

IChO 1990

Problemas teóricos y soluciones · París, Francia · 7 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1990/

Problema 1: Ácido fosfórico

El elemento fósforo se encuentra en la naturaleza en forma de fosfato en un mineral complejo, la apatita. Este mineral contiene, además de fosfato, sílice y los siguientes iones: Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} y F^- .

Supongamos que este mineral es una mezcla de fosfato tricálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sulfato de calcio, fluoruro de calcio, carbonato de calcio y sílice.

Para su uso como fertilizante, se ha preparado bis(dihidrogenofosfato) de calcio, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que es soluble en agua. Para ello, la apatita se trata con una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Al mismo tiempo, esta operación elimina la mayor parte de las impurezas.

El análisis elemental de una apatita dio los siguientes resultados, en los que, salvo en el caso del flúor, la composición elemental se expresa como si los elementos estuvieran en forma de óxidos:

	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	SO ₃	CO ₂
% en masa	47.3	28.4	3.4	3.4	3.5	6.1

Operación 1 - Una muestra de masa m_0 de este mineral se trata con 50.0 cm^3 de una disolución que contiene ácido fosfórico $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ y ácido sulfúrico $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. La mezcla se deshidrata completamente calentándola hasta unos 70°C , evitando que la temperatura supere los 90°C . Esta operación se realiza en una campana extractora, ya que se desprenden sustancias gaseosas tóxicas. El residuo seco se tritura y se pesa; m_1 es la masa del residuo obtenido.

En estas condiciones solo se forma dihidrogenofosfato, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, mientras que la sílice y el silicato no reaccionan.

Operación 2 - Se trata 1.00 g de este residuo con 50.0 cm^3 de agua a 40°C ; a continuación, se filtra, se seca y se pesa. La masa del residuo obtenido es m_2 . Este nuevo residuo contiene principalmente yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuya solubilidad puede considerarse constante entre 20°C y 50°C y es igual a 2.3 g dm^{-3} .

1.1 Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones que tienen lugar.

1.2 ¿De qué masa de apatita se debe partir si todas las reacciones son estequiométricas?

Partiendo de m_0 de la apatita obtenida, se obtienen $m_1 = 5.49 \text{ g}$ de residuo.

1.3 ¿Qué masa debería obtenerse teóricamente?

1.4 Este resultado se debe a la presencia de productos que no se esperaba encontrar en el residuo. Indique dos de ellos que, en estas condiciones experimentales, puedan explicar de forma plausible los datos.

Tradicionalmente, en la industria, el análisis y el rendimiento se expresan como porcentaje de óxido. El contenido de fósforo se expresa como si estuviera en forma de P_2O_5 .

Si n_2 es la cantidad de un producto soluble obtenido, n_1 la cantidad de una sustancia añadida como ácido y n_0 la cantidad de apatita añadida, el rendimiento es:

$$r_{\text{exp}} = \frac{n_2}{n_1 + n_0} 100$$

Se obtienen $m_2 = 0.144$ g de residuo en el filtro.

1.5 Calcule r_{exp} .

1.6 El rendimiento experimental es superior al 100%. Calcule un valor de r más próximo al rendimiento real.

Masas atómicas relativas de P: 31; Ca: 40; O: 16; H: 1; F: 19; C: 12; Si: 28; S: 32.

Valores de pK :

$$\frac{HSO_4^-}{SO_4^{2-}} = 2 \quad \frac{HF}{F^-} = 3 \quad \frac{H_3PO_4}{H_2PO_4^-} = 2 \quad \frac{H_2PO_4^-}{HPO_4^{2-}} = 7 \quad \frac{HPO_4^{2-}}{PO_4^{3-}} = 12$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1** El tratamiento ácido produce bis(dihidrogenofosfato) de calcio, sulfato de calcio, fluoruro de hidrógeno y dióxido de carbono. El lavado disuelve el dihidrogenofosfato y disuelve parcialmente el yeso. Las ecuaciones ajustadas y los SMILES se presentan en la Solución 1.1.
- **1.2** $m_0 = 2.79$ g, a partir del balance de equivalentes ácidos.
- **1.3** $m_{1,\text{theor}} = 5.39$ g, a partir del balance global de masa, considerando el material mineral no asignado como materia no volátil.
- **1.4** Dos productos plausibles son el **yeso**, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $[Ca+2] \cdot O=S(=O)([O-])[O-] \cdot O \cdot O$, y el **bis(dihidrogenofosfato) de calcio monohidrato**, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $[Ca+2] \cdot O=P(O)(O)[O-] \cdot O=P(O)(O)[O-] \cdot O$.
- **1.5** $r_{\text{exp}} \approx 111.1\%$.
- **1.6** La sustracción directa de la masa de yeso disuelto proporciona la corrección aproximada $r \approx 96.2\%$. Al contabilizar explícitamente el agua de hidratación, se obtiene aproximadamente 99% si el exceso de masa en la operación 1 corresponde íntegramente a agua retenida. La distinción y las limitaciones de los datos impresos se explican a continuación.

