

IChO 1989

Problemas teóricos y soluciones · Halle, República Democrática Alemana · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1989/

Problema 1: Producto de solubilidad del yodato de cobre(II) mediante valoración yodométrica

Para determinar el producto de solubilidad del yodato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, mediante valoración yodométrica en una disolución ácida (25 °C), se necesitan 30.00 cm³ de una disolución 0.100 molar de tiosulfato de sodio para valorar 20.00 cm³ de una disolución acuosa saturada de $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$.

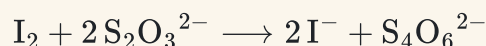
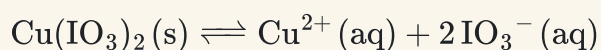
1.1 Escriba la secuencia de ecuaciones ajustadas de las reacciones descritas anteriormente.

1.2 Calcule la concentración inicial de Cu^{2+} y el producto de solubilidad del yodato de cobre(II). Pueden despreciarse los coeficientes de actividad.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• **1.1**



• **1.2**

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}$$

El producto de concentraciones correspondiente es $6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.

Solución

1.1

La disolución del yodato de cobre(II) produce un ion cobre(II) y dos iones yodato por unidad fórmula, como muestra el primer equilibrio anterior.

Para la determinación yodométrica, se añade yoduro en exceso a la muestra acidificada. **Ambos componentes disueltos liberan yodo:**

- El yodato oxida el yoduro en disolución ácida. Cada mol de yodato produce tres moles de yodo.
- El cobre(II) también oxida el yoduro. El cobre(II) se reduce a cobre(I), que precipita como yoduro de cobre(I). Cada mol de cobre(II) produce medio mol de yodo.

El yodo liberado se valora a continuación con tiosulfato. El yodo se reduce a yoduro, mientras que el tiosulfato se oxida a tetratiónato. Cada mol de yodo consume dos moles de tiosulfato.

Las especies utilizadas en estas ecuaciones tienen los siguientes nombres y SMILES. Las representaciones de las sales muestran sus iones constituyentes desconectados; los SMILES no describen sus redes cristalinas ni su hidratación en disolución acuosa.

Especie	SMILES
Yodato de cobre(II)	[Cu+2].[O-]I(=O)=O.[O-]I(=O)=O
Ion cobre(II)	[Cu+2]
Ion yodato	[O-]I(=O)=O
Ion yoduro	[I-]
Ion hidrógeno (protón)	[H+]
Yodo	II
Agua	O
Yoduro de cobre(I)	[Cu+].[I-]
Ion tiosulfato	[O-]S(=O)(=O)[S-]
Ion tetratiónato	[O-]S(=O)(=O)SS(=O)(=O)[O-]
Tiosulfato de sodio	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-]

1.2

Sea s la solubilidad molar del yodato de cobre(II) en la disolución saturada original. La estequiometría de su disolución da

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = s, \quad [\text{IO}_3^-]_0 = 2s.$$

Por cada mol de yodato de cobre(II) disuelto:

- Los dos iones yodato producen $2 \times 3 = 6$ moles de yodo, consumiendo 12 moles de tiosulfato.
- El ion cobre(II) produce otro $\frac{1}{2}$ mol de yodo, consumiendo 1 mol de tiosulfato.

Por tanto,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 13 n(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2).$$

La cantidad de tiosulfato utilizada es

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(30.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Así, la alícuota original de 20.00 cm^3 contiene

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{3.00 \times 10^{-3}}{13} = 2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

En consecuencia, su concentración inicial de cobre(II) es

$$s = \frac{2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.0115385 \text{ mol dm}^{-3},$$

por lo que

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Utilizando el valor sin redondear,

$$[\text{IO}_3^-]_0 = 2s = 0.0230769 \text{ mol dm}^{-3}.$$

El producto de concentraciones de solubilidad es

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{IO}_3^-]_0^2 = s(2s)^2 = 4s^3,$$

lo que da

$$4(0.0115385)^3 = 6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}.$$

Despreciando los coeficientes de actividad y normalizando las concentraciones respecto a la concentración estándar $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, el producto de solubilidad adimensional es, por tanto,

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Gas de síntesis: trabajo de compresión y equilibrio de conversión del CO

Una mezcla de gases que contiene principalmente monóxido de carbono e hidrógeno se produce mediante la reacción de alcanos con vapor de agua:



2.1 Utilizando las ecuaciones (1) y (2), escriba una reacción global (3) de modo que la variación neta de entalpía sea cero.

2.2 La síntesis de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno se lleva a cabo bien

a) en dos etapas, en las que la mezcla inicial correspondiente a la ecuación (3) se comprime de $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ a $3 \times 10^6 \text{ Pa}$, y la mezcla de productos resultante se comprime de nuevo de $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ a $6 \times 10^6 \text{ Pa}$

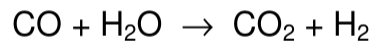
o bien

b) en una etapa, en la que la mezcla de productos correspondiente a la ecuación (3) se comprime de $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ a $6 \times 10^6 \text{ Pa}$.

Calcule el trabajo de compresión, W_a , según la reacción en dos etapas para 100 cm^3 de mezcla inicial y calcule la diferencia en el trabajo de compresión entre las reacciones 1 y 2.

Para los cálculos, suponga una reacción completa a presión constante. La temperatura permanece constante a 500 K y se supone un comportamiento de gas ideal.

Para producir hidrógeno destinado a la síntesis de amoníaco, una mezcla de 40.0 mol de CO y 40.0 mol de hidrógeno, 18.0 mol de dióxido de carbono y 2.0 mol de nitrógeno se pone en contacto con 200.0 mol de vapor de agua en un reactor donde se establece el equilibrio de conversión.

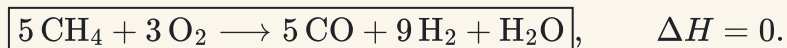


2.3 Calcule el número de moles de cada gas que sale del reactor.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

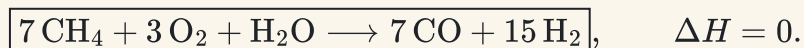
Respuestas

- **2.1 — Utilizando las entalpías exactamente como están impresas:**



Esto corresponde a $6(1) - (2)$, lo que requiere invertir la reacción (2). Ninguna combinación no nula de ambas reacciones **en el sentido directo** tiene entalpía cero con los valores positivos impresos.

Si se pretendía que la ecuación (1) tuviera $\Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$:



- **2.2 — Compresión isotérmica reversible, con trabajo positivo cuando se suministra al gas:**

Interpretación de la entalpía	W_a	W_b	Ahorro, $W_b - W_a$
Valores tal como están impresos	47.0 J	76.8 J	29.8 J
Si $\Delta H_1 = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$	47.9 J	81.9 J	34.0 J

- **2.3 — No se puede determinar una composición numérica a partir de los datos proporcionados:** falta una constante de equilibrio o un dato equivalente. Si x mol experimentan la conversión en el sentido directo,

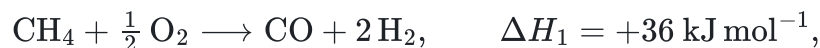
$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= (40.0 - x) \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2} &= (40.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{CO}_2} &= (18.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{N}_2} &= 2.0 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= (200.0 - x) \text{ mol}. \end{aligned}$$

Solución

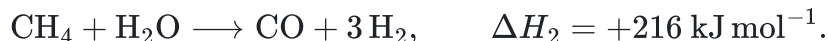
Los nombres de las moléculas y los SMILES utilizados aquí son: metano C; oxígeno molecular O=O; monóxido de carbono [C-]#[O+]; hidrógeno [H][H]; agua, incluido el vapor de agua, O; metanol CO; dióxido de carbono O=C=O; nitrógeno N#N; y amoníaco N.

