos cíclicos aromáticos son posibles?

1.3 ¿Qué reglas de Flatlandia corresponden a las reglas del octeto y de los 18 electrones del mundo tridimensional?

1.4 Prediga gráficamente las tendencias de las primeras energías de ionización de los elementos de Flatlandia con $n = 2$. Muestre gráficamente cómo aumentan las electronegatividades de los elementos en la tabla periódica de Flatlandia.

1.5 Dibuje los diagramas de energía de los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas homonucleares neutras de los elementos con $n = 2$. ¿Cuáles de estas moléculas son estables en Flatlandia?

1.6 Considere compuestos binarios sencillos de los elementos ($n = 2$) con el elemento de $Z = 1$. Dibuje sus estructuras de Lewis, prediga sus geometrías y proponga análogos para ellos en el mundo tridimensional.

1.7 Considere los elementos con $n \leq 3$. Proponga un análogo de nuestro mundo y escriba su símbolo químico para cada uno de estos elementos de Flatlandia. A partir de esta analogía química y física, prediga qué elementos bidimensionales son sólidos, líquidos o gaseosos a presión y temperatura normales.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1** Utilizando la analogía habitual con el principio de Aufbau, los cuatro primeros períodos contienen **2, 6, 6 y 10 elementos**, respectivamente: $Z = 1-2, 3-8, 9-14, 15-24$. La tabla completa y las configuraciones se presentan más adelante.
- **1.2** Los híbridos disponibles son sp , **lineales a 180°** , y sp^2 , **trigonales a 120°** . El elemento **5** es el análogo del carbono. Si se representa el elemento 5 mediante **X** y el elemento 1 mediante **H**, los análogos del etano, el eteno y el ciclohexano son **X_2H_4, X_2H_2 y X_6H_6** . En el modelo ideal de hibridación no son posibles los anillos aromáticos convencionales de tipo benceno; la limitación de esta conclusión se analiza más adelante.
- **1.3** Las reglas correspondientes son la **regla de los seis electrones** y la **regla de los diez electrones**.
- **1.4** La primera energía de ionización aumenta en general de $Z = 3$ a 8, con descensos previstos en **5 y 7**. La electronegatividad aumenta, a grandes rasgos, **hacia la derecha y hacia arriba**; el elemento **7** es el más electronegativo de estos elementos de los grupos principales.
- **1.5** Los órdenes de enlace previstos para los dímeros de $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ son 1, 0, 1, 2, 1, 0. Por tanto, el modelo elemental de orbitales moleculares predice dímeros enlazados para **3, 5, 6 y 7**.
- **1.6** Los hidruros más sencillos son: elemento 3, **EH**, predominantemente iónico; elemento 4, **EH₂**, lineal como molécula aislada; elemento 5, **EH₃**, trigonal plano; elemento 6, **EH₂**, angular; elemento 7, **EH**, diatómico. El elemento 8 no tiene ningún hidruro estable ordinario.
- **1.7** Los análogos propuestos, en orden de $Z = 1$ a 14, son **H, He, Li, Be, C, O, F, Ne, Na, Mg, Si, S, Cl, Ar**. Se predice que son sólidos **3, 4, 5, 9, 10, 11, 12**; gaseosos, **1, 2, 6, 7, 8, 13, 14**; **no se predice que ninguno sea líquido**.

Solución

Los números cuánticos determinan exactamente las capacidades de los orbitales. Para construir una tabla periódica química, es necesaria una analogía adicional: utilizo el orden habitual de Aufbau, sustituyendo l por $|m_l|$, junto con el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

Notación de las estructuras. La notación SMILES ordinaria no permite codificar un sistema periódico diferente. Por ello, $[*:5]$ representa a continuación un átomo comodín etiquetado como **elemento 5 de Flatlandia**, no el boro ordinario. El número situado después de los dos puntos es una etiqueta según esta convención. $[H]$ representa el elemento 1. Estas representaciones SMILES describen la conectividad y los órdenes de enlace formales; el texto que las acompaña especifica el recuento de electrones y la geometría en Flatlandia.

1.1 — Tabla periódica y configuraciones electrónicas

Para un valor dado de n , los números cuánticos orbitales permitidos son

$$m_l = -(n-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, n-1.$$

Hay $2n-1$ orbitales espaciales, cada uno de los cuales puede alojar dos electrones. Por tanto,

$$N_n = 2(2n-1) = 4n-2.$$

En consecuencia, las **capacidades de las cuatro primeras capas** son 2, 6, 10, 14.

Podemos dar nombre a las subcapas por analogía:

Subcapa	Valores de m_l	Orbitales espaciales	Capacidad electrónica
s	0	1	2
p	-1, +1	2	4
d	-2, +2	2	4
f	-3, +3	2	4

El análogo del orden $n + l$ utiliza $n + |m_l|$; cuando las sumas son iguales, se llena primero la subcapa con menor n . Hasta el cuarto período, esto da

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

En particular, $3d$ se llena en el cuarto período. Por tanto, las capacidades de las capas difieren de las longitudes de los períodos.

El esquema solicitado de la tabla periódica es:

Período	s^1	s^2	Bloque d 1	Bloque d 2	Bloque d 3	Bloque d 4	p^1	p^2	p^3	p^4 , capa cerrada
1	1									2
2	3	4					5	6	7	8
3	9	10					11	12	13	14
4	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

El elemento 2 se sitúa junto a los demás elementos de capa cerrada, pese a tener la configuración $1s^2$.

Definamos las configuraciones internas de capas cerradas

$$[2] = 1s^2, \quad [8] = 1s^2 2s^2 2p^4, \quad [14] = 1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4.$$

Las configuraciones de Aufbau sin redistribuciones son:

Z	Configuración electrónica	Z	Configuración electrónica
1	$1s^1$	13	$[8] 3s^2 3p^3$
2	$1s^2$	14	$[8] 3s^2 3p^4$
3	$[2] 2s^1$	15	$[14] 4s^1$
4	$[2] 2s^2$	16	$[14] 4s^2$
5	$[2] 2s^2 2p^1$	17	$[14] 3d^1 4s^2$
6	$[2] 2s^2 2p^2$	18	$[14] 3d^2 4s^2$
7	$[2] 2s^2 2p^3$	19	$[14] 3d^3 4s^2$
8	$[2] 2s^2 2p^4$	20	$[14] 3d^4 4s^2$
9	$[8] 3s^1$	21	$[14] 3d^4 4s^2 4p^1$
10	$[8] 3s^2$	22	$[14] 3d^4 4s^2 4p^2$
11	$[8] 3s^2 3p^1$	23	$[14] 3d^4 4s^2 4p^3$
12	$[8] 3s^2 3p^2$	24	$[14] 3d^4 4s^2 4p^4$

Conviene hacer una salvedad respecto a las excepciones de los metales de transición. Trasladar la preferencia empírica por las subcapas d semillenas y llenas sugiere las configuraciones alternativas

$$Z = 17 : [14] 3d^2 4s^1, \quad Z = 19 : [14] 3d^4 4s^1.$$

Estos son los posibles análogos de las redistribuciones de tipo cromo y cobre. Determinar si realmente se producen requiere conocer las energías relativas de los orbitales y de las interacciones, que no se proporcionan.

1.2 — Orbitales híbridos y análogos orgánicos

La capa $n = 2$ contiene un orbital s y dos orbitales p reales, que podemos denominar p_x y p_y . Ambos se encuentran en el plano de Flatlandia.

Hay dos posibilidades de hibridación:

1. Hibridación sp

$$h_{\pm} = \frac{s \pm p_x}{\sqrt{2}}.$$

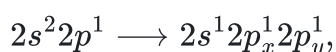
Dibuje dos lóbulos grandes de los orbitales híbridos orientados en sentidos opuestos a lo largo de una línea recta, a 180° . El orbital p_y no utilizado tiene dos lóbulos de signos opuestos perpendiculares a esa línea, pero también situados en el plano. Puede formar un enlace π .

2. Hibridación sp^2

$$h_k = \frac{s}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos \theta_k p_x + \sin \theta_k p_y), \quad \theta_k = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ.$$

Dibuje tres lóbulos grandes de los orbitales híbridos a lo largo de tres semirrectas separadas por 120° , con un lóbulo posterior más pequeño opuesto a cada lóbulo grande. No queda ningún orbital p sin utilizar.

El elemento 5 tiene tres electrones de valencia. La promoción permite



de modo que puede formar tres enlaces covalentes y alcanzar una capa de valencia de seis electrones. Desempeña el papel del carbono como elemento versátil capaz de formar cadenas y estructuras.

Para este apartado, representemos el elemento 5 mediante **X** y el elemento 1 mediante **H**.

Análogo solicitado	Fórmula y nombre en Flatlandia	SMILES de conectividad en Flatlandia	Geometría
Etano, CC	X_2H_4 , análogo del etano en Flatlandia	<chem>[*:5]([H])([H])</chem> <chem>[*:5]([H])[H]</chem>	Un enlace sencillo entre dos centros sp^2 ; cada centro también se enlaza a dos átomos de hidrógeno. Las tres direcciones de enlace en cada centro forman ángulos de aproximadamente 120° .

Análogo solicitado	Fórmula y nombre en Flatlandia	SMILES de conectividad en Flatlandia	Geometría
Eteno, C=C	X ₂ H ₂ , análogo del eteno en Flatlandia	[H][*:5]=[*:5][H]	Cada centro presenta hibridación <i>sp</i> . Los cuatro núcleos se encuentran en una línea recta. El doble enlace consta de un enlace σ y un enlace π situado en el plano.
Ciclohexano, C1CCCCC1	X ₆ H ₆ , análogo del ciclohexano en Flatlandia	[*:5]1([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]([H])1[H]	Un hexágono regular plano con enlaces sencillos en el anillo, ángulos internos de aproximadamente 120° y un hidrógeno orientado hacia fuera en cada vértice.