Solución

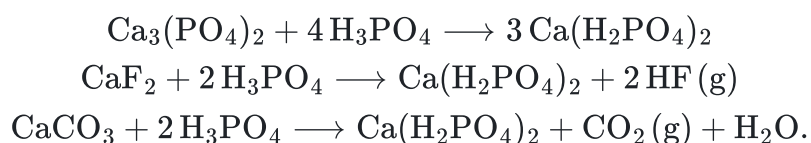
1.1 — Reacciones

Las siguientes representaciones especifican las especies moleculares y las unidades fórmula iónicas utilizadas a continuación. En el caso de las sales cristalinas, los SMILES con componentes desconectados no especifican la red cristalina ni la geometría de coordinación.

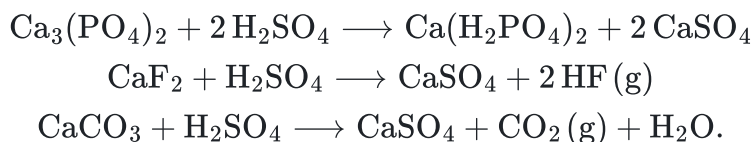
Sustancia	SMILES
Ácido fosfórico, H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
Fosfato tricálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].[Ca+2].[Ca+2].O=P([O-])([O-])[O-].O=P([O-])([O-])[O-]</chem>
Bis(dihidrogenofosfato) de calcio, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].O=P(O)(O)[O-].O=P(O)(O)[O-]</chem>
Sulfato de calcio, CaSO_4	<chem>[Ca+2].O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
Fluoruro de calcio, CaF_2	<chem>[Ca+2].[F-].[F-]</chem>
Carbonato de calcio, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>
Fluoruro de hidrógeno, HF	<chem>[H]F</chem>
Dióxido de carbono, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Agua, H_2O	<chem>O</chem>
Ion calcio, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Ion dihidrogenofosfato, H_2PO_4^-	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>
Ion sulfato, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>

La sílice es un sólido con una red extendida; un único SMILES molecular no representaría su estructura. Aquí, P_2O_5 es un equivalente empleado para expresar los resultados analíticos, no un producto molecular de las reacciones.

Con ácido fosfórico, las reacciones ajustadas son



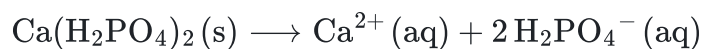
Las reacciones correspondientes con ácido sulfúrico son



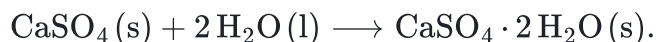
Estas ecuaciones proporcionan contribuciones alternativas ajustadas a la reacción con la mezcla de ácidos; no es necesario que cada componente reaccione exclusivamente con un solo ácido.

Los valores de pK proporcionados justifican contabilizar un protón ácido por molécula de ácido fosfórico y dos por molécula de ácido sulfúrico en estas transformaciones. Los grupos fosfato se convierten en grupos dihidrogenofosfato, el fluoruro se convierte en fluoruro de hidrógeno y el carbonato libera dióxido de carbono y agua. El escape de los productos volátiles favorece la conversión. El fluoruro de hidrógeno es el producto gaseoso peligroso en el modelo indicado.

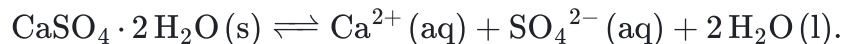
Durante la operación 2,



y el sulfato de calcio se hidrata:



El yeso se disuelve de forma limitada:



La sílice y el silicato permanecen sin reaccionar, tal como se estipula.