2.1

Las reacciones proporcionadas son



y

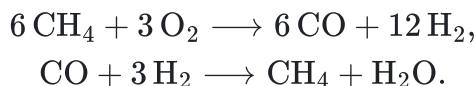


Para que una combinación lineal $a(1) + b(2)$ tenga entalpía cero,

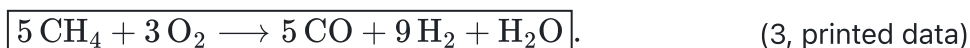
$$36a + 216b = 0.$$

Por tanto, $a = -6b$: los dos coeficientes deben tener signos opuestos.

Eligiendo $a = 6$ y $b = -1$, multiplicamos la reacción (1) por seis e invertimos la reacción (2):



Al sumar y cancelar los términos comunes se obtiene



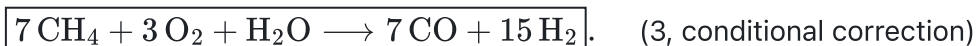
Su entalpía es

$$\Delta H = 6(36) - 216 = 0.$$

Si se pretendía que la primera entalpía fuera **negativa**, seis reacciones de oxidación parcial en el sentido directo suministran, en ese caso, el calor necesario para una reacción de reformado con vapor en el sentido directo:

$$6(-36) + 216 = 0.$$

Entonces, $6(1) + (2)$ da



2.2

La formación de metanol es



La comparación de las compresiones se refiere explícitamente a las mezclas de reactivos y productos de la reacción (3). En consecuencia:

- En la vía (a), se comprimen los reactivos hasta $3 \times 10^6 \text{ Pa}$, se completa la reacción (3) a esa presión y, a continuación, se comprimen sus productos hasta $6 \times 10^6 \text{ Pa}$.
- En la vía (b), se completa la reacción (3) a la presión inicial y, a continuación, se comprimen sus productos directamente hasta $6 \times 10^6 \text{ Pa}$.

Ambas vías se comparan para la misma carga inicial de reactivos de 100 cm^3 .

Para la compresión isotérmica reversible de un gas ideal, el trabajo suministrado es

--

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right).$$

Sea n_0 la cantidad inicial y $r = n_{\text{products}}/n_0$ la relación entre los números de moles para la reacción (3) completa. A partir del estado inicial,

$$n_0 RT = p_0 V_0 = (0.1 \times 10^6 \text{ Pa})(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 10 \text{ J}.$$

Por tanto, no es necesario sustituir por separado la temperatura especificada.

Para la vía (a),

$$\begin{aligned} W_a &= n_0 RT \ln \left(\frac{3 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) + r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{3 \times 10^6} \right) \\ &= (10 \text{ J})[\ln 30 + r \ln 2]. \end{aligned}$$

Para la vía (b),

$$W_b = r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) = (10 \text{ J}) r \ln 60.$$

Por lo tanto,

$$\boxed{W_b - W_a = (10 \text{ J})(r - 1) \ln 30}.$$

La vía (a) ahorra trabajo porque se someten menos moles a la compresión inicial.

Con las **entalpías impresas**, la reacción (3) convierte $5 + 3 = 8$ moles de reactivos en $5 + 9 + 1 = 15$ moles de productos, de modo que

$$r = \frac{15}{8}.$$

En consecuencia,

$$W_a = 10 \left[\ln 30 + \frac{15}{8} \ln 2 \right] \text{ J} = \boxed{47.0 \text{ J}},$$

$$W_b = 10 \left(\frac{15}{8} \right) \ln 60 \text{ J} = 76.8 \text{ J},$$

$$\boxed{W_b - W_a = 29.8 \text{ J}}.$$

Con el **signo negativo condicional para ΔH_1** , la reacción (3) convierte $7 + 3 + 1 = 11$ moles en $7 + 15 = 22$ moles, lo que da $r = 2$. Por tanto,

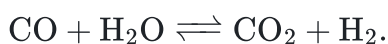
$$\boxed{W_a = 10[\ln 30 + 2 \ln 2] \text{ J} = 47.9 \text{ J}},$$

$$W_b = 20 \ln 60 \text{ J} = 81.9 \text{ J}, \quad \boxed{W_b - W_a = 34.0 \text{ J}}.$$

Estos son los trabajos de los compresores; no incluyen el trabajo de expansión durante la reacción química a presión constante.

2.3

El equilibrio de desplazamiento del gas de agua es



Supongamos que reaccionan x mol en el sentido directo. La estequiometría da:

Gas	Cantidad inicial / mol	Variación / mol	Cantidad a la salida / mol
Monóxido de carbono, CO	40.0	$-x$	$40.0 - x$
Hidrógeno, H ₂	40.0	$+x$	$40.0 + x$
Dióxido de carbono, CO ₂	18.0	$+x$	$18.0 + x$
Nitrógeno, N ₂	2.0	0	2.0
Vapor de agua, H ₂ O	200.0	$-x$	$200.0 - x$

La cantidad de nitrógeno no cambia. La cantidad total de gas se mantiene en 300.0 mol, ya que la reacción no produce una variación neta en el número de moles gaseosos.

Para gases ideales, la condición de equilibrio es

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(18.0 + x)(40.0 + x)}{(40.0 - x)(200.0 - x)}.$$

La presión total se cancela. De forma equivalente,

$$(1 - K_p)x^2 + (58.0 + 240.0K_p)x + 720.0 - 8000.0K_p = 0.$$

Un valor proporcionado de K_p permitiría determinar la raíz físicamente admisible, con

$$-18.0 < x < 40.0$$

para una constante de equilibrio finita y positiva. Un valor negativo de x significaría una conversión neta en el sentido inverso.

Sin embargo, **el problema no proporciona ni K_p ni datos equivalentes a partir de los cuales pueda calcularse**. El cociente de reacción inicial,

$$Q_{p,0} = \frac{18.0 \times 40.0}{40.0 \times 200.0} = 0.0900,$$

no establece la constante de equilibrio. Por lo tanto, las cantidades a la salida solo pueden expresarse en la forma parametrizada anterior. La suposición de reacción completa en 2.2 no determina este equilibrio especificado por separado.

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 3: Eliminación del dióxido de azufre de los gases de combustión de centrales eléctricas

El dióxido de azufre se elimina de los gases residuales de las centrales eléctricas de carbón mediante lavado con suspensiones acuosas de carbonato de calcio o hidróxido de calcio. El residuo formado se recupera.

3.1 Escriba todas las reacciones como ecuaciones ajustadas.

3.2 ¿Cuántos kilogramos de carbonato de calcio se consumen diariamente para eliminar el 95 % del dióxido de azufre si se procesan 10000 m³/h de gases residuales (corregidos a 0 °C y presión estándar) que contienen un 0.15 % de dióxido de azufre en volumen? ¿Cuántos kilogramos de yeso se recuperan de este modo?

3.3 Suponiendo que el dióxido de azufre no se elimina y se distribuye uniformemente en una masa de agua líquida atmosférica de 5000 m^3 , y que retorna íntegramente a la Tierra en forma de lluvia, ¿cuál es el pH esperado del agua condensada?

3.4 Si se utiliza una disolución de sulfito de sodio para la absorción, se pueden recuperar el dióxido de azufre y la disolución de sulfito. Escriba las ecuaciones ajustadas e indique posibles vías para aumentar la recuperación del dióxido de azufre de una disolución acuosa.

Nota:

La protólisis del dióxido de azufre en disoluciones acuosas puede describirse mediante la primera etapa de disociación del ácido sulfuroso. La constante de disociación es

$$K_{a,1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-2.25}.$$

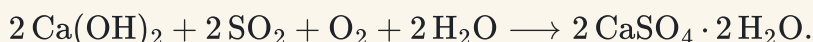
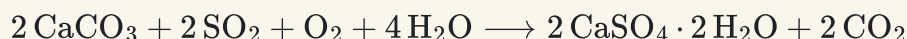
Suponga gases ideales y una temperatura constante de 0°C a presión estándar.