El análogo cíclico tiene doce enlaces σ : seis alrededor del anillo y seis con el hidrógeno. Está completamente saturado. No son posibles las conformaciones tridimensionales de silla y de bote.

Para la **aromaticidad ordinaria de tipo benceno**, cada átomo del anillo necesita orbitales para su esqueleto σ , además de un orbital independiente que permita un solapamiento π cíclico continuo. Un centro sp^2 en Flatlandia ha utilizado los tres orbitales de valencia disponibles. Un centro sp conserva un orbital p , pero las direcciones ideales de sus enlaces σ son colineales y no permiten cerrar un anillo sin tensión.

Por tanto, la construcción elemental mediante hibridación **no permite anillos orgánicos aromáticos convencionales de tipo benceno**. Este argumento no demuestra que sea imposible cualquier agregado concebible con enlaces curvados o con aromaticidad σ .

1.3 — Análogos de las reglas del octeto y de los 18 electrones

Para los enlaces de los elementos de los grupos principales, los orbitales de valencia disponibles son un orbital s y dos orbitales p :

$$2(1 + 2) = 6 \text{ electrones.}$$

Por tanto,

regla del octeto $\longrightarrow$ regla de los seis electrones.

La primera capa conserva su cierre con dos electrones.

Para los enlaces de los metales de transición, el conjunto correspondiente de orbitales s , p y d contiene

$$1 + 2 + 2 = 5$$

orbitales espaciales. Por consiguiente,

$$2(1 + 2 + 2) = 10 \text{ electrones,}$$

y

regla de los 18 electrones $\longrightarrow$ regla de los diez electrones.

Como en nuestro mundo, estas son reglas útiles de recuento para capas cerradas, no garantías de que todo compuesto estable las cumpla.

1.4 — Energías de ionización y electronegatividades

A lo largo del segundo período, el aumento de la carga nuclear liga en general con mayor fuerza a los electrones de valencia. Dos efectos electrónicos conocidos interrumpen esa tendencia.

Elemento	Configuración de valencia	Característica prevista de la primera energía de ionización
3	$2s^1$	Baja: la extracción del electrón deja la primera capa cerrada.
4	$2s^2$	Mayor: la subcapa $2s$ está llena.
5	$2s^2 2p^1$	Un descenso respecto a 4: el electrón extraído se encuentra en la subcapa $2p$, menos penetrante.
6	$2s^2 2p^2$	Aumenta: los dos orbitales p están ocupados por un electrón cada uno, con espines paralelos.
7	$2s^2 2p^3$	Se prevé un descenso respecto a 6: uno de los orbitales p contiene ahora un par; la ionización reduce la repulsión por apareamiento y deja la subcapa p semillena.
8	$2s^2 2p^4$	La mayor del período: mayor atracción nuclear y una capa de valencia completa.

Para la gráfica solicitada, sitúe $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ en el eje horizontal y la primera energía de ionización en el eje vertical. Dibuje una secuencia globalmente ascendente, con descensos locales en 5 y 7:

$$I_1(3) \nearrow I_1(4) \searrow I_1(5) \nearrow I_1(6) \searrow I_1(7) \nearrow I_1(8).$$

Esto define una curva cualitativa; el problema no proporciona energías de ionización numéricas.

Para la electronegatividad, dibuje flechas en la tabla periódica:

aumento a lo largo de un período de los grupos principales: $\longrightarrow$

aumento al ascender en un grupo: $\uparrow$

Así, la dirección general de aumento es hacia la esquina superior derecha, excluyendo la columna de capa cerrada en el tratamiento elemental habitual. El elemento 7, al que le falta un electrón para completar un sexteto, ocupa la posición análoga a la del flúor.

1.5 — Diagramas de orbitales moleculares y dímeros estables

Elija el eje internuclear como eje x .

- Los dos orbitales $2s$ producen σ_s y σ_s^* .
- Los dos orbitales $2p_x$ producen σ_p y σ_p^* .
- Los dos orbitales $2p_y$ producen π_p y π_p^* .

Hay **un solo orbital π enlazante y un solo orbital π antienlazante**. No existe la doble degeneración π conocida en tres dimensiones.

Un orden convencional con una mezcla s - p relativamente débil es

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_p < \pi_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

Para esbozar cada diagrama, dibuje estos seis niveles horizontales en orden de energía creciente.

Llene cada nivel ocupado con un par de flechas, una hacia arriba y otra hacia abajo, según la siguiente tabla. Los niveles internos ocupados $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ son comunes a todas las moléculas y sus contribuciones

se cancelan en el cálculo del orden de enlace.

Cada átomo aporta $Z - 2$ electrones de valencia, de modo que el dímero contiene $2(Z - 2)$.

$$\text{Orden de enlace} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

Dímero	Electrones de valencia	Configuración de los orbitales moleculares de valencia	Orden de enlace	Predicción elemental
Dímero del elemento 3	2	σ_s^2	1	Enlazado
Dímero del elemento 4	4	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2$	0	Sin enlace covalente neto
Dímero del elemento 5	6	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2$	1	Enlazado
Dímero del elemento 6	8	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2$	2	Enlazado
Dímero del elemento 7	10	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2$	1	Enlazado
Dímero del elemento 8	12	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2(\sigma_p^*)^2$	0	Sin enlace covalente neto

Las representaciones de conectividad correspondientes son:

Especie o límite de disociación previsto	SMILES
Dímero del elemento 3	[*:3][*:3]
Dos átomos separados del elemento 4	[*:4].[*:4]
Dímero del elemento 5	[*:5][*:5]
Dímero del elemento 6	[*:6]=[*:6]
Dímero del elemento 7	[*:7][*:7]
Dos átomos separados del elemento 8	[*:8].[*:8]

Una mezcla s - p más intensa puede invertir el orden de los dos niveles enlazantes derivados de orbitales p :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_p < \sigma_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

En esta alternativa, sitúe el último par del dímero del elemento 5 en π_p en lugar de σ_p . Todos los órdenes de enlace indicados y las conclusiones sobre la estabilidad permanecen inalterados.

Todos los niveles ocupados en estos diagramas elementales contienen electrones apareados. En particular, se predice que el dímero del elemento 6 es diamagnético.

Aquí, «no enlazado» significa **sin estabilización covalente neta en este modelo elemental de orbitales moleculares**; un orden de enlace formal nulo no excluye por sí solo las interacciones débiles ni el enlace inducido por la correlación electrónica.

1.6 — Hidruros, estructuras de Lewis y geometrías

En la siguiente tabla, E representa el elemento especificado en la columna Z . Todo enlace covalente ordinario contiene dos electrones, y el hidrógeno requiere un dueto.

Z	Hidruro de Flatlandia y SMILES	Estructura de Lewis y geometría	Análogo tridimensional propuesto
3	Hidruro del elemento 3, EH , [*+ : 3] . [H-]	Predominantemente un catión del elemento 3 y un anión hidruro. Coloque un par de electrones en el ion hidruro. El material condensado es iónico; una especie aislada de dos núcleos es lineal.	Hidruro de litio, LiH , [Li+] . [H-]
4	Dihidruro del elemento 4, EH_2 , [H] [* : 4] [H]	Dos enlaces sencillos, sin pares solitarios en el átomo central. La molécula aislada es lineal, 180° , y utiliza híbridos <i>sp</i> . Solo tiene cuatro electrones alrededor del átomo central y es deficiente en electrones.	Hidruro de berilio, BeH_2 , [H] [Be] [H]
5	Trihidruro del elemento 5, EH_3 , [* : 5] ([H]) ([H]) [H]	Tres enlaces sencillos y ningún par solitario en el átomo central. Geometría trigonal plana, con ángulos de aproximadamente 120° y un sexteto completo.	Metano, CH_4 , C
6	Dihidruro del elemento 6, EH_2 , [H] [* : 6] [H]	Dos enlaces sencillos y un par solitario en el átomo central. Tres dominios de pares electrónicos dan lugar a una molécula angular: ángulo idealizado de 120° , reducido por la mayor repulsión del par solitario.	Agua, H_2O , O
7	Hidruro del elemento 7, EH , [H] [* : 7]	Un enlace sencillo y dos pares solitarios en el elemento 7. Lo rodea un sexteto completo. La molécula es diatómica y, por tanto, lineal.	Fluoruro de hidrógeno, HF , [H] F
8	Ningún hidruro sencillo estable ordinario	La capa de valencia ya está cerrada.	El neón no tiene ningún hidruro estable ordinario.

Los recuentos de electrones del átomo central en los tres hidruros covalentes que cumplen la regla del sexteto son

$$\begin{aligned}
 Z = 5 : & \quad 3 \text{ pares enlazantes} = 6 \text{ electrones,} \\
 Z = 6 : & \quad 2 \text{ pares enlazantes} + 1 \text{ par solitario} = 6 \text{ electrones,} \\
 Z = 7 : & \quad 1 \text{ par enlazante} + 2 \text{ pares solitarios} = 6 \text{ electrones.}
 \end{aligned}$$

El hidruro del elemento 4 es la excepción deficiente en electrones. Como ocurre con el hidruro de berilio ordinario, la formación de puentes o la polimerización podrían aumentar la coordinación en la fase condensada; la predicción de geometría lineal se refiere a su monómero aislado.

Estas analogías se refieren al papel químico y a la tendencia de enlace. No implican números de coordinación ni cantidades de pares solitarios idénticos en los dos mundos.