1.2 — Masa necesaria de apatita

Las cantidades de ácido aportadas son

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.500 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.100 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.00500 \text{ mol}.$$

Por tanto, la cantidad disponible de equivalentes ácidos es

$$N_{\text{acid}} = 0.0250 + 2(0.00500) = 0.0350 \text{ mol}.$$

La demanda de ácido se deduce directamente de los análisis de fosfato, fluoruro y carbonato:

Componente	Cantidad por gramo de mineral	Equivalentes ácidos necesarios por mol
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\frac{0.284}{142} = 0.002000 \text{ mol g}^{-1}$	4
CaF_2	$\frac{0.034}{38} = 0.00089474 \text{ mol g}^{-1}$	2
CaCO_3	$\frac{0.061}{44} = 0.00138636 \text{ mol g}^{-1}$	2

Un mol de fosfato tricálcico contiene el equivalente en fósforo de un mol de P_2O_5 . El sulfato de calcio y la sílice no contribuyen a la demanda de ácido en este modelo.

Por consiguiente,

$$m_0 \left[4 \frac{0.284}{142} + 2 \frac{0.034}{38} + 2 \frac{0.061}{44} \right] = 0.0350.$$

La expresión entre corchetes es $0.0125622 \text{ mol g}^{-1}$, lo que da

$$m_0 = 2.78614 \text{ g} \approx 2.79 \text{ g}.$$

El análisis impreso no corresponde a una composición de cinco componentes completamente coherente. Para los cálculos que siguen, la masa mineral no asignada se considera material no volátil.

1.3 — Masa teórica del residuo

La masa total de los solutos ácidos añadidos es

$$m_{\text{acids}} = (0.0250)(98) + (0.00500)(98) = 2.940 \text{ g}.$$

La conversión completa libera fluoruro de hidrógeno, dióxido de carbono y el agua producida a partir del carbonato:

$$n(\text{HF}) = \frac{0.034m_0}{19} = 0.00498572 \text{ mol},$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = \frac{0.061m_0}{44} = 0.00386260 \text{ mol.}$$

Sus masas son

$$\begin{aligned} m(\text{HF}) &= 0.0997143 \text{ g,} \\ m(\text{CO}_2) &= 0.169954 \text{ g,} \\ m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} &= 0.0695268 \text{ g.} \end{aligned}$$

El agua que actúa como disolvente también se evapora y no contribuye a la masa seca final. En consecuencia,

$$\begin{aligned} m_{1,\text{theor}} &= m_0 + m_{\text{acids}} - m(\text{HF}) - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} \\ &= 2.78614 + 2.940 - 0.0997143 - 0.169954 - 0.0695268 \\ &= \boxed{5.38694 \text{ g} \approx 5.39 \text{ g}}. \end{aligned}$$

La masa medida del residuo es mayor en

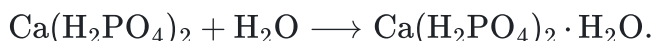
$$\Delta m = 5.49 - 5.38694 = 0.10306 \text{ g.}$$

1.4 — Dos productos inesperados plausibles

El calentamiento hasta unos 70 °C puede eliminar el agua libre sin eliminar el agua de cristalización. Dos productos plausibles son los hidratos identificados en las Respuestas:



y



El agua que retienen aumenta la masa medida respecto a un cálculo basado en sustancias anhidras.

Si todo el exceso es agua, su cantidad es de tan solo

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{retained}} = \frac{0.10306}{18} = 5.73 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Hay suficiente sulfato de calcio, o suficiente bis(dihidrogenofosfato) de calcio, para que la hidratación parcial de cualquiera de ellos explique este exceso. La pesada por sí sola no permite identificar qué hidrato, o qué mezcla de hidratos, está presente.

1.5 — Rendimiento experimental aparente

En la interpretación gravimétrica inicial, toda la masa que desaparece de la muestra de 1.00 g se atribuye al bis(dihidrogenofosfato) de calcio:

$$m_{\text{soluble, sample}} = 1.00 - 0.144 = 0.856 \text{ g.}$$

Para el lote completo de 5.49 g,

$$m_{\text{soluble, batch}} = \frac{5.49}{1.00} (0.856) = 4.69944 \text{ g.}$$

Las masas molares pertinentes son

$$M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 234 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{P}_2\text{O}_5) = 142 \text{ g mol}^{-1}.$$