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}; M(\text{CaSO}_4) = 172 \text{ g mol}^{-1}.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1** La absorción forma sulfito de calcio, que se oxida y se recupera como yeso. Las ecuaciones globales son



- 3.2** Carbonato de calcio consumido: aproximadamente $1.53 \times 10^3 \text{ kg al día}$. Yeso recuperado: aproximadamente $2.63 \times 10^3 \text{ kg al día}$.

- 3.3** Para las emisiones sin tratar de una hora, $\text{pH} \approx 3.88$.

- 3.4**



La absorción transcurre hacia la derecha; la regeneración, hacia la izquierda. El calentamiento y la reducción de la presión parcial del dióxido de azufre favorecen la recuperación. La acidificación también libera dióxido de azufre, pero se necesita una neutralización posterior para restablecer el absorbente.

Solución

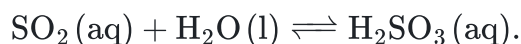
Las especies utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES. En el caso de las sales, los componentes desconectados de los SMILES especifican la composición; no describen la red cristalina ni la coordinación del agua en el yeso. El ácido sulfuroso es la especie acuosa formal utilizada en el modelo de disociación del problema.

Especie	Nombre	SMILES
SO_2	Dióxido de azufre	<chem>O=S=O</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>

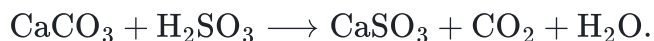
Especie	Nombre	SMILES
H ₂ SO ₃	Ácido sulfuroso	OS(=O)O
CaCO ₃	Carbonato de calcio	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio	[Ca+2].[OH-].[OH-]
CaSO ₃	Sulfito de calcio	[Ca+2].[O-]S(=O)[O-]
CO ₂	Dióxido de carbono	O=C=O
O ₂	Oxígeno	O=O
CaSO ₄	Sulfato de calcio	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Yeso; sulfato de calcio dihidrato	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O
H ₃ O ⁺	Ion hidronio	[OH3+]
HSO ₃ ⁻	Ion hidrogenosulfito; ion bisulfito	OS(=O)[O-]
Na ₂ SO ₃	Sulfito de sodio	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-]
NaHSO ₃	Hidrogenosulfito de sodio; bisulfito de sodio	[Na+].OS(=O)[O-]

3.1 — Absorción y formación de yeso

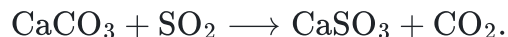
El dióxido de azufre disuelto se comporta como un ácido, representado formalmente por



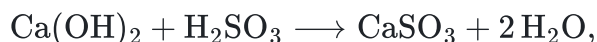
La neutralización con carbonato de calcio libera dióxido de carbono:



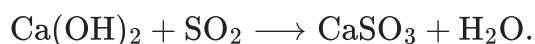
Al combinar esta reacción con la etapa formal de hidratación se obtiene



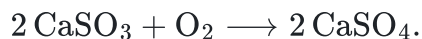
La neutralización con hidróxido de calcio da



o, tras combinarla con la hidratación,



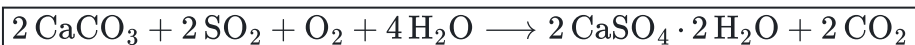
El oxígeno de los gases de combustión o del aire suministrado oxida el sulfito de calcio a sulfato de calcio:



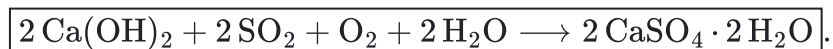
El estado de oxidación del azufre aumenta de +4 a +6. El sólido hidratado recuperado es yeso:



Por tanto, las ecuaciones globales son



y



3.2 — Consumo diario de carbonato de calcio y recuperación de yeso

A 0 °C y a la presión estándar convencional, el volumen molar de un gas ideal es

$$V_m \approx 22.4 \text{ L mol}^{-1} = 22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

El volumen de dióxido de azufre que entra por hora es

$$\dot{V}_{\text{SO}_2} = (10000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(0.0015) = 15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}.$$

Por tanto, el volumen capturado al día es

$$V_{\text{captured}} = (15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(24 \text{ h day}^{-1})(0.95) = 342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Su cantidad de sustancia es

$$n_{\text{captured}} = \frac{342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}}{22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}} = 15.27 \text{ kmol day}^{-1}.$$

La reacción global muestra que un mol de dióxido de azufre capturado consume un mol de carbonato de calcio y produce un mol de yeso. Por tanto,

$$m_{\text{CaCO}_3} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(100 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{1.53 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

El yeso es $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$; la masa molar proporcionada, 172 g mol^{-1} , corresponde a este dihidrato. Así,

$$m_{\text{gypsum}} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(172 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{2.63 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

3.3 — pH del agua de lluvia

Tomando como base las emisiones sin tratar de **una hora**, la totalidad de los 15.0 m^3 de dióxido de azufre pasa al agua:

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{15.0 \text{ m}^3}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 669.6 \text{ mol}.$$

El volumen de agua es

$$5000 \text{ m}^3 = 5.000 \times 10^6 \text{ L}.$$

En consecuencia, la concentración analítica de dióxido de azufre disuelto, expresada como ácido sulfuroso, es

$$C = \frac{669.6 \text{ mol}}{5.000 \times 10^6 \text{ L}} = 1.339 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

El equilibrio de disociación indicado es



Despreciando la autoionización del agua y considerando únicamente la primera disociación estipulada, sea

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-], \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = C - x.$$

Utilizando los valores numéricos de las concentraciones en mol L^{-1} ,

$$K_{a,1} = \frac{x^2}{C - x}.$$

La raíz con sentido físico es

$$x = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 + 4K_{a,1}C}}{2} = 1.309 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

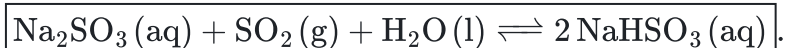
Por tanto,

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 3.88.$$

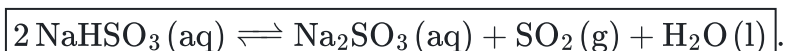
Aproximadamente el 97.7% experimenta la primera disociación. Por tanto, la aproximación habitual para ácidos débiles, $x \ll C$, no es apropiada aquí; es necesario resolver la ecuación cuadrática.

3.4 — Absorción reversible en sulfito de sodio

El sulfito de sodio absorbe el dióxido de azufre, de carácter ácido, para formar hidrogenosulfito de sodio:



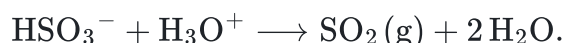
El calentamiento y la retirada del gas desprendido invierten la absorción y regeneran el sulfito de sodio:



El azufre permanece en el estado de oxidación +4, lo que permite su recuperación mediante este proceso de absorción reversible.

Los siguientes cambios aumentan la liberación de dióxido de azufre:

- **Elevar la temperatura.** El calentamiento reduce la solubilidad del gas y favorece la regeneración a partir del hidrogenosulfito de sodio.
- **Reducir la presión parcial del dióxido de azufre sobre la disolución.** La operación a vacío o la retirada continua mediante vapor de agua o un gas inerte favorece la desorción y desplaza el equilibrio de regeneración hacia los productos.
- **Acidificar la disolución.** La protonación convierte el hidrogenosulfito en dióxido de azufre disuelto, que puede escapar:

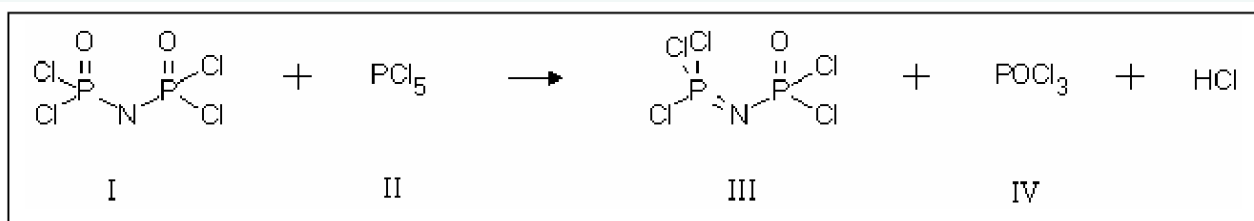


Esto consume la alcalinidad del absorbente, por lo que se requiere una neutralización adicional antes de poder reutilizar el sulfito de sodio.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: PCl_5 marcado con ^{32}P : mecanismo de reacción y solubilidad de $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

El pentacloruro de fósforo marcado con ^{32}P (período de semidesintegración $t_{1/2} = 14.3$ días) se utiliza para estudiar el ataque electrofílico de un catión PCl_4^+ sobre el nitrógeno o sobre el oxígeno.