1.7 — Elementos análogos y estados físicos

Para los tres primeros períodos, elija los análogos utilizando los siguientes criterios:

- La primera capa cerrada y las posiciones del bloque *s* se corresponden directamente.
- El elemento 5 desempeña el papel del carbono, con una capa de valencia semillena y capacidad para formar estructuras.
- Los elementos 6 y 7 necesitan dos y un electrones adicionales, respectivamente, para completar sus capas de valencia, por lo que desempeñan papeles análogos a los del oxígeno y el flúor.
- El período siguiente repite esas relaciones.

Z en Flatlandia	Análogo propuesto	Razón de la analogía	Estado previsto
1	H	Un electrón; química de la primera capa basada en la formación de un dueto	Gaseoso
2	He	Primera capa cerrada	Gaseoso
3	Li	Metal s^1 del segundo período	Sólido
4	Be	Metal s^2 del segundo período	Sólido
5	C	Elemento capaz de formar cadenas y estructuras covalentes	Sólido
6	O	Le faltan dos electrones para cerrar la capa; química covalente divalente	Gaseoso
7	F	Le falta un electrón para cerrar la capa; química análoga a la de los halógenos	Gaseoso
8	Ne	Segunda capa de valencia cerrada	Gaseoso
9	Na	Metal s^1 del tercer período	Sólido
10	Mg	Metal s^2 del tercer período	Sólido
11	Si	Homólogo más pesado del elemento 5, formador de estructuras	Sólido
12	S	Homólogo más pesado y divalente del elemento 6	Sólido
13	Cl	Homólogo más pesado del elemento 7, de carácter halógeno	Gaseoso
14	Ar	Capa de valencia cerrada del tercer período	Gaseoso

Por tanto,

Sólidos: 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12

Gases: 1, 2, 6, 7, 8, 13, 14

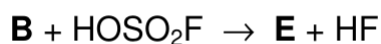
Líquidos: ninguno entre estos elementos.

Estas asignaciones de estado físico son las predicciones solicitadas a partir de la analogía química, no deducciones basadas únicamente en el recuento de números cuánticos.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Fluoruros de un elemento A y mapas de densidad electrónica del compuesto E

Al calentar una mezcla de **A** y flúor (relación molar 1 : 9, presión aproximada de 1 MPa) hasta 900 °C, se forman tres compuestos (**B**, **C** y **D**). Los tres productos son sólidos cristalinos a temperatura ambiente, con puntos de fusión inferiores a 150 °C. Se determina que el contenido de flúor de **C** es del 36.7 % y el de **D**, del 46.5 % (en masa). Cuando **B** se trata con HOSO_2F anhidro a -75 °C, se forma un compuesto **E**:



E es un sólido que permanece estable durante semanas a 0 °C, pero se descompone en cuestión de días a temperatura ambiente. La distribución de densidad electrónica de **E**, obtenida mediante estudios de difracción de rayos X, se muestra en dos planos secantes y mutuamente perpendiculares (véase la Fig. 1).

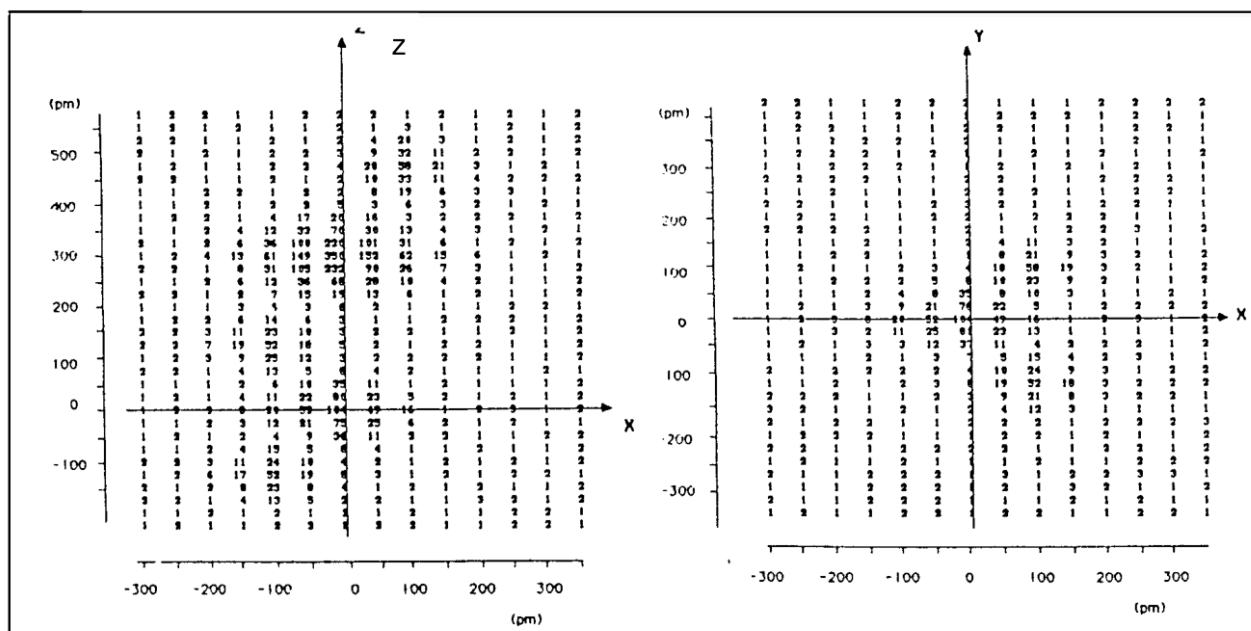


Fig. 1

Los números indicados en los mapas corresponden a la densidad electrónica en las proximidades de los átomos de **E** en función de las coordenadas espaciales. Los máximos que aparecen en estos mapas coinciden con las posiciones de los átomos, y sus valores son aproximadamente proporcionales al número de electrones del átomo en cuestión.

2.1 Indique dónde se encuentran los máximos dibujando curvas de nivel a su alrededor que conecten puntos de igual densidad electrónica. Etiquete cada máximo para indicar la identidad de los átomos de **E**.

2.2 Al tratar 450.0 mg de **C** con un exceso de mercurio, se liberaron 53.25 ml de **A** a una presión de 101.0 kPa y una temperatura de 25 °C. Calcule la masa atómica relativa de **A**.

2.3 Identifique **A**, **B**, **C**, **D** y **E**.

2.4 Utilice la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR) para proponer las geometrías de los pares de electrones de **B** y **C**. A partir de los dos mapas de densidad electrónica, esboce la geometría molecular de **E**.

La mezcla original se hidrolizó en agua. **B** reacciona para dar **A**, liberando oxígeno y produciendo fluoruro de hidrógeno en disolución acuosa. La hidrólisis de **C** da lugar a **A** y oxígeno (en una relación molar de 4 : 3) y produce una disolución acuosa de AO_3 y fluoruro de hidrógeno. **D** se hidroliza para dar una disolución acuosa de AO_3 y fluoruro de hidrógeno.

2.5 Escriba las ecuaciones de las tres reacciones de hidrólisis.

2.6 La hidrólisis cuantitativa de una mezcla de **B**, **C** y **D** produce 60.2 ml de gas (medidos a 290 K y 100 kPa). El contenido de oxígeno de este gas es del 40.0% (en volumen). La cantidad de AO_3 disuelta en agua se valora con una disolución acuosa 0.1 molar de FeSO_4 , de la que se consumen 36.0 ml. Durante la valoración, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y el AO_3 se reduce a **A**. Calcule la composición (% en moles) de la mezcla original de **B**, **C** y **D**.

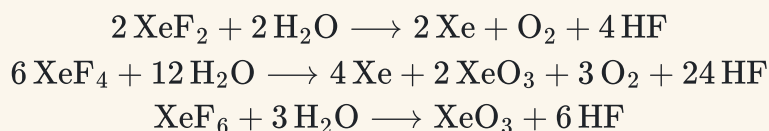
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

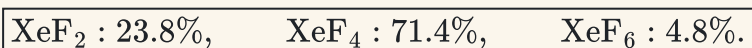
- **2.1:** En el mapa xz , etiquete los máximos de mayor a menor z : **F, Xe, O, S, O**. En el mapa xy , etiquete el máximo central común como **S**, el máximo con y positivo como **F** y el máximo con y negativo como **O**. En concreto, el máximo de **52** en $(-100, -125)$ del mapa xz es **O**, y el máximo de **58** en $(+100, +100)$ del mapa xy es **F**.
- **2.2:** $A_r(\text{A}) \approx 131.3$, adimensional.
- **2.3:**

Etiqueta	Identidad	SMILES
A	Xenón, Xe	[Xe]
B	Difluoruro de xenón, XeF_2	F[Xe]F
C	Tetrafluoruro de xenón, XeF_4	F[Xe](F)(F)F
D	Hexafluoruro de xenón, XeF_6	F[Xe](F)(F)(F)(F)F
E	Fluoruro fluorosulfato de xenón(II), FXeOSO_2F	F[Xe]OS(=O)(=O)F

- **2.4:** **B** tiene una geometría de pares de electrones de bipirámide trigonal y una geometría molecular lineal. **C** tiene una geometría de pares de electrones octaédrica y una geometría molecular cuadrada plana. **E** presenta una unidad $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}$ aproximadamente lineal, una unión $\text{Xe}-\text{O}-\text{S}$ angular y una coordinación aproximadamente tetraédrica alrededor del azufre. Su flúor unido al azufre se encuentra en la región de y positivo del mapa xy .
- **2.5:**



- **2.6:** La mezcla original contiene, en moles,



Solución

2.1 — Máximos de densidad electrónica

Los máximos localizan los centros atómicos. Sus alturas permiten distinguir el átomo pesado de xenón del azufre y de los átomos más ligeros de oxígeno y flúor. Los números de electrones pertinentes son

$$Z(\text{Xe}) = 54, \quad Z(\text{S}) = 16, \quad Z(\text{F}) = 9, \quad Z(\text{O}) = 8.$$

La identificación del xenón se confirma de forma independiente mediante el cálculo de la masa atómica en 2.2.