Cada mol de bis(dihidrogenofosfato) de calcio contiene el equivalente de un mol de P_2O_5 . Por tanto, la cantidad aparente recuperada, expresada como masa de óxido, es

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{apparent}} = 4.69944 \frac{142}{234} = 2.85180 \text{ g.}$$

El fósforo total aportado comprende el fósforo del mineral y el ácido fosfórico añadido:

$$\begin{aligned} m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{input}} &= 0.284m_0 + \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2}(142) \\ &= (0.284)(2.78614) + \frac{0.0250}{2}(142) \\ &= 2.56626 \text{ g.} \end{aligned}$$

Así,

$$r_{\text{exp}} = \frac{2.85180}{2.56626} 100 = 111.13\% \approx 111.1\%.$$

Este rendimiento es aparente porque el material disuelto no es exclusivamente bis(dihidrogenofosfato) de calcio.

1.6 — Corrección por el yeso disuelto

La masa de yeso correspondiente a su solubilidad en 50.0 cm^3 es

$$m_{\text{gypsum, dissolved}} = (2.3 \text{ g dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.115 \text{ g.}$$

Hay suficiente sulfato en la muestra para alcanzar esta cantidad: el lote contiene

$$n_{\text{sulphate, total}} = 0.00500 + \frac{0.035m_0}{80} = 0.00621893 \text{ mol,}$$

lo que equivale aproximadamente a 0.195 g de yeso por muestra de 1.00 g.

Una **corrección sencilla y directa de la masa** resta el yeso disuelto del material soluble aparente:

$$m_{\text{phosphate, sample}} \approx 0.856 - 0.115 = 0.741 \text{ g.}$$

Se obtiene entonces

$$r \approx \frac{(5.49)(0.741)(142/234)}{2.56626} 100 = 96.20\% \approx 96.2\%.$$

Esto elimina la principal causa del rendimiento superior al 100%, pero el agua de hidratación hace que sea una corrección gravimétrica aproximada.

Para contabilizarlo explícitamente, 0.115 g de yeso disuelto corresponden a tan solo

$$0.115 \frac{136}{172} = 0.0909302 \text{ g}$$

de **sulfato de calcio anhidro**. Al restar únicamente esa masa se obtiene un 99.32%.

Un balance más completo también puede incluir la explicación basada en los hidratos del apartado 1.4. Supongamos que:

- el exceso de 0.10306 g en la operación 1 corresponde íntegramente a agua retenida;
- el sulfato que queda en el filtro está en forma de yeso;
- el resto del material no fosfatado es insoluble.

Para el lote completo, la cantidad de sulfato disuelto es

$$n_{\text{sulphate, dissolved}} = \frac{5.49}{1.00} \frac{0.115}{172} = 0.00367064 \text{ mol.}$$

Por tanto, la masa de sulfato de calcio anhidro disuelto es

$$m_{\text{sulphate,dissolved}} = (136)(0.00367064) = 0.499207 \text{ g.}$$

El agua retenida en las tortas finales de yeso de la filtración es

$$\begin{aligned} m_{\text{water,filter}} &= 36 (0.00621893 - 0.00367064) \\ &= 0.0917386 \text{ g.} \end{aligned}$$

Por consiguiente, la pérdida de masa comprende el fosfato disuelto, el sulfato anhidro disuelto y la pérdida neta de agua de hidratación. Al despejar la masa de fosfato anhidro se obtiene

$$\begin{aligned} m_{\text{phosphate,dissolved}} &= 4.69944 - 0.499207 - 0.103059 + 0.0917386 \\ &= 4.18891 \text{ g.} \end{aligned}$$

Así, bajo estas hipótesis adicionales,

$$r = \frac{4.18891(142/234)}{2.56626} 100 = 99.05\% \approx 99.1\%.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Disoluciones iónicas - disoluciones acuosas de sales de cobre

Esta parte trata sobre la acidez del ion Cu^{2+} hidratado y la precipitación del hidróxido.

Considere una disolución de nitrato de cobre(II) de concentración $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. El pH de esta disolución es 4.65.

2.1 Escriba la ecuación de formación de la base conjugada del ion Cu^{2+} hidratado.

2.2 Calcule el pK_a del par ácido-base correspondiente.

El producto de solubilidad del hidróxido de cobre(II) es $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$.

2.3 ¿A qué valor de pH precipita el hidróxido $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de la disolución considerada? Justifique su cálculo mostrando que la base conjugada de este ion Cu^{2+} hidratado está presente en una cantidad despreciable.