La reacción se lleva a cabo en CCl_4 y el disolvente y el producto **IV** se separan por destilación. Se hidrolizan muestras de **III** (que permanece en el matraz de destilación), de **IV** (en el destilado) y del material de partida **II** calentándolas con una disolución concentrada de hidróxido de sodio. Los iones fosfato formados se precipitan como fosfato de amonio y magnesio. A continuación, se disuelven muestras purificadas de los tres precipitados en volúmenes conocidos de agua y se mide la radiactividad.

4.1 Escriba las ecuaciones ajustadas de la reacción del fósforo rojo para formar PCl_5

4.2 Escriba las ecuaciones de reacción de la hidrólisis completa de los compuestos **II** y **III** con hidróxido de sodio.

4.3 ¿Cuánto tiempo se necesita para reducir la radiactividad inicial a 10^{-3} de su valor inicial?

4.4 Escriba dos mecanismos alternativos para la reacción del PCl_4^- marcado con el anión de **I**.

4.5 Tras la hidrólisis, los fosfatos de amonio y magnesio precipitados presentan los siguientes valores de radiactividad:

II. 2380 Bq para 128 mg de $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

III. 28 Bq para 153 mg de $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

IV. 2627 Bq para 142 mg de $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

A partir de estos datos, ¿qué puede decirse sobre el centro nucleofílico atacado por PCl_4^- ?

Datos: Para H_3PO_4 : $pK_1 = 2.2$; $pK_2 = 7.2$; $pK_3 = 12.4$

Producto de solubilidad de $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$: $pK_s = 12.6$

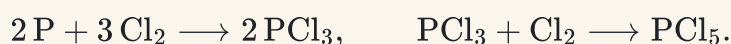
Concentración de equilibrio de $\text{NH}_4^+ = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

4.6 Calcule la solubilidad de $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ a un pH igual a 10 en condiciones idealizadas (pueden despreciarse los coeficientes de actividad).

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

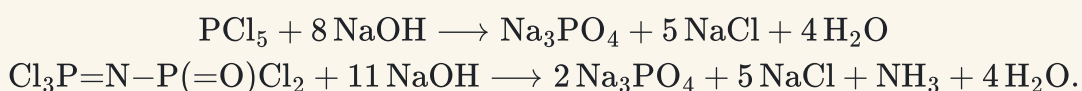
Respuestas

• 4.1



Globalmente: $2 \text{P} + 5 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{PCl}_5$, con fósforo rojo como reactivo elemental.

• 4.2



• 4.3 $t = 142.5 \text{ days} \approx \boxed{143 \text{ days}}$.

- **4.4** El ataque al nitrógeno sitúa el ^{32}P entrante en **III**; el ataque al oxígeno lo sitúa en **IV**, el oxiclورو de fósforo. Los mecanismos alternativos explícitos se presentan a continuación.

- **4.5** Las medidas identifican **el oxígeno como el centro nucleofílico atacado predominantemente**.

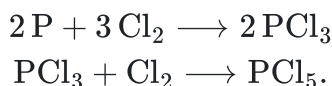
- 4.6 La solubilidad molar es

$$s \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

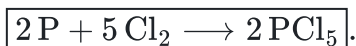
Solución

4.1 — Formación del pentacloruro de fósforo

La cloración produce primero tricloruro de fósforo; la cloración posterior produce pentacloruro de fósforo:



Al multiplicar la segunda ecuación por dos y sumar, se obtiene



Las especies son:

Especie	Nombre	SMILES
Cl_2	Cloro	<chem>ClCl</chem>
PCl_3	Tricloruro de fósforo	<chem>ClP(Cl)Cl</chem>
PCl_5	Pentacloruro de fósforo	<chem>ClP(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
$^{32}\text{PCl}_5$	Pentacloruro de fósforo marcado con fósforo-32	<chem>Cl[32P](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>

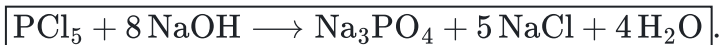
El fósforo rojo es un alótropo de estructura covalente extendida, por lo que no tiene un SMILES molecular finito único. [P] representa únicamente un átomo individual de fósforo a efectos del balance estequiométrico. El pentacloruro molecular neutro tiene geometría de bipirámide trigonal, que su SMILES no especifica.

4.2 — Hidrólisis alcalina completa

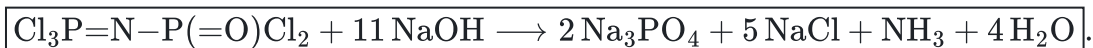
El compuesto **III** es N-(diclorofosforil)triclorofosfazeno, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$, SMILES O=P(Cl)(Cl)N=P(Cl)(Cl)Cl.

La hidrólisis completa convierte cada átomo de fósforo en ortofosfato y cada átomo de cloro en cloruro. En disolución fuertemente alcalina, el nitrógeno de **III** se transforma en amoníaco.

Para **II**:



Para **III**:



La segunda ecuación está ajustada con dos átomos de fósforo, cinco átomos de cloro, un átomo de nitrógeno, doce átomos de oxígeno y once átomos de hidrógeno a cada lado.

Las especies adicionales son:

Especie	Nombre	SMILES
NaOH	Hidróxido de sodio	<chem>[Na+].[OH-]</chem>

Especie	Nombre	SMILES
Na ₃ PO ₄	Ortofosfato trisódico	[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])[O-]
NaCl	Cloruro de sodio	[Na+].[Cl-]
NH ₃	Amoníaco	N
H ₂ O	Agua	O

Los SMILES iónicos con fragmentos desconectados describen los iones constituyentes, no sus redes cristalinas.

4.3 — Desintegración radiactiva

La actividad es proporcional al número de núcleos radiactivos que no se han desintegrado:

$$\frac{A(t)}{A_0} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Por tanto,

$$10^{-3} = 2^{-t/(14.3 \text{ days})},$$

y

$$t = (14.3 \text{ days}) \frac{\ln(10^3)}{\ln 2} = 142.5 \text{ days}.$$

Así pues, se necesitan aproximadamente diez períodos de semidesintegración:

$$t \approx 143 \text{ days}.$$

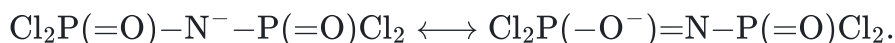
4.4 — Mecanismos alternativos y posiciones del isótopo

Se considera que el electrófilo que reacciona es PCl₄⁺, de acuerdo con la introducción.

El compuesto **I** es bis(diclorofosforil)amina, HN[P(=O)Cl₂]₂, SMILES O=P(Cl)(Cl)NP(=O)(Cl)Cl. Su hidrógeno N–H está implícito en el esquema y explica la formación de cloruro de hidrógeno como subproducto.

El compuesto **IV** es oxiclورو de fósforo, POCl₃, SMILES O=P(Cl)(Cl)Cl. El cloruro de hidrógeno tiene el SMILES [H]Cl; el disolvente, tetracloruro de carbono, tiene el SMILES ClC(Cl)(Cl)Cl.