El dibujo de las curvas de nivel debe contener curvas interiores cerradas, unas dentro de otras, alrededor de los siguientes centros. Las coordenadas están expresadas en pm; salvo los dos máximos etiquetados (52 y 58), son lecturas aproximadas del mapa.

Mapa	Posición	Átomo y función estructural
$xz,$ $y = 0$	Pico pequeño situado más arriba, aproximadamente en $(+100, +475)$	F , unido a Xe
$xz,$ $y = 0$	Pico muy grande cerca de $(0, +300)$	Xe
$xz,$ $y = 0$	Pico cerca de $(-100, +125)$, entre Xe y S	O , que forma un puente entre Xe y S
$xz,$ $y = 0$	Pico central cerca de $(0, 0)$	S
$xz,$ $y = 0$	$(-100, -125)$, máximo 52	O , oxígeno terminal unido a S
$xy,$ $z = 0$	Pico central cerca de $(0, 0)$	S , el mismo átomo que en el otro mapa
$xy,$ $z = 0$	$(+100, +100)$, máximo 58	F , unido a S
$xy,$ $z = 0$	Pico inferior derecho, aproximadamente en $(+100, -125)$	O , el otro oxígeno terminal unido a S

Las curvas de nivel conectan puntos de igual densidad, con valores más altos hacia cada centro; es adecuado interpolar entre los puntos impresos de la cuadrícula. Por ejemplo, una curva de nivel de densidad 55 puede encerrar el máximo de flúor de 58, pero no puede encerrar el máximo de oxígeno de 52.

La distinción entre estos dos picos es coherente con

$$\frac{58}{52} = 1.115 \approx \frac{9}{8},$$

la relación entre los números de electrones del flúor y del oxígeno.

Contando el azufre compartido una sola vez, se obtiene un átomo de Xe, uno de S, tres de O y dos de F.

2.2 — Masa atómica relativa de A

El mercurio elimina el flúor de **C**, liberando **A** elemental. La masa de la muestra que no corresponde al flúor es

$$m(\text{A}) = (450.0 \text{ mg})(1 - 0.367) = 284.85 \text{ mg} = 0.28485 \text{ g}.$$

Utilizando $T = 298.15 \text{ K}$ y $R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$n(\text{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{(101.0 \text{ kPa})(0.05325 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

El elemento gaseoso es xenón monoatómico, lo que concuerda con el gran máximo de densidad electrónica. Por tanto,

$$M(\text{A}) = \frac{0.28485 \text{ g}}{2.16968 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 131.2865 \text{ g mol}^{-1}.$$

Así,

$$A_r(\text{A}) \approx 131.3.$$

2.3 — Identificación de A–E

La masa atómica y el mapa de densidad electrónica identifican **A** como xenón.

Para un fluoruro XeF_n , la fracción másica de flúor w_F satisface

$$w_F = \frac{nM(\text{F})}{M(\text{Xe}) + nM(\text{F})}.$$

Por tanto, utilizando $M(\text{F}) = 19.00 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n = \frac{w_F}{1 - w_F} \frac{M(\text{Xe})}{M(\text{F})}.$$

Para **C**,

$$n = \frac{0.367}{0.633} \frac{131.2865}{19.00} = 4.006 \approx 4,$$

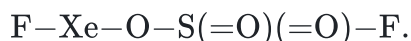
por lo que **C** es tetrafluoruro de xenón, XeF_4 .

Para **D**,

$$n = \frac{0.465}{0.535} \frac{131.2865}{19.00} = 6.006 \approx 6,$$

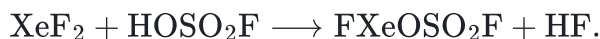
por lo que **D** es hexafluoruro de xenón, XeF_6 .

Los mapas establecen la conectividad de **E** como



Así, **E** es fluoruro fluorosulfato de xenón(II). Los dobles enlaces convencionales representan los dos enlaces terminales azufre–oxígeno.

El ácido fluorosulfúrico, HOSO_2F , tiene el SMILES `OS(=O)(=O)F`; el fluoruro de hidrógeno, HF , tiene el SMILES `[H]F`. La reacción es



En ella se sustituye un flúor unido al xenón por un grupo fluorosulfato unido a través de un oxígeno. Por tanto, **B** es difluoruro de xenón, XeF_2 .

2.4 — Geometrías de los pares de electrones y geometrías moleculares

En **B**, XeF_2 , el xenón tiene dos pares enlazantes y tres pares solitarios: AX_2E_3 . Cinco dominios electrónicos dan lugar a una **disposición de los pares de electrones de bipirámide trigonal**. Los tres pares solitarios ocupan posiciones ecuatoriales, dejando los átomos de flúor en las dos posiciones axiales. En consecuencia, la molécula es **lineal**, con un ángulo de enlace de 180° .

En **C**, XeF_4 , el xenón tiene cuatro pares enlazantes y dos pares solitarios: AX_4E_2 . Seis dominios electrónicos dan lugar a una **disposición octaédrica de los pares de electrones**. Los pares solitarios ocupan posiciones opuestas, dejando los cuatro átomos de flúor en un plano. En consecuencia, la molécula es **cuadrada plana**, con ángulos entre enlaces adyacentes de 90° .

Para **E**, el esquema solicitado puede describirse de la siguiente manera:

1. Sitúe el azufre en el máximo central común de los dos mapas.
2. En el plano xz , dibuje el oxígeno puente por encima y a la izquierda de S. Continúe desde este oxígeno hacia arriba y a la derecha hasta Xe, y después más arriba y a la derecha hasta el F terminal unido a Xe. La unidad $\text{O}-\text{Xe}-\text{F}$ es aproximadamente rectilínea.
3. Dibuje un enlace terminal azufre-oxígeno hacia abajo y a la izquierda en el plano xz , hacia el máximo de oxígeno de 52.
4. Dibuje los otros dos enlaces del azufre en el plano xy : el **F** unido al azufre se encuentra en x positivo, y positivo, y el otro **O** terminal se encuentra en x positivo, y negativo.

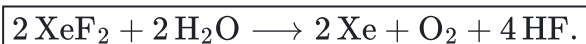
Por tanto, el azufre presenta una **coordinación tetraédrica** aproximada con tres átomos de oxígeno y un átomo de flúor. La unidad puente $\text{S}-\text{O}-\text{Xe}$ es **angular**, mientras que $\text{F}-\text{Xe}-\text{O}$ es aproximadamente **lineal**.

Los SMILES indicados en 2.3 especifican la conectividad; no codifican estas geometrías de coordinación del xenón ni la orientación de la molécula en los planos representados.

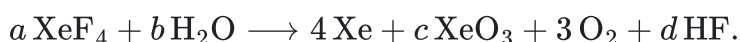
2.5 — Reacciones de hidrólisis

Las especies moleculares adicionales son el agua, H_2O , o; el oxígeno, O_2 , $\text{O}=\text{O}$; y el trióxido de xenón, XeO_3 , $\text{O}=[\text{Xe}](=\text{O})=\text{O}$. El fluoruro de hidrógeno se especificó en 2.3.

Para **B**, al ajustar primero el flúor y el hidrógeno y después el oxígeno se obtiene



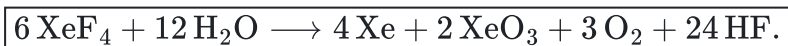
Para **C**, se utiliza la relación especificada entre xenón y oxígeno de 4 : 3. Se escribe



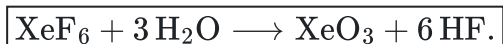
Los balances de los elementos dan

$$a = 4 + c, \quad d = 4a, \quad b = 2a, \quad b = 3c + 6.$$

Por tanto, $a = 6$, $b = 12$, $c = 2$ y $d = 24$:



Para **D**, todo el xenón forma trióxido de xenón:



2.6 — Composición de la mezcla de fluoruros

Sean las cantidades iniciales de XeF_2 , XeF_4 y XeF_6 iguales a x , y y z mol, respectivamente.

La cantidad total de gas recogido durante la hidrólisis es

$$N = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.0602 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(290 \text{ K})} = 2.496827 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

En estas condiciones, las fracciones volumétricas son iguales a las fracciones molares, por lo que

$$n(\text{O}_2) = 0.400N, \quad n(\text{Xe}) = 0.600N.$$

Las ecuaciones de hidrólisis dan

$$x + \frac{2}{3}y = 0.600N$$

y

$$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y = 0.400N.$$

Así,

$$x + y = 0.800N,$$

y al restar se obtiene

$$\frac{1}{3}y = 0.200N.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned} y &= 0.600N = 1.498096 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\ x &= 0.200N = 4.993654 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Para hallar z , se utiliza la valoración. El sulfato de hierro(II), FeSO_4 , tiene el SMILES iónico $[\text{Fe}+2]$. $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$. Sus iones hierro(II), Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, se oxidan a iones hierro(III), Fe^{3+} , $[\text{Fe}+3]$.

El xenón en XeO_3 tiene un estado de oxidación de $+6$, por lo que su reducción a xenón requiere seis electrones por átomo de xenón. La ecuación ajustada de la valoración en disolución ácida es



donde el ion hidrógeno, H^+ , tiene el SMILES $[\text{H}+]$.