Desproporción de los iones cobre(I)

El ion Cu^+ participa en dos pares redox:



Potencial estándar de electrodo $E_1^0 = +0.52 \text{ V}$



Potencial estándar de electrodo $E_2^0 = +0.16 \text{ V}$

2.4 Escriba la ecuación de desproporción de los iones cobre(I) y calcule la constante de equilibrio correspondiente.

2.5 Calcule la composición de la disolución (en mol dm^{-3}) obtenida al disolver 1.00×10^{-2} mol de cobre(I) en 1.0 dm^3 de agua.

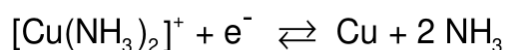
2.6 Aparte de los iones Cu^+ , nombre dos especies químicas que también experimenten desproporción en disolución acuosa; escriba las ecuaciones y describa las condiciones experimentales en las que se observa la desproporción.

Considere la estabilidad del óxido de cobre(I), Cu_2O , en contacto con una disolución de iones Cu^{2+} de concentración $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. El producto de solubilidad del óxido de cobre(I) es $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-15}$

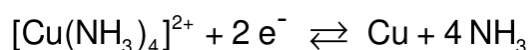
2.7 Calcule el valor de pH al que el Cu_2O se vuelve estable. Indique un experimento sencillo que permita observar la precipitación del Cu_2O .

Formación de complejos de los iones Cu^+ y Cu^{2+}

2.8 La constante de disociación del ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ es $K_D = 1 \times 10^{-11}$. Calcule el potencial estándar de electrodo del par:



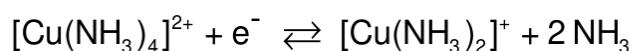
2.9 El potencial estándar de electrodo del par



$$E_3^0 = -0.02 \text{ V}.$$

Calcule la constante de disociación del ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2.10 Deduzca a partir de ella el potencial estándar de electrodo del par:



¿Tiene lugar la desproporción del catión $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las principales respuestas numéricas utilizan las aproximaciones habituales a temperatura ambiente $pK_w = 14.00$ y $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$. Los resultados obtenidos utilizando 0.05916 V también se presentan en una tabla en la Solución. Allí se recopilan los nombres y los SMILES.

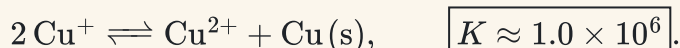
- **2.1**



- **2.2** $pK_a = 7.30$.

- 2.3 $\boxed{\text{pH} = 5.00}$. La base conjugada representa aproximadamente el 0.50% del cobre(II) disuelto.

- 2.4

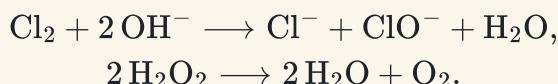


- 2.5 En el modelo que considera únicamente la desproporción,

$$\boxed{[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Se depositan aproximadamente 5.0×10^{-3} mol de cobre metálico.

- 2.6 Dos ejemplos son el cloro en una disolución acuosa alcalina fría y diluida y el peróxido de hidrógeno al calentarlo:

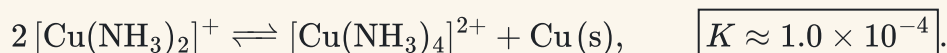


- 2.7 $\boxed{\text{pH} = 3.00}$; el óxido de cobre(I) se vuelve estable frente a la desproporción por encima de este límite. Al calentar hidróxido de cobre(II) recién precipitado con etanal en medio acuoso alcalino se obtiene óxido de cobre(I) de color rojo ladrillo.

- 2.8 $\boxed{E^\circ = -0.14 \text{ V}}$.

- 2.9 $\boxed{K_D = 1.0 \times 10^{-12}}$.

- 2.10 $\boxed{E^\circ = +0.10 \text{ V}}$. La desproporción está fuertemente inhibida:

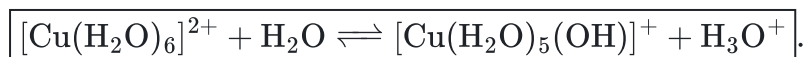


Solución

Las actividades se aproximan mediante las concentraciones relativas a $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; los sólidos puros y el agua tienen actividad unidad. Por consiguiente, las concentraciones que se sustituyen en las expresiones de equilibrio siguientes son sus valores numéricos en mol dm^{-3} . La hidratación queda implícita cuando se utiliza una fórmula simple del ion cobre.