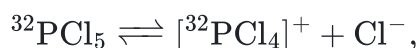
La pérdida del protón N–H da lugar al anión bis(diclorofosforil)amida. Su carga puede representarse sobre el nitrógeno o sobre cualquiera de los dos oxígenos equivalentes:



Estas son formas resonantes del mismo ion:

- Forma con la carga centrada en N: O=P(Cl)(Cl)[N-]P(=O)(Cl)Cl.
- Forma con la carga centrada en O: [O-]P(Cl)(Cl)=NP(=O)(Cl)Cl.

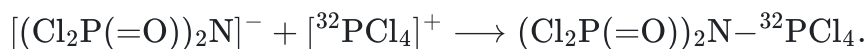
El catión tetraclorofosfonio marcado es [³²PCl₄]⁺, SMILES [32P+](Cl)(Cl)(Cl)Cl. Es tetraédrico y se genera formalmente mediante



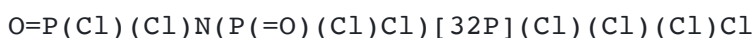
donde el cloruro tiene el SMILES [Cl-].

Alternativa 1: ataque al nitrógeno.

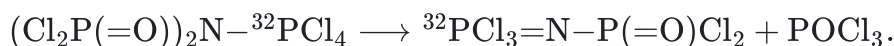
El par de electrones del nitrógeno ataca al fósforo marcado:



El aducto neutro enlazado a través de N es tetracloro[bis(diclorofosforil)amino]fosforano, marcado en el fósforo de su grupo tetraclorofosforano:

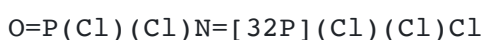


Puede descomponerse del siguiente modo:



En esta eliminación formal, un ligando cloruro se transfiere del fósforo marcado a un fósforo de uno de los grupos diclorofosforilo originales. La ruptura de ese enlace fósforo–nitrógeno original va acompañada de la formación del doble enlace $\text{N}=\text{}^{32}\text{P}$.

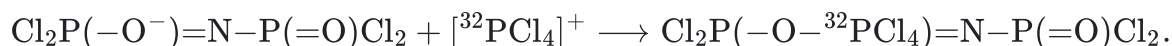
En consecuencia, la marca entrante aparece en **III**, en el fósforo de su grupo triclorofosfazeno:



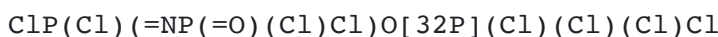
El fósforo de **IV** procede de **I** y no está marcado.

Alternativa 2: ataque al oxígeno.

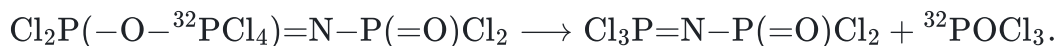
La forma resonante con la carga centrada en O ataca al fósforo marcado:



El aducto enlazado a través de O es un dicloro[(diclorofosforil)imino] [(tetraclorofosforanil)oxi]fosforano, marcado en el fósforo de su grupo tetraclorofosforanilo:

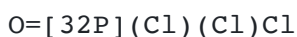


Puede descomponerse según



Aquí, el cloruro se transfiere del fósforo marcado al fósforo original enlazado al oxígeno puente. La ruptura del enlace fósforo–oxígeno original va acompañada de la formación del doble enlace $\text{O}=\text{}^{32}\text{P}$.

Así, **III** conserva ambos átomos de fósforo originales, no marcados, mientras que la marca entrante aparece en **IV**, oxiclورو de fósforo marcado con fósforo-32:



Estos esquemas especifican alternativas formales para el flujo de electrones y la correspondencia entre los átomos. Sus SMILES codifican la conectividad y las posiciones del isótopo, pero no las flechas de los pares de electrones ni la geometría del estado de transición.

4.5 — Identificación del centro atacado

Cada unidad fórmula del precipitado contiene un átomo de fósforo. Como los tres precipitados tienen la misma composición, la actividad por unidad de masa de precipitado permite comparar directamente la actividad por átomo de fósforo.

Definamos $a_i = A_i/m_i$:

Procedencia	Actividad específica a_i , Bq mg ⁻¹	Respecto a II
II	2380/128 = 18.6	1

Procedencia	Actividad específica a_i , Bq mg ⁻¹	Respecto a II
III	$28/153 = 0.183$	0.00984
IV	$2627/142 = 18.5$	0.995

Los dos mecanismos predicen distribuciones isotópicas diferentes:

- **Ataque al nitrógeno:** un átomo de fósforo entrante se incorpora a cada molécula de **III**, que contiene dos átomos de fósforo. Por tanto, su precipitado de fosfato debería tener aproximadamente la mitad de la actividad específica del procedente de **II**. **IV** debería carecer de marca.
- **Ataque al oxígeno:** el átomo de fósforo entrante se incorpora a **IV**, por lo que su actividad específica debería ser igual a la de **II**. **III** debería tener una actividad despreciable.

El patrón observado concuerda estrechamente con la segunda predicción:

$$a_{IV} \approx a_{II}, \quad a_{III} \ll a_{II}.$$

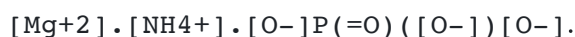
Por tanto,

El electrófilo ataca predominantemente al oxígeno.

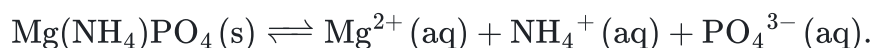
La pequeña actividad residual de **III** no demuestra, por sí sola, la existencia de una vía minoritaria definida de ataque al nitrógeno.

4.6 — Solubilidad a pH 10

El fosfato de amonio y magnesio se representa mediante el SMILES iónico



Su equilibrio de disolución es



Los iones y los estados de protonación del fosfato implicados son:

Especie	Nombre	SMILES
Mg^{2+}	Ion magnesio	$[\text{Mg}+2]$
NH_4^+	Ion amonio	$[\text{NH}_4+]$
H^+	Ion hidrógeno	$[\text{H}+]$
H_3PO_4	Ácido fosfórico	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$
H_2PO_4^-	Ion dihidrogenofosfato	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}-]$
HPO_4^{2-}	Ion hidrogenofosfato	$\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-]$
PO_4^{3-}	Ion ortofosfato	$\text{O}=\text{P}([\text{O}-])([\text{O}-})[\text{O}-]$

Sea s la solubilidad molar. Utilizando los equilibrios proporcionados,

$$[\text{Mg}^{2+}] = s,$$

y la concentración total de fosfato disuelto es

$$c_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = s.$$

Solo una fracción α_3 de este fosfato está presente como PO_4^{3-} . A partir de los tres equilibrios de disociación ácida,

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c_P} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3}}.$$

A pH 10, al sustituir los valores dados de pK_i , se obtiene

$$\alpha_3 = \frac{1}{1 + 10^{2.4} + 10^{-0.4} + 10^{-8.2}} = 3.959 \times 10^{-3}.$$

Por tanto, solo alrededor del 0.396% del fosfato disuelto es ortofosfato libre; la mayor parte es hidrogenofosfato.

El producto de solubilidad es

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}].$$

Utilizando directamente la concentración de equilibrio de amonio dada y expresando numéricamente las concentraciones en mol dm^{-3} ,

$$10^{-12.6} = s(0.1)(\alpha_3 s).$$

Por tanto,

$$s = \sqrt{\frac{10^{-12.6}}{0.1(3.959 \times 10^{-3})}} = 2.519 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Con un número razonable de cifras significativas,

$$\boxed{s = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Ácidos ciclobutanodicarboxílicos isómeros

Los ácidos carboxílicos son una clase de compuestos orgánicos de importancia química y biológica.

5.1 Dibuje las fórmulas constitucionales (estructurales) de todos los ácidos ciclobutanodicarboxílicos isómeros e indique los nombres sistemáticos de estos compuestos.