Por tanto,

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0360 \text{ L}) = 3.60 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

y

$$n(\text{XeO}_3) = \frac{3.60 \times 10^{-3}}{6} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La hidrólisis produce $y/3$ mol de trióxido de xenón a partir de **C** y z mol a partir de **D**:

$$\frac{y}{3} + z = 6.00 \times 10^{-4}.$$

Por tanto,

$$z = 6.00 \times 10^{-4} - \frac{1.498096 \times 10^{-3}}{3} = 1.006346 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La cantidad inicial total es

$$x + y + z = 2.098096 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Compuesto	Cantidad inicial / mmol	Porcentaje molar
B , XeF_2	0.4994	23.8%
C , XeF_4	1.4981	71.4%

Compuesto	Cantidad inicial / mmol	Porcentaje molar
D, XeF ₆	0.1006	4.8%

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Combustión en el motor de un automóvil y oxidación catalítica del CO

Un automóvil familiar típico tiene cuatro cilindros con un volumen total de 1600 cm³ y un consumo de combustible de 7.0 l por cada 100 km cuando circula a una velocidad de 90 km/h. Durante un segundo, cada cilindro realiza 25 ciclos de combustión y consume 0.4 g de combustible. Suponga que el combustible está compuesto por 2,2,4-trimetilpentano, C₈H₁₈. La relación de compresión del cilindro es de 1:8.

3.1 Calcule el caudal de admisión de aire del motor (m³/s). El combustible vaporizado y el aire se introducen en el cilindro cuando su volumen es máximo hasta alcanzar una presión de 101.0 kPa. La temperatura tanto del aire como del combustible que entran es de 100 °C. El aire contiene un 21.0 % (en volumen) de O₂ y un 79.0 % de N₂. Se supone que el 10.0 % del carbono forma CO durante la combustión y que el nitrógeno permanece inerte.

3.2 El combustible vaporizado y el aire se comprimen hasta que el volumen del cilindro es mínimo y, a continuación, se enciende la mezcla. Calcule la composición (% en volumen) y la temperatura de los gases de escape inmediatamente después de la combustión (los gases de escape aún no han comenzado a expandirse). Se proporcionan los siguientes datos:

Compuesto	ΔH_f (kJ/mol)	C_p (J/mol K)
O ₂ (g)	0.0	29.36
N ₂ (g)	0.0	29.13
CO (g)	-110.53	29.14
CO ₂ (g)	-395.51	37.11
H ₂ O (g)	-241.82	33.58
2,2,4-trimetilpentano	-187.82	

3.3 Calcule la temperatura final de los gases que salen, suponiendo que el pistón se ha desplazado hasta expandir los gases al volumen máximo del cilindro y que la presión final del gas en el cilindro es de 200 kPa.

3.4 Para convertir el CO (g) en CO₂ (g), los gases de escape se hacen pasar por un lecho de catalizadores con la siguiente función de funcionamiento:

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{1}{4}k \left[\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \right]_1 v e^{-T/T_0}$$

donde $[n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)]_1$ es la relación molar antes del catalizador, v es el caudal en mol/s y T es la temperatura de los gases que entran en el catalizador (la misma que la temperatura de los gases de escape que salen). T_0 es una temperatura de referencia (373 K) y k es igual a 3.141 s/mol. Calcule la composición (% en volumen) de los gases de escape que salen del catalizador.

Respuestas

- **3.1:** Caudal de admisión de aire = $3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, a 101.0 kPa y 100 °C.
- **3.2:** La composición se indica a continuación. El balance térmico a presión constante da $T \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}$, suponiendo una temperatura inicial de 373 K y la convención sobre la entalpía que se explica más adelante.
- **3.3:** $T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436 \text{ °C}$.
- **3.4:** La composición se indica a continuación; se oxida aproximadamente el 82.6% del monóxido de carbono que entra.

Ambas composiciones incluyen el vapor de agua.

Gas: nombre, fórmula y SMILES	3.2: Después de la combustión, % en vol.	3.4: Después del catalizador, % en vol.
Nitrógeno, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$	75.00	75.25
Oxígeno, O_2 , $\text{O}=\text{O}$	7.43	7.11
Monóxido de carbono, CO , $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$	0.83	0.14
Dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	7.44	8.16
Agua, H_2O , O	9.31	9.34

Las pequeñas desviaciones respecto del 100% se deben al redondeo.

Solución

Tratamos los gases como ideales y utilizamos

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{in}} \approx 373 \text{ K}.$$

El combustible es **2,2,4-trimetilpentano (isooctano)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CC}(\text{C})\text{C}$, cuya masa molar es

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) \approx 114.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

3.1 — Admisión de aire

Interpretando los 1600 cm^3 como la suma de los volúmenes máximos de los cilindros, cada cilindro tiene

$$V_{\text{max}} = \frac{1600}{4} = 400 \text{ cm}^3.$$

El motor realiza $4(25) = 100$ ciclos de combustión por segundo. Por tanto, el caudal volumétrico total de **vapor de combustible más aire** que entra es

$$\dot{V}_{\text{mix}} = 100(400 \times 10^{-6}) = 0.0400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

El caudal molar correspondiente es

$$\dot{n}_{\text{mix}} = \frac{P\dot{V}_{\text{mix}}}{RT_{\text{in}}} = \frac{101000(0.0400)}{8.314(373)} = 1.30275 \text{ mol s}^{-1}.$$

El consumo de combustible indicado es de 0.4 g **por segundo y por cilindro**, de modo que

$$\begin{aligned}\dot{m}_f &= 4(0.4) = 1.6 \text{ g s}^{-1}, \\ \dot{n}_f &= \frac{1.6}{114.0} = 0.0140351 \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

Al restar el vapor de combustible se obtiene

$$\dot{n}_{\text{air}} = 1.30275 - 0.0140351 = 1.28872 \text{ mol s}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\dot{V}_{\text{air}} = \frac{\dot{n}_{\text{air}}RT_{\text{in}}}{P} = 0.0395691 \approx 3.96 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

3.2 — Productos de combustión y temperatura

Un mol de combustible contiene ocho moles de átomos de carbono. Puesto que el 10.0% forma monóxido de carbono, los productos contienen

$$n(\text{CO}) = 0.800 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}_2) = 7.200 \text{ mol}$$

por mol de combustible. Los dieciocho átomos de hidrógeno dan lugar a nueve moléculas de agua.

Por consiguiente, se necesitan

$$\frac{0.8 + 2(7.2) + 9}{2} = 12.1$$

moles de oxígeno por mol de combustible. La reacción ajustada es



Los caudales de entrada de oxígeno y nitrógeno son

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{O}_2)_{\text{in}} &= 0.210(1.28872) = 0.270631 \text{ mol s}^{-1}, \\ \dot{n}(\text{N}_2)_{\text{in}} &= 0.790(1.28872) = 1.01809 \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

La combustión consume

$$12.1\dot{n}_f = 0.169825 \text{ mol s}^{-1}$$

de oxígeno, por lo que queda un exceso.

Producto	Cálculo del caudal molar	Caudal molar, mol s^{-1}
CO_2	$7.2\dot{n}_f$	0.101053
CO	$0.8\dot{n}_f$	0.0112281
H_2O	$9\dot{n}_f$	0.126316
O_2	$0.210\dot{n}_{\text{air}} - 12.1\dot{n}_f$	0.100806
N_2	$0.790\dot{n}_{\text{air}}$	1.01809
Total		1.35749

Para los gases ideales, las fracciones volumétricas son iguales a las fracciones molares:

$$\% \text{ en vol. de la especie } i = 100 \frac{\dot{n}_i}{1.35749}.$$

Así se obtiene la composición de la tabla de Respuestas.

Para calcular la temperatura, consideramos que la combustión tiene lugar a **presión constante**, como implican los datos de C_p y la entalpía de reacción proporcionados, y utilizamos C_p . Suponemos que no hay pérdidas de calor y que las capacidades caloríficas son constantes. Para obtener un valor numérico de la temperatura, tomamos además 373 K como temperatura anterior a la combustión y consideramos que la entalpía de reacción proporcionada es aplicable a esa temperatura de referencia.

Utilizando las entalpías de formación tabuladas exactamente como están impresas, la entalpía de reacción por mol de combustible es

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 7.2(-395.51) + 0.8(-110.53) + 9(-241.82) - (-187.82) \\ &= -4924.656 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Por tanto, la tasa de liberación de calor es

$$-\dot{n}_f \Delta_r H = (0.0140351)(4924.656) = 69.118 \text{ kJ s}^{-1}.$$

El flujo de capacidad calorífica de todos los productos, incluidos el oxígeno en exceso y el nitrógeno inerte, es

$$\begin{aligned}\dot{C}_{p,\text{products}} &= 0.101053(37.11) + 0.0112281(29.14) \\ &\quad + 0.126316(33.58) + 0.100806(29.36) \\ &\quad + 1.01809(29.13) \\ &= 40.9355 \text{ J s}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

El balance de entalpía es

$$\dot{C}_{p,\text{products}}(T_{\text{comb}} - 373) = -\dot{n}_f \Delta_r H.$$

Por tanto,

$$T_{\text{comb}} = 373 + \frac{69118}{40.9355} = 2061.5 \text{ K} \approx 2.06 \times 10^3 \text{ K}.$$

Este valor supone que la mezcla comprimida se encuentra a 373 K antes de la ignición y desprecia la dependencia de la entalpía de reacción con la temperatura; el enunciado no da más detalles al respecto.