2.1 — Formación de la base conjugada

Escribiendo el ion cobre(II) hidratado de la forma habitual como el complejo hexaaqua,



Una molécula de agua coordinada pierde un protón. Su oxígeno permanece coordinado como ligando hidroxido, por lo que la carga del complejo disminuye de +2 a +1. El cobre permanece en el estado de oxidación +2.

Por tanto, la base conjugada es el **ion pentaquahidroxidocobre(II)**.

2.2 — Constante de disociación ácida

Sea $C = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. El pH medido da

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.65} = 2.2387 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Cada proceso de hidrólisis produce un ion de la base conjugada y un ion hidronio. La autoionización del agua contribuye únicamente con

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{h} = 4.47 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3},$$

por lo que la concentración de la base conjugada es prácticamente h , y la concentración de ácido restante es $C - h$. Así,

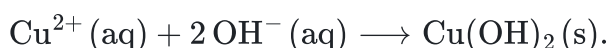
$$K_a \simeq \frac{h^2}{C - h} = \frac{(2.2387 \times 10^{-5})^2}{1.00 \times 10^{-2} - 2.2387 \times 10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-8}.$$

Por tanto,

$$\boxed{pK_a = -\log_{10} K_a = 7.30}.$$

2.3 — Precipitación del hidróxido de cobre(II)

La reacción de precipitación es



Cuando comienza la precipitación,

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{sp}.$$

Tomando inicialmente la concentración de cobre(II) libre como $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por consiguiente,

$$\text{pOH} = 9.00, \quad \boxed{\text{pH} = 5.00}.$$

Para comprobar la aproximación, el equilibrio ácido-base da

$$\frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.02 \times 10^{-8}}{10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-3}.$$

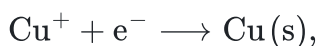
Por tanto, la fracción de base conjugada es

$$\frac{5.02 \times 10^{-3}}{1 + 5.02 \times 10^{-3}} \approx 0.0050 = 0.50\%.$$

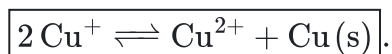
Su concentración es despreciable para el cálculo de la precipitación. Si se incluye, el inicio calculado de la precipitación solo cambia hasta aproximadamente pH 5.001.

2.4 — Desproporción del cobre(I)

Las dos semirreacciones pertinentes, escritas en el sentido de la desproporción, son



Su suma es



El potencial estándar de la celda es

$$E_{\text{disp}}^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0.52 - 0.16 = 0.36 \text{ V}.$$

Se transfiere un electrón por reacción tal como está escrita, por lo que $n = 1$. Utilizando

$$\log_{10} K = \frac{nE_{\text{disp}}^{\circ}}{0.060},$$

obtenemos

$$\log_{10} K = 6.00, \quad \boxed{K = 1.0 \times 10^6}.$$

La expresión de equilibrio es

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{+}}^2}.$$

Este valor elevado explica por qué el cobre(I) acuoso no complejoado experimenta desproporción en gran medida.

2.5 — Composición después de la desproporción

Utilizamos el equilibrio de desproporción introducido en este apartado, con una concentración inicial de cobre(I)

$$C_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Si se forman $x \text{ mol dm}^{-3}$ de cobre(II), se forma la misma cantidad de cobre metálico, mientras que se consume $2x$ de cobre(I):

$$[\text{Cu}^{2+}] = x, \quad [\text{Cu}^{+}] = C_0 - 2x.$$

Por tanto,

$$10^6 = \frac{x}{(0.0100 - 2x)^2}.$$

Al resolver se obtiene

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+}] &= 7.046 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 4.965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Así, con la precisión adecuada,

$$\begin{aligned} \boxed{[\text{Cu}^{+}] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}, \\ \boxed{[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

En 1.0 dm^3 , se depositan aproximadamente $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de cobre metálico.

La hidrólisis del cobre(II) por sí sola afectaría únicamente a alrededor del 0.3% del cobre(II) disuelto, por lo que aquí se desprecia. Este cálculo excluye la precipitación del óxido.