5.2 Existen tres estereoisómeros, I, II y III, del ácido ciclobutano-1,2-dicarboxílico. Dibuje las fórmulas en perspectiva o estereoquímicas de I, II y III, indicando la configuración relativa de cada molécula.

5.3 ¿Qué pares de estereoisómeros I, II y III son diastereoisómeros y cuáles son enantiómeros entre sí?

5.4 ¿Qué reacción puede utilizarse para determinar la configuración relativa de los diastereoisómeros?

5.5 ¿Cómo pueden separarse los enantiómeros del ácido ciclobutano-1,2-dicarboxílico?

5.6 Indique las configuraciones absolutas de cada centro asimétrico en las estructuras de los estereoisómeros I, II y III utilizando las reglas de Cahn-Ingold-Prelog (sistema *R*, *S*).

Respuestas

El enunciado no asigna estructuras concretas a I–III; se utilizan las siguientes asignaciones en todo el texto.

- **5.1** Los tres isómeros constitucionales son:
 - **Ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico:** O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1
 - **Ácido ciclobutano-1,2-dicarboxílico:** O=C(O)C1C(C(=O)O)CC1
 - **Ácido ciclobutano-1,3-dicarboxílico:** O=C(O)C1CC(C(=O)O)C1
- **5.2** Los tres estereoisómeros del ácido ciclobutano-1,2-dicarboxílico son:
 - **I:** cis, meso, (1*R*, 2*S*); O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
 - **II:** trans, (1*R*, 2*R*); O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1
 - **III:** trans, (1*S*, 2*S*); O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
- **5.3** II y III son enantiómeros. I y II, e I y III, son diastereoisómeros.
- **5.4** Utilice la **deshidratación intramolecular para formar un anhídrido cíclico**. I forma fácilmente el **anhídrido cis-ciclobutano-1,2-dicarboxílico**, O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12. II y III no pueden formar este anhídrido conservando sus configuraciones.
- **5.5** Forme sales diastereoisoméricas con una base enantioméricamente pura adecuada, como la (*S*)-**1-feniletan-1-amina**, C[C@H](N)c1ccccc1. Separe las sales mediante cristalización fraccionada y, a continuación, acidifique cada fracción para recuperar los enantiómeros individuales del ácido.
- **5.6** I: 1*R*, 2*S*, equivalentemente 1*S*, 2*R*; II: 1*R*, 2*R*; III: 1*S*, 2*S*.

Solución

5.1 — Isómeros constitucionales

Fije un grupo carboxilo en el carbono 1 de un anillo de ciclobutano. El segundo grupo carboxilo puede ocupar:

1. **El mismo carbono:** ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico.
2. **Un carbono adyacente:** ácido ciclobutano-1,2-dicarboxílico.
3. **El carbono opuesto:** ácido ciclobutano-1,3-dicarboxílico.

La posición 4 es equivalente a la posición 2 al invertir el sentido de numeración del anillo, por lo que no da lugar a ningún isómero constitucional adicional.

Para dibujar las estructuras, dibuje un cuadrado que represente el anillo de cuatro carbonos y una dos grupos —C(=O)OH a un vértice, a dos vértices adyacentes o a dos vértices opuestos, respectivamente. Los SMILES que especifican la conectividad se proporcionan en las respuestas. Los tres tienen la fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

5.2 — Estereoisómeros y sus representaciones

Utilice una proyección cuadrada con **C1 en la esquina superior izquierda, C2 en la superior derecha, C3 en la inferior derecha y C4 en la inferior izquierda**. Dibuje los enlaces a los grupos carboxilo hacia fuera: hacia arriba y a la izquierda desde C1, y hacia arriba y a la derecha desde C2.

Una **cuña sólida** apunta hacia el lector; una **cuña discontinua** apunta en sentido opuesto. Dibuje el hidrógeno de cada estereocentro con el tipo de cuña opuesto al de su grupo carboxilo.

Isómero	Enlace al carboxilo en C1	Enlace al carboxilo en C2	Configuración relativa
I	Cuña sólida	Cuña sólida	cis: ambos grupos en la misma cara
II	Cuña sólida	Cuña discontinua	trans: grupos en caras opuestas
III	Cuña discontinua	Cuña sólida	trans: grupos en caras opuestas

Estas descripciones corresponden a los SMILES estereoquímicos de las respuestas. El anillo real de ciclobutano puede plegarse; la proyección cuadrada especifica las configuraciones sin especificar una conformación plegada concreta.

Hay dos centros estereogénicos, lo que da lugar a las posibles asignaciones

$$(R, R), (S, S), (R, S), (S, R).$$

Los dos centros ocupan posiciones equivalentes por simetría. Por consiguiente, las asignaciones cis (R, S) y (S, R) describen el **mismo compuesto meso**, I. Por tanto, dibujar ambos grupos carboxilo con cuñas discontinuas proporciona otra representación de I.

Las asignaciones trans (R, R) y (S, S) describen dos compuestos quirales distintos, II y III. Por tanto, hay **tres estereoisómeros configuracionales**.

5.3 — Relaciones estereoquímicas

La reflexión invierte ambos estereocentros:

$$(1R, 2R) \longleftrightarrow (1S, 2S).$$

Por tanto, **II y III son imágenes especulares no superponibles: enantiómeros**.

I presenta sustitución cis, mientras que II y III presentan sustitución trans. I no es la imagen especular de ninguna de las dos formas trans. Por tanto:

- **I/II:** diastereoisómeros.
- **I/III:** diastereoisómeros.

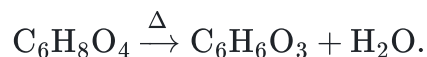
5.4 — Determinación química de la configuración relativa

Utilice la **formación de un anhídrido cíclico en condiciones deshidratantes que preserven los estereocentros**.

En el ácido cis I, los dos grupos carboxilo se encuentran en la misma cara y pueden experimentar una deshidratación intramolecular. El anillo de anhídrido de cinco miembros resultante contiene los dos carbonos adyacentes del ciclobutano, los dos carbonos carbonílicos y el oxígeno puente.

El producto es el **anhídrido cis-ciclobutano-1,2-dicarboxílico**, también denominado **cis-3-oxabicyclo[3.2.0]heptano-2,4-diona**, cuyo SMILES es O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12.

La ecuación ajustada de deshidratación es



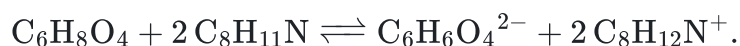
La molécula eliminada es **agua**, O.

Los ácidos trans tienen sus grupos carboxilo en caras opuestas. No pueden experimentar el correspondiente cierre directo para formar este anhídrido con fusión cis conservando ambos estereocentros. Por tanto, la facilidad de formación del anhídrido cíclico permite distinguir **I cis** de **II y III trans**. Deben evitarse las condiciones que provoquen epimerización, ya que la formación del anhídrido tras una epimerización no permitiría establecer la configuración inicial.

5.5 — Separación de los enantiómeros

II y III tienen propiedades físicas idénticas en un entorno aquiral, incluida la solubilidad en un disolvente aquiral. Para resolverlos, introduzca un reactivo enantioméricamente puro que los convierta en **sales diastereoisoméricas**.

Por ejemplo, utilice (*S*)-**1-feniletan-1-amina**, C[C@H](N)c1ccccc1, como base de resolución. Con dos equivalentes de base por equivalente de ácido dicarboxílico, la ecuación ajustada de transferencia de protones, aplicable a cualquiera de los dos enantiómeros del ácido, es

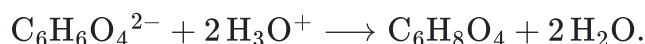


Los componentes de las sales son:

Ion	SMILES estereoquímico
Ion (<i>S</i>)-1-feniletilamonio	<chem>C[C@H]([NH3+])c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)-ciclobutano-1,2-dicarboxilato	<chem>O=C([O-])[C@H]1[C@H](C(=O)[O-])CC1</chem>
(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)-ciclobutano-1,2-dicarboxilato	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@@H](C(=O)[O-])CC1</chem>

Cada sal contiene dos cationes de la base de resolución y un dianión del ácido. Las dos sales son diastereoisoméricas porque la configuración de la base permanece fija mientras se invierten ambos estereocentros del ácido.