3.3 — Temperatura después de la expansión

En el conjunto del motor se producen 100 ciclos de combustión por segundo, de modo que la cantidad de gas de escape en un cilindro después de una combustión es

$$n_{\text{cycle}} = \frac{1.35749}{100} = 0.0135749 \text{ mol}.$$

Al final de la expansión, el volumen del cilindro es de 400 cm³ y su presión es de 200 kPa. Por tanto,

$$\begin{aligned}T_{\text{exit}} &= \frac{P_{\text{exit}} V_{\text{max}}}{n_{\text{cycle}} R} \\ &= \frac{200000(400 \times 10^{-6})}{0.0135749(8.314)} \\ &= 708.83 \text{ K}.\end{aligned}$$

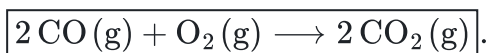
Así,

$$T_{\text{exit}} \approx 709 \text{ K} \approx 436 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

La relación de compresión da $V_{\min} = 400/8 = 50 \text{ cm}^3$, pero este volumen intermedio no es necesario aquí: la presión final especificada, el volumen máximo y la cantidad de gas determinan directamente la temperatura final.

3.4 — Composición después de la oxidación catalítica

El catalizador favorece la reacción



Antes del catalizador,

$$r_1 = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{0.8}{7.2} = \frac{1}{9}.$$

El caudal molar total de entrada y la temperatura son

$$v = 1.35749 \text{ mol s}^{-1}, \quad T = 708.83 \text{ K}.$$

La función de funcionamiento indicada da la relación a la salida

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{1}{4}(3.141) \left(\frac{1}{9} \right) (1.35749) e^{-708.83/373} \\ &= 0.0177088. \end{aligned}$$

Sea x el caudal molar de monóxido de carbono oxidado, en mol s^{-1} . Entonces

$$\frac{0.0112281 - x}{0.101053 + x} = r_2,$$

por lo que

$$x = \frac{0.0112281 - r_2(0.101053)}{1 + r_2} = 0.00927431 \text{ mol s}^{-1}.$$

Esto corresponde a un

$$\frac{x}{0.0112281} \times 100 = 82.6\%$$

de conversión del monóxido de carbono.

El consumo de oxígeno es $x/2$. Por tanto, los caudales de salida son:

Gas	Caudal molar de salida, mol s^{-1}
CO	$0.0112281 - x = 0.00195376$
CO ₂	$0.101053 + x = 0.110327$
O ₂	$0.100806 - x/2 = 0.0961693$
H ₂ O	0.126316
N ₂	1.01809

La oxidación disminuye la cantidad total de gas, porque tres moléculas de reactivos se convierten en dos moléculas de productos. En consecuencia,

$$\dot{n}_{\text{out}} = 1.35749 - \frac{x}{2} = 1.35285 \text{ mol s}^{-1}.$$

Al normalizar respecto de este **nuevo total**, se obtiene

$N_2 : 75.25\%$,	$O_2 : 7.11\%$,
$CO_2 : 8.16\%$,	$CO : 0.14\%$,
$H_2O : 9.34\%$.	

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Fotodescomposición del AgCl en la determinación de cloruros, pH de una mezcla de ácidos débiles y constantes condicionales

Los iones cloruro se determinan analíticamente mediante su precipitación con nitrato de plata. El precipitado se descompone en presencia de luz y forma plata elemental y cloro. En disolución acuosa, este último se desproporciona para formar clorato(V) y cloruro. En presencia de un exceso de iones plata, los iones cloruro formados precipitan, mientras que los iones clorato(V) no lo hacen.

4.1 Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones mencionadas anteriormente.

4.2 La determinación gravimétrica produjo un precipitado del cual el 12 % en masa se descompuso por acción de la luz. Determine la magnitud y el signo del error causado por esta descomposición.

4.3 Considere una disolución que contiene dos ácidos débiles, HA y HL, con concentraciones de 0.020 molar y 0.010 molar, respectivamente. Las constantes de acidez son 1×10^{-4} para HA y 1×10^{-7} para HL. Calcule el pH de la disolución.

4.4 M forma un complejo ML con el ácido H_2L , con una constante de formación K_1 . La disolución contiene otro ion metálico, N, que forma un complejo NHL con el ácido H_2L . Determine la constante de equilibrio condicional, K'_1 , del complejo ML en función de $[H^+]$ y de los valores de K .

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$
$$K'_1 = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

$[M']$ = concentración total de M que no está unido en ML

$[L']$ = suma de las concentraciones de todas las especies que contienen L, excepto ML

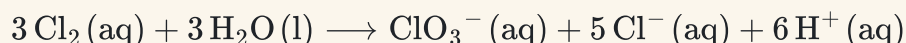
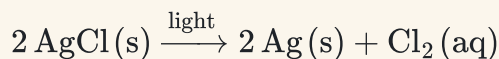
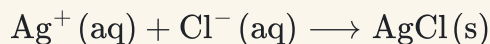
Además de K_1 , se conocen las constantes de acidez K_{a1} y K_{a2} de H_2L , así como la constante de formación K_{NHL} de NHL.

$$K_{NHL} = \frac{[NHL]}{[N][L][H^+]}$$

Puede suponer que también se conocen las concentraciones de equilibrio $[H^+]$ y $[N]$.

Respuestas

- 4.1



El cloruro formado vuelve a experimentar la primera reacción.

- 4.2 La determinación de cloruros presenta un **error relativo positivo de aproximadamente 7.0%**.

- 4.3

$$\text{pH} \approx 2.86$$

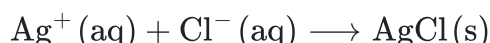
- 4.4

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}$$

Solución

4.1 — Precipitación, fotodescomposición y desproporción

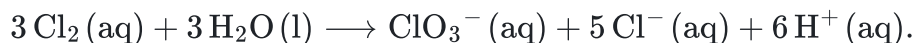
El nitrato de plata aporta iones plata(I), que precipitan el cloruro en forma de cloruro de plata:



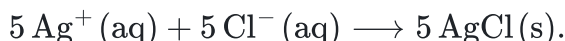
El nitrato es un ion espectador. La luz provoca la reducción de la plata(I) a plata metálica y la oxidación del cloruro a cloro:



En la desproporción indicada, el cloro pasa del estado de oxidación 0 a +5 en el clorato(V) y a −1 en el cloruro. Por tanto, un átomo de cloro que se oxida aporta los electrones necesarios para reducir cinco átomos de cloro. Al ajustar el oxígeno, el hidrógeno y la carga, se obtiene



Los cinco iones cloruro vuelven a precipitar a continuación:



Así, cada **seis moles de cloruro de plata fotodescompuestos** producen seis moles de plata metálica y, posteriormente, cinco moles de cloruro de plata recién precipitado.

Los nombres y los SMILES de las sustancias especificadas son:

Especie	SMILES
Ion plata(I), Ag^+	[Ag+]
Ion cloruro, Cl^-	[Cl-]
Nitrato de plata, AgNO_3	[Ag+] . [O-] [N+] (=O) [O-]
Ion nitrato, NO_3^-	[O-] [N+] (=O) [O-]
Cloruro de plata, AgCl	[Ag+] . [Cl-]
Plata elemental, Ag	[Ag]
Cloro, Cl_2	ClCl
Agua, H_2O	O
Ion clorato(V), ClO_3^-	[O-] [Cl] (=O)=O
Ion hidrógeno, H^+	[H+]

Los SMILES de las sales representan la composición iónica, no las redes cristalinas; [Ag] representa un átomo de plata, no la red metálica. Tampoco se muestran la solvatación acuosa ni el promedio de las estructuras resonantes.

4.2 — Error gravimétrico

Tomemos 100 g del precipitado original de cloruro de plata. La fotodescomposición consume 12 g, por lo que quedan 88 g sin alterar.

Utilizando las masas molares estándar

$$M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{AgCl}) = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

la plata metálica producida tiene una masa de

$$m(\text{Ag}) = 12 \text{ g} \times \frac{107.87}{143.32} = 9.032 \text{ g}.$$

Según 4.1, cinco sextas partes del cloruro liberado por la fotodescomposición vuelven a formar cloruro de plata. En consecuencia,

$$m(\text{nuevo AgCl}) = \frac{5}{6}(12 \text{ g}) = 10 \text{ g}.$$

Por tanto, el sólido final pesa

$$m_{\text{final}} = 88 + 9.032 + 10 = 107.032 \text{ g}.$$

En el cálculo gravimétrico, toda esta masa se considera cloruro de plata. Dado que se aplica el mismo factor de conversión gravimétrico a las masas original y final,

$$\begin{aligned}
 \text{error relativo} &= \frac{m_{\text{Cl,found}} - m_{\text{Cl,true}}}{m_{\text{Cl,true}}} \times 100\% \\
 &= \frac{107.032 - 100}{100} \times 100\% \\
 &= +7.032\%.
 \end{aligned}$$

Así,

El contenido de cloruro se sobreestima en aproximadamente un 7.0%.

La masa aumenta porque la reprecipitación incorpora al sólido iones plata adicionales procedentes de la disolución.

4.3 — pH de la mezcla de ácidos débiles

Los equilibrios son



Sea $h = [\text{H}^+]$. Al combinar el equilibrio de disociación de cada ácido con su balance de materia, se obtiene

$$[\text{A}^-] = \frac{0.020K_{a,\text{HA}}}{h + K_{a,\text{HA}}}, \quad [\text{L}^-] = \frac{0.010K_{a,\text{HL}}}{h + K_{a,\text{HL}}}.$$

Despreciando la autoionización del agua, la electroneutralidad exige

$$h = [\text{A}^-] + [\text{L}^-].$$

Expresando las concentraciones en mol L^{-1} , la ecuación que debe resolverse es, por tanto,

$$h = \frac{0.020(10^{-4})}{h + 10^{-4}} + \frac{0.010(10^{-7})}{h + 10^{-7}}.$$

Predomina el ácido más fuerte. Al despreciar inicialmente el ácido más débil, se obtiene la ecuación de segundo grado

$$h^2 + 10^{-4}h - 0.020(10^{-4}) = 0,$$

cuya raíz positiva es

$$h_0 = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 + 4(0.020)(10^{-4})}}{2} = 1.36510 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Al resolver la ecuación que incluye ambos ácidos, se obtiene

$$h = 1.36548 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

A esta concentración,

$$[\text{A}^-] = 1.36474 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{L}^-] = 7.32 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

lo que confirma que el ácido más débil aporta muy pocos iones hidrógeno adicionales.