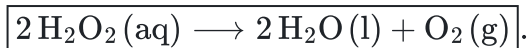
2.6 — Otras reacciones de desproporción

Cloro. Haga pasar cloro por una disolución acuosa alcalina fría y diluida:



El cloro pasa del estado de oxidación 0 tanto a -1 , en el cloruro, como a $+1$, en el hipoclorito. Las condiciones de baja temperatura y dilución favorecen la formación de hipoclorito como producto oxidado.

Peróxido de hidrógeno. Caliente una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno:



El oxígeno pasa del estado de oxidación -1 en el peróxido a -2 en el agua y a 0 en el oxígeno gaseoso. El desprendimiento de oxígeno constituye la evidencia observable de la descomposición.

2.7 — Estabilidad y precipitación del óxido de cobre(I)

En el límite entre la desproporción y la estabilidad, la concentración de cobre(I) satisface

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}.$$

Con $[\text{Cu}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$,

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^6}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

El problema define explícitamente el producto de solubilidad del óxido como

$$[\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}.$$

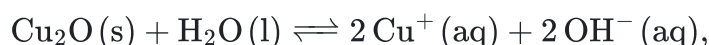
Por consiguiente,

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-15}}{10^{-4}} = 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

y

$$\text{pH} = 14.00 - 11.00 = 3.00.$$

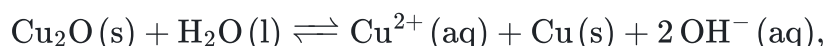
El sentido en el que aumenta la estabilidad también puede establecerse a partir de las reacciones completas. La disolución del óxido es



cuya constante de equilibrio es el cuadrado del producto proporcionado:

$$K_{\text{diss}} = (10^{-15})^2 = 10^{-30}.$$

Al sumar la desproporción del cobre(I) se obtiene

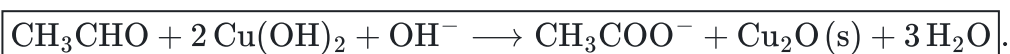


con

$$K_{\text{overall}} = 10^{-30} \times 10^6 = 10^{-24}.$$

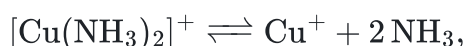
Por encima de pH 3, el aumento de la concentración de hidróxido favorece el miembro izquierdo. Así, el óxido de cobre(I) es estable frente a esta descomposición.

Como experimento, caliente hidróxido de cobre(II) azul recién precipitado con **etanal** en medio acuoso alcalino. El etanal aporta los electrones necesarios para reducir el cobre(II) a cobre(I), produciendo óxido de cobre(I) de color rojo ladrillo:



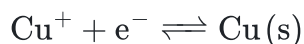
2.8 — Potencial de reducción del diaminocobre(I)

El complejo se disocia según

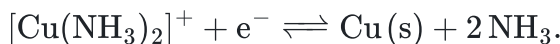


$$K_{D,I} = \frac{a_{\text{Cu}^+} a_{\text{NH}_3}^2}{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}} = 10^{-11}.$$

Al sumar esta disociación a



se obtiene la semirreacción requerida:



Por adición de las energías de Gibbs estándar,

$$-FE_8^\circ = -RT \ln K_{D,I} - FE_1^\circ.$$

Por tanto,

$$E_8^\circ = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{D,I} = 0.52 + 0.060 \log_{10}(10^{-11}),$$

por lo que

$$\boxed{E_8^\circ = -0.14 \text{ V}}.$$

La complejación estabiliza el cobre(I), haciendo menos favorable su reducción al metal.

2.9 — Constante de disociación del tetraaminocobre(II)

Primero obtenemos el potencial estándar de



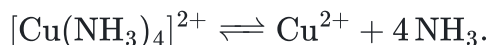
Las dos reducciones sucesivas de un electrón tienen potenciales de 0.16 y 0.52 V. Al sumar sus energías de Gibbs se obtiene

$$-2FE^\circ = -F(0.16) - F(0.52),$$

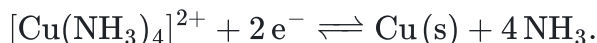
de donde

$$E^\circ = \frac{0.16 + 0.52}{2} = 0.34 \text{ V}.$$

La disociación del complejo es



Al sumarla a la reducción de dos electrones se obtiene



Así,

$$E_3^\circ = 0.34 + \frac{0.060}{2} \log_{10} K_{D,II}.$$

La sustitución de $E_3^\circ = -0.02 \text{ V}$ da