Elija un disolvente en el que las sales tengan solubilidades suficientemente distintas y sepárelas mediante **crystalización fraccionada**. Acidifique cada sal purificada por separado para regenerar su enantiómero del ácido correspondiente. Utilizando el **ion hidronio**, [OH3+], la ecuación iónica neta ajustada es



Así se recuperan II y III por separado sin modificar sus estereocentros.

5.6 — Configuraciones absolutas según las reglas CIP

En cada estereocentro, los átomos directamente unidos son tres carbonos y un hidrógeno. Por tanto, el hidrógeno tiene la prioridad más baja. Compare los átomos unidos a cada uno de los carbonos cuya prioridad se está determinando, tratando los enlaces dobles según la convención CIP de átomos duplicados:

Grupo unido o dirección del recorrido del anillo	Átomos comparados en el siguiente nivel	Prioridad
Carbono del carboxilo	(O, O, O)	1

Grupo unido o dirección del recorrido del anillo	Átomos comparados en el siguiente nivel	Prioridad
Recorrido del anillo a través del otro carbono sustituido	(C, C, H)	2
Recorrido del anillo a través del carbono metilénico vecino	(C, H, H)	3
Hidrógeno	—	4

Por tanto, las prioridades son:

- **En C1:** $\text{—COOH} > \text{recorrido a través de C2} > \text{recorrido a través de C4} > \text{H}$.
- **En C2:** $\text{—COOH} > \text{recorrido a través de C1} > \text{recorrido a través de C3} > \text{H}$.

Con el grupo de prioridad 4 orientado en sentido opuesto al lector, una secuencia $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ en sentido horario corresponde a R , y una secuencia en sentido antihorario corresponde a S . Si el grupo de prioridad 4 apunta hacia el lector, invierta la asignación.

Al aplicar esto a las representaciones especificadas en 5.2:

Isómero	C1	C2	Asignación completa
I	R	S	cis-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>), meso
II	R	R	trans-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
III	S	S	trans-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Grasas, ácidos grasos y fosfolípidos

Las grasas (lípidos) contienen un grupo apolar (hidrófobo) y un grupo polar (hidrófilo). Los lípidos, insolubles en agua, desempeñan importantes funciones biológicas.

6.1 Dibuje las estructuras del ácido Z-octadec-9-enoico (ácido oleico), el ácido octadecanoico (ácido esteárico) y el ácido hexadecanoico (ácido palmítico).

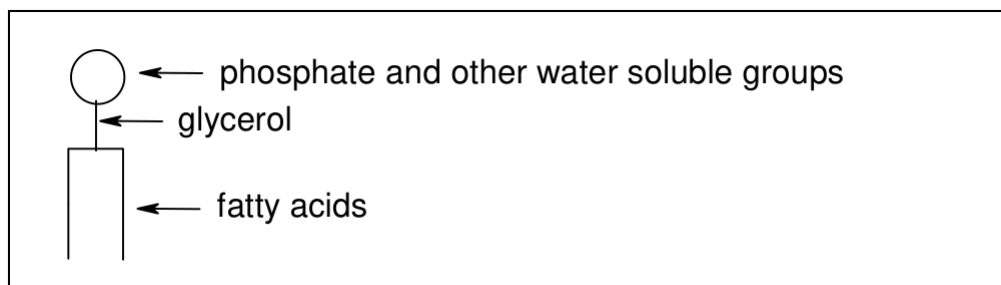
6.2 Utilizando estos tres ácidos grasos del apartado 6.1, dibuje una estructura posible de un triacilglicérido.

6.3 Escriba la ecuación de la reacción de hidrólisis de su triacilglicérido del apartado 6.2 en una disolución acuosa de NaOH. Indique el mecanismo de hidrólisis de uno de los ácidos grasos de su glicérido.

6.4 ¿Cuál de los siguientes ácidos grasos, $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ o $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$, es el menos soluble en agua?

6.5 Los fosfolípidos constituyen una clase importante de compuestos bioorgánicos. Dibuje la estructura del ácido fosfatídico derivado de su triacilglicérido del apartado 6.2.

6.6 Los fosfolípidos se representan frecuentemente mediante el siguiente diagrama:



- i) Señale los grupos hidrófilos e hidrófobos en una copia del diagrama anterior.
- ii) Dibuje dos posibilidades de asociación de seis moléculas idénticas de un fosfolípido en agua utilizando el diagrama anterior.
- iii) Las biomembranas consisten en una bicapa de fosfolípidos. Dibuje un modelo de este tipo para una membrana utilizando el diagrama anterior.
- iv) Este modelo (iii) es incompleto. ¿Qué otras biomacromoléculas contienen estas biomembranas?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1**
- **Ácido oleico, ácido (9Z)-octadec-9-enoico:** CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)O
- **Ácido esteárico, ácido octadecanoico:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O
- **Ácido palmítico, ácido hexadecanoico:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O
- **6.2** Una estructura posible es el **1-oleoil-2-estearoil-3-palmitoil-sn-glicerol**:
CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC
- **6.3** La hidrólisis alcalina completa es:

$$C_{55}H_{104}O_6 + 3 NaOH \rightarrow HOCH_2CH(OH)CH_2OH + C_{17}H_{33}COONa + C_{17}H_{35}COONa + C_{15}H_{31}COONa.$$
 Los productos son:
 - **Glicerol:** OCC(O)CO
 - **Oleato de sodio:** CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]
 - **Estearato de sodio:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]
 - **Palmitato de sodio:** CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]

El mecanismo consiste en la adición de hidróxido al carbonilo de un éster, el colapso del intermedio tetraédrico con pérdida de un alcóxido derivado del glicerol y la transferencia de un protón para formar el carboxilato.

- **6.4** El **ácido docosanoico (ácido behénico)**, $C_{21}H_{43}COOH$, es el menos soluble:
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O

- **6.5** Al conservar los grupos oleoil y estearoil se obtiene el **ácido 1-oleoil-2-estearoil-sn-glicero-3-fosfórico**, un ácido fosfatídico:
CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)OP(=O)(O)O
- **6.6(i)** La cabeza polar es **hidrófila**; las dos colas hidrocarbonadas son **hidrófobas**.
- **6.6(ii)** Dos disposiciones esquemáticas son un **agregado de tipo micelar**, con seis cabezas orientadas hacia el exterior y las colas hacia el interior, y un **fragmento de bicapa**, con tres moléculas en cada monocapa opuesta.
- **6.6(iii)** Una bicapa de membrana tiene las cabezas polares orientadas hacia el medio acuoso a ambos lados y las colas hidrocarbonadas empaquetadas unas junto a otras en su interior.
- **6.6(iv)** Las **proteínas** son las principales biomacromoléculas adicionales. Las membranas también presentan cadenas de carbohidratos unidas a proteínas y lípidos.

Solución

6.1

Numere cada ácido graso a partir de su carbono carboxílico, que es C1.

Ácido graso	Estructura condensada	Interpretación estructural
Ácido oleico	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Dieciocho carbonos, con un doble enlace <i>Z</i> entre C9 y C10.
Ácido esteárico	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	Dieciocho carbonos y ningún doble enlace carbono-carbono.
Ácido palmítico	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	Dieciséis carbonos y ningún doble enlace carbono-carbono.

Para dibujar el ácido oleico, sitúe los dos sustituyentes de cadena carbonada en el **mismo lado** del doble enlace; los dos hidrógenos unidos a este se encuentran, por tanto, en el otro lado. La notación $/\text{C}=\text{C}\backslash$ de su SMILES especifica esta geometría *Z*. No prescribe las conformaciones en torno a los demás enlaces simples.