Por consiguiente, utilizando la aproximación habitual basada en concentraciones para disoluciones diluidas,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(1.36548 \times 10^{-3}) = 2.8647 \approx 2.86.}$$

4.4 — Constante de formación condicional

Utilicemos la notación del ligando sin cargas empleada en el enunciado y escribamos $h = [\text{H}^+]$. Las dos constantes de disociación ácida son

$$K_{a1} = \frac{h[\text{HL}]}{[\text{H}_2\text{L}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{L}]}{[\text{HL}]}.$$

Así,

$$[\text{HL}] = \frac{h}{K_{a2}}[\text{L}], \quad [\text{H}_2\text{L}] = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}[\text{L}].$$

La constante de formación dada para el complejo competidor permite obtener

$$[\text{NHL}] = K_{\text{NHL}}[\text{N}]h[\text{L}].$$

Todas las especies que contienen el ligando, excepto ML , deben incluirse en $[\text{L}']$:

$$\begin{aligned} &= [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{NHL}] \\ &= [\text{L}] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}]h \right). \end{aligned}$$

No se especifican otras especies que contengan M , por lo que

$$[\text{M}'] = [\text{M}].$$

Al sustituir en la definición de la constante condicional, se obtiene

$$\begin{aligned} K'_1 &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}'][\text{L}']} \\ &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \frac{[\text{L}]}{[\text{L}']}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$K'_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\text{NHL}}[\text{N}][\text{H}^+]}. \quad \square$$

Tanto la protonación como la formación de NHL reducen la fracción del ligando disponible que se encuentra como L libre.

Los ácidos, las bases conjugadas, los metales y los complejos de 4.3–4.4 son símbolos genéricos y no corresponden a identidades químicas especificadas. A partir de la información proporcionada no se les pueden asignar nombres químicos ni SMILES únicos; tampoco se especifican las geometrías de coordinación de ML y NHL .

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

Problema 5: Síntesis de un alcohol secundario **G** a partir de fenol y espectro de masas de **D**

Un compuesto común **A** se prepara a partir de fenol y se oxida para obtener el compuesto **B**. La deshidratación de **A** con H_2SO_4 da lugar al compuesto **C**, y el tratamiento de **A** con PBr_3 produce **D**. En el espectro de masas de **D** hay un pico muy intenso a $m/e = 83$ (pico base) y dos picos del ion molecular a m/e 162 y 164. La relación entre las intensidades de los picos 162 y 164 es 1.02. El compuesto **D** puede convertirse en un compuesto organomagnésico **E** que reacciona con un compuesto carbonílico **F** en éter anhidro para dar **G** tras la hidrólisis. **G** es un alcohol secundario de fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

5.1 Esboce todas las etapas de la síntesis de **G** y dibuje las fórmulas estructurales de los compuestos **A – G**.

5.2 ¿Cuáles de los productos **A – G** presentan pares de estereoisómeros configuracionales?

5.3 Identifique los tres iones del espectro de masas teniendo en cuenta las abundancias isotópicas indicadas en el texto.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1** Los compuestos son:

Compuesto	Nombre	SMILES
A	Ciclohexanol	<chem>OC1CCCCC1</chem>
B	Ciclohexanona	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
C	Ciclohexeno	<chem>C1=CCCCC1</chem>
D	Bromociclohexano	<chem>BrC1CCCCC1</chem>
E	Bromuro de ciclohexilmagnesio	<chem>Br[Mg]C1CCCCC1</chem>
F	Etanal (acetaldehído)	<chem>CC=O</chem>
G	1-Ciclohexiletan-1-ol	<chem>CC(O)C1CCCCC1</chem>

La síntesis transcurre mediante fenol $\rightarrow$ **A** $\rightarrow$ **D** $\rightarrow$ **E**, seguida de la adición a **F** y la hidrólisis para obtener **G**. La oxidación y la deshidratación de **A** dan **B** y **C**, respectivamente.

- **5.2** Solo **G** forma un par de estereoisómeros configuracionales. Se obtiene como una mezcla racémica de:

(*R*)-1-ciclohexiletan-1-ol, C[C@H](O)C1CCCCC1, y
 (*S*)-1-ciclohexiletan-1-ol, C[C@@H](O)C1CCCCC1.

- **5.3** Los tres iones son:

<i>m/e</i>	Ion y nombre	SMILES
83	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, catión ciclohexilo	<chem>[CH+]1CCCCC1</chem>
162	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}$, catión radical molecular del bromociclohexano que contiene bromo-79	<chem>[79Br+]C1CCCCC1</chem>
164	$[\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}$, catión radical molecular del bromociclohexano que contiene bromo-81	<chem>[81Br+]C1CCCCC1</chem>

Los SMILES de los iones moleculares sitúan la carga formal positiva y el radical en el bromo; cada ion molecular es una especie con un número impar de electrones.

Solución

5.1

Los picos del ion molecular separados por dos unidades de masa, con intensidades casi iguales, indican la presencia de un átomo de bromo: los dos isotopólogos contienen ^{79}Br y ^{81}Br . Al restar sus masas isotópicas nominales se obtiene la misma masa restante:

$$162 - 79 = 164 - 81 = 83.$$

Un grupo ciclohexilo, C_6H_{11} , tiene una masa nominal de

$$6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u}.$$

Esta asignación también explica el pico base por la pérdida de un átomo de bromo. Junto con la preparación a partir de fenol y la transformación de un alcohol mediante PBr_3 , permite identificar **D** como bromociclohexano y **A** como ciclohexanol.

La oxidación de este alcohol secundario da ciclohexanona **B**, mientras que la deshidratación da ciclohexeno **C**. La inserción de magnesio en el enlace carbono-bromo da bromuro de ciclohexilmagnesio **E**.

Un reactivo de Grignard da un alcohol secundario cuando se adiciona a un aldehído distinto del metanal. Como **E** aporta seis átomos de carbono y **G** contiene ocho, **F** debe ser el aldehído de dos carbonos, etanal. Por tanto, el producto tiene la conectividad

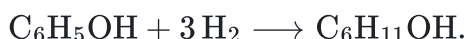


que corresponde a la fórmula molecular requerida, $C_8H_{16}O$.

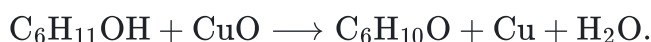
Las representaciones estructurales solicitadas pueden describirse con precisión del siguiente modo: cada uno de los compuestos **A–E** contiene un anillo de seis átomos de carbono. **A** tiene un sustituyente hidroxilo; **B** tiene un oxígeno unido mediante un doble enlace a un carbono del anillo; **C** tiene un doble enlace dentro del anillo; **D** tiene un sustituyente bromo; y **E** tiene un carbono del anillo unido directamente al magnesio, que también está unido al bromo. **F** es CH_3-CHO . **G** tiene un anillo de ciclohexano unido al carbono que porta el grupo hidroxilo de una cadena lateral $-CH(OH)-CH_3$.

Las reacciones ajustadas son:

1. **Hidrogenación del fenol para obtener A.** El fenol Oc1ccccc1 se hidrogena con hidrógeno [H] [H] sobre níquel [Ni], con calentamiento y presión:

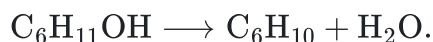


2. **Oxidación de A para obtener B.** Un oxidante adecuado es el óxido de cobre(II) $[Cu+2] \cdot [O-2]$ con calentamiento:

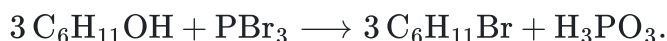


Los otros productos son cobre [Cu] y agua O.

3. **Deshidratación de A para obtener C.** El calentamiento con ácido sulfúrico concentrado $O=S(=O)(O)O$ elimina agua:

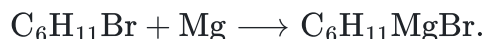


4. **Conversión de A en D.** El tribromuro de fósforo $BrP(Br)Br$ sustituye el grupo hidroxilo por bromo:



El producto que contiene fósforo es el ácido fosforoso $O=[PH](O)O$.

5. **Formación de E.** Trate **D** con magnesio [Mg] en éter dietílico anhidro CCOCC:



El SMILES de **E** representa su conectividad formal carbono–magnesio–bromo. Esta representación no especifica la coordinación del éter ni la agregación del reactivo de Grignard.

6. **Adición de E a F.** En éter anhidro, el grupo ciclohexilo se une al carbono carbonílico del etanal, y el oxígeno carbonílico se convierte en un alcóxido:



El intermedio es el bromuro de 1-ciclohexiletoximagnesio, CC(O[Mg]Br)C1CCCCC1.

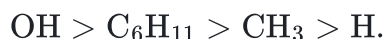
7. **Hidrólisis para obtener G.** Un tratamiento final en medio acuoso ácido protona el alcóxido. Una ecuación iónica neta ajustada es:



Aquí, el hidronio es $[\text{OH}_3^+]$, el ion magnesio(II) es $[\text{Mg}^{2+}]$ y el bromuro es $[\text{Br}^-]$.