6.2

Un triacilglicerol tiene esterificados los tres grupos hidroxilo del glicerol. Utilice un residuo de cada ácido:

Posición del glicerol	Grupo acilo unido
C1	Oleoil
C2	Estearoil
C3	Palmitoil

Para dibujar la estructura elegida, coloque la cadena carbonada del glicerol verticalmente, con C1 por encima de C2 y C3 por debajo. Cada oxígeno del glicerol se conecta con su residuo de ácido graso mediante un enlace éster, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})^-$.

Para especificar el estereoisómero codificado en la respuesta, utilice una proyección de Fischer con el hidrógeno central a la derecha y el sustituyente estearoiloxi central a la izquierda. Los enlaces horizontales se proyectan hacia el observador y los verticales se alejan de él. Mantenga el doble enlace del grupo oleoil en configuración *Z*.

La fórmula molecular resultante es $C_{55}H_{104}O_6$. También son aceptables otras disposiciones de los tres grupos acilo.

6.3

En agua, o, el hidróxido de sodio, $[Na^+].[OH^-]$, proporciona el **ion hidróxido** atacante, $[OH^-]$. Cada grupo éster consume un ion hidróxido, por lo que la hidrólisis completa consume tres equivalentes.

La ecuación ajustada de la sección Respuestas produce glicerol y los tres **carboxilatos de sodio**. Los ácidos grasos libres no permanecen como productos finales en un medio alcalino acuoso.

Considere la escisión del **éster de palmitoilo en C3 del glicerol**. Para el mecanismo, sean:

- R la cadena hidrocarbonada del grupo palmitoil, $CH_3(CH_2)_{14}-$.
- $G-OH$ el **1-oleoil-2-estearoil-sn-glicerol**, el producto tras la eliminación del grupo acilo de C3:



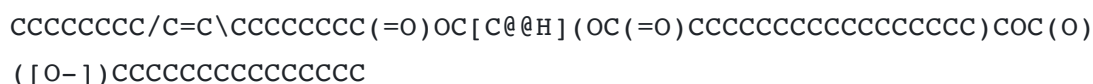
El éster que reacciona puede escribirse entonces como $R-C(=O)-O-G$.

1. Adición nucleófila



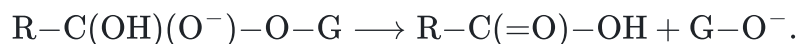
Dibuje una flecha de desplazamiento de electrones desde un par solitario del oxígeno del hidróxido hasta el carbono carbonílico, y otra desde el enlace π del carbonilo hasta su oxígeno.

El **intermedio oxianiónico tetraédrico** resultante es:



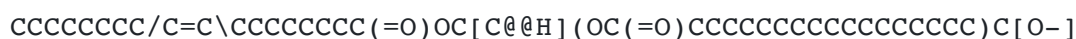
El ataque puede producirse por cualquiera de las dos caras del carbonilo; no se especifica ninguna configuración en este centro tetraédrico temporal.

2. Colapso del intermedio tetraédrico



Dibuje una flecha desde el par solitario del oxígeno con carga negativa hacia el carbono carbonílico para restablecer el enlace carbonílico. Simultáneamente, desplace los electrones del enlace entre el carbono del grupo acilo y el oxígeno del glicerol hacia el oxígeno saliente.

Esto da lugar al ácido palmítico, cuyo SMILES figura en 6.1, y al **alcóxido en C3 del 1-oleoil-2-estearoil-sn-glicerol**:



3. Transferencia de un protón



El oxígeno del alcóxido acepta el protón del ácido carboxílico; los electrones del enlace oxígeno–hidrógeno del ácido permanecen en su oxígeno.

Los productos de esta escisión son el diacilglicerol definido anteriormente y el **ion palmitato**:

CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-]

La formación del carboxilato estabilizado por resonancia hace que la saponificación sea prácticamente irreversible en estas condiciones. La escisión análoga de los otros dos grupos éster produce finalmente glicerol, oleato y estearato. Los **iones sodio**, [Na+], actúan como contraiones.

6.4

Incluyendo el carbono carboxílico, los tres ácidos contienen 22, 18 y 6 átomos de carbono, respectivamente. Son el ácido docosanoico, el ácido esteárico y el **ácido hexanoico**, CCCCC(=O)O.

Todos tienen el mismo grupo carboxilo polar, pero sus cadenas hidrocarbonadas apolares difieren mucho en longitud. El aumento de la longitud de la cadena hace que la hidratación sea menos favorable. Por tanto, el ácido de cadena más larga, el **ácido docosanoico**, C₂₁H₄₃COOH, es el menos soluble en agua.

6.5

Un ácido fosfatídico contiene dos grupos éster de ácidos grasos y un monoéster de fosfato en el esqueleto de glicerol.

Partiendo del triacilglicerol elegido:

- Conserve el éster de oleoil en C1.
- Conserve el éster de estearoil en C2.
- Sustituya el éster de palmitoil en C3 por un éster de fosfato, de modo que el grupo terminal pase a ser $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$.

Utilice la misma disposición estereoquímica del glicerol que en 6.2 y conserve el doble enlace *Z* del grupo oleoil. Así se obtiene el ácido fosfatídico cuyo SMILES aparece en la sección Respuestas.

Ese SMILES representa el ácido completamente protonado. Su cabeza de fosfato puede ionizarse en disolución acuosa.

6.6(i)

En el símbolo proporcionado:

- Rotule el **círculo**, que representa el fosfato y otros grupos de la cabeza polar, como **hidrófilo**.
- Rotule las **dos líneas largas de las colas**, que representan las porciones hidrocarbonadas de los residuos de ácidos grasos, como **hidrófobas**.

La región del glicerol y de los ésteres forma la interfaz entre la cabeza polar y las colas hidrocarbonadas.

6.6(ii)

Describa los dos dibujos de la siguiente manera:

1. **Disposición micelar:** Coloque seis círculos que representen las cabezas a intervalos iguales sobre una circunferencia. Desde cada cabeza, dirija ambas colas hacia el interior, hacia la región central común. Así, las seis cabezas polares quedan orientadas hacia el agua circundante, mientras que las colas se asocian en el interior.
2. **Fragmento de bicapa:** Coloque tres círculos que representen las cabezas en una fila horizontal superior, con sus colas apuntando hacia abajo. Coloque otros tres círculos que representen las cabezas en una fila inferior, con sus colas apuntando hacia arriba. Los dos conjuntos de colas se encuentran en el centro; los grupos de las cabezas superiores e inferiores están en contacto con el agua en lados opuestos.

Estas son asociaciones esquemáticas. Los fosfolípidos de dos colas suelen favorecer las bicapas frente a las micelas esféricas pequeñas.

6.6(iii)

Extienda la segunda disposición hasta formar dos monocapas continuas opuestas. De arriba abajo, el dibujo debe mostrar:

1. El medio acuoso.
2. Una fila de cabezas polares.
3. Colas dirigidas hacia abajo.
4. Colas de la monocapa opuesta dirigidas hacia arriba, que se encuentran con el primer conjunto en el interior hidrófobo.
5. Una segunda fila de cabezas polares.
6. El medio acuoso del otro lado.

Por tanto, la membrana presenta superficies hidrófilas a ambos compartimentos acuosos y encierra sus cadenas hidrocarbonadas dentro de la bicapa.

6.6(iv)

Las principales biomacromoléculas que faltan son las **proteínas**. Las proteínas integrales de membrana están insertadas en la bicapa y algunas la atraviesan por completo; las proteínas periféricas se asocian con sus superficies.

También hay cadenas de carbohidratos que forman parte de glucoproteínas y glucolípidos, habitualmente en la superficie no citosólica. Estos nombres describen clases de sustancias y no estructuras moleculares específicas, por lo que no se les puede asignar un SMILES único sin conocer sus secuencias y su conectividad.

La solución se comprobó con la solución oficial.