5.2

Solo **G** tiene un átomo de carbono estereogénico. Su carbono portador del grupo hidroxilo está unido a cuatro sustituyentes diferentes: hidroxilo, ciclohexilo, metilo e hidrógeno. Su orden de prioridad CIP es



Por consiguiente, **G** tiene los dos enantiómeros especificados en la sección Respuestas. El grupo carbonilo plano de **F** puede ser atacado por cualquiera de sus dos caras. Con reactivos y condiciones aquirales, los dos enantiómeros se forman en cantidades iguales.

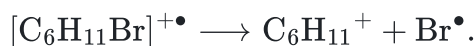
Los carbonos sustituidos de los anillos de **A**, **D** y **E** no son estereogénicos porque las dos direcciones alrededor de cada anillo son equivalentes. Las formas axiales y ecuatoriales son conformaciones que se interconvierten, no estereoisómeros configuracionales. **B** y **F** no tienen elementos estereogénicos, y el ciclohexeno ordinario **C** no da lugar a un par de estereoisómeros configuracionales en estas condiciones.

5.3

Los tres iones asignados tienen una sola carga. Sus masas nominales son

$$\begin{aligned} m_{\text{nom}}(\text{C}_6\text{H}_{11}^+) &= 6(12 \text{ u}) + 11(1 \text{ u}) = 83 \text{ u}, \\ m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{79}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 79 \text{ u} = 162 \text{ u}, \\ m_{\text{nom}}([\text{C}_6\text{H}_{11}^{81}\text{Br}]^{+\bullet}) &= 83 \text{ u} + 81 \text{ u} = 164 \text{ u}. \end{aligned}$$

El pico base se asigna al catión ciclohexilo producido por la ruptura del enlace carbono–bromo:



Los radicales neutros expulsados son átomos de bromo-79 $[^{79}\text{Br}]$ o de bromo-81 $[^{81}\text{Br}]$. Por tanto, ambos isotopólogos moleculares producen el mismo fragmento a $m/e = 83$.

Al utilizar la relación de intensidades indicada como relación de abundancias isotópicas del bromo,

$$\frac{x_{79}}{x_{81}} = 1.02, \quad x_{79} + x_{81} = 1,$$

se obtiene

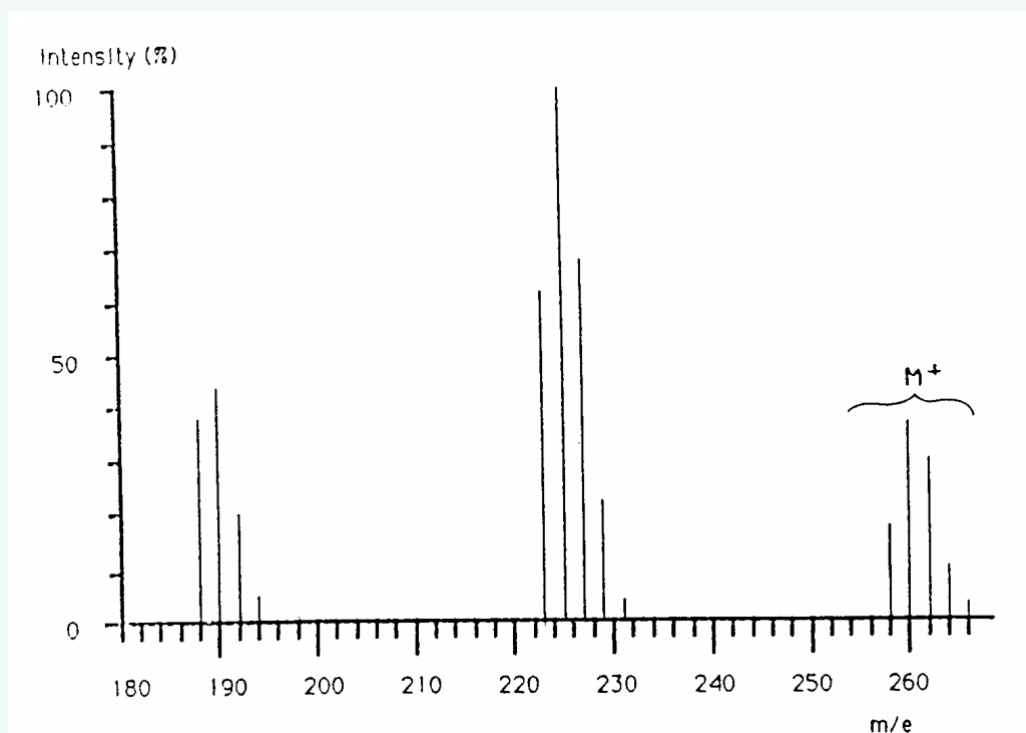
$$x_{79} = \frac{1.02}{2.02} \approx 50.5\%, \quad x_{81} = \frac{1}{2.02} \approx 49.5\%.$$

Por tanto, el pico del ion molecular ligeramente más intenso a 162 contiene ^{79}Br , y el pico a 164 contiene ^{81}Br .

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Identificación de un contaminante bioacumulado X a partir de su espectro de masas

Al analizar mejillones marinos, se encontró un nuevo contaminante bioacumulado **X**, identificado mediante espectrometría de masas acoplada a un cromatógrafo de gases. El espectro de masas se muestra en la figura. Determine la fórmula estructural de **X** suponiendo que se produce a partir del caucho sintético utilizado como aislante en las celdas de electrólisis empleadas para la producción de cloro. Indique el nombre del compuesto **X**. Las abundancias isotópicas de los elementos pertinentes se muestran en la figura y en la tabla siguientes. Las intensidades de los iones $m/e = 196, 233, 268$ y 270 son muy bajas y, por tanto, se han omitido. Los picos de los iones que contienen ^{13}C se han omitido para simplificar.



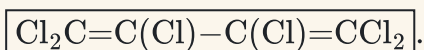
Elemento	Masa	Abund. normalizada	Masa	Abund. normalizada	Masa	Abund. normalizada
H	1	100.0	2	0.015		
C	12	100.0	13	1.1		
N	14	100.0	15	0.37		
O	16	100.0	17	0.04	18	0.20
P	31	100.0				

Elemento	Masa	Abund. normalizada	Masa	Abund. normalizada	Masa	Abund. normalizada
S	32	100.0	33	0.80	34	4.4
Cl	35	100.0			37	32.5
Br	79	100.0			81	98.0

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **Problema 6: X es hexaclorobutadieno**, cuyo nombre sistemático es **1,1,2,3,4,4-hexaclorobuta-1,3-dieno**, con fórmula molecular C_4Cl_6 y fórmula estructural



SMILES: ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl.

Solución

Problema 6

El grupo de picos del ion molecular comienza en $m/e = 258$, con picos sucesivos separados por 2. Esto es característico de la sustitución de ^{35}Cl por ^{37}Cl . Las abundancias relativas proporcionadas dan

$$r = \frac{\text{abundancia de } ^{37}Cl}{\text{abundancia de } ^{35}Cl} = \frac{32.5}{100.0} = 0.325.$$

Para una especie que contiene n átomos de cloro, la intensidad del pico que contiene k átomos de cloro pesado, relativa al pico que contiene únicamente átomos de cloro ligero, es

$$\frac{I_{M+2k}}{I_M} = \binom{n}{k} r^k.$$

En particular,

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} = nr.$$

Los dos primeros picos del ion molecular tienen una relación de intensidades de aproximadamente 1 : 2. Para seis átomos de cloro se predice $I_{260}/I_{258} = 6(0.325) = 1.95$, en concordancia con la figura. La envolvente completa predicha es:

m/e	Intensidad relativa a $I_{258} = 100$
258	100
260	195
262	158.4
264	68.7
266	16.7
268	2.18

m/e	Intensidad relativa a $I_{258} = 100$
270	0.118

Esto también explica por qué los picos en 268 y 270 son muy débiles. Por tanto, **X contiene seis átomos de cloro**.

Utilizando las masas isotópicas enteras proporcionadas, la masa restante tras descontar seis átomos de cloro ligero es

$$258 \text{ u} - 6(35 \text{ u}) = 48 \text{ u}.$$

Para el esqueleto carbonado derivado del caucho,

$$N_C = \frac{48 \text{ u}}{12 \text{ u}} = 4.$$

No queda masa disponible para hidrógeno, lo que da la fórmula molecular



Los grupos de picos de los fragmentos proporcionan una comprobación independiente de la coherencia. Sus picos de menor masa son

$$223 = 258 - 35, \quad 188 = 258 - 2(35),$$

en concordancia con la pérdida de un átomo de cloro y la pérdida neta de dos átomos de cloro, respectivamente. Los patrones isotópicos correspondientes concuerdan con cinco y cuatro átomos de cloro restantes:

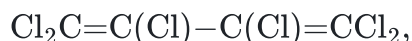
El grupo de picos comienza en m/e	Átomos de cloro	Relación predicha entre el primer y el segundo pico	Componente de mayor masa
223	5	1 : 1.625	$48 + 5(37) = 233$
188	4	1 : 1.300	$48 + 4(37) = 196$

Los componentes de mayor masa requieren que todos los átomos de cloro restantes sean ^{37}Cl , lo que explica los otros dos picos débiles omitidos.

Contando cada átomo de halógeno como un átomo de hidrógeno, el grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

El origen en el caucho sintético apunta a un esqueleto de dieno de cuatro carbonos. El buta-1,3-dieno, también llamado 1,3-butadieno, tiene el SMILES C=CC=C. La sustitución de los seis átomos de hidrógeno de este esqueleto por cloro da



que tiene exactamente dos dobles enlaces y la fórmula y el espectro de masas requeridos.

Por tanto, **X es hexaclorobutadieno**, o **1,1,2,3,4,4-hexaclorobuta-1,3-dieno**, SMILES ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl. Ninguno de los dos dobles enlaces presenta estereoquímica *E/Z* porque cada carbono terminal lleva dos átomos de cloro idénticos.

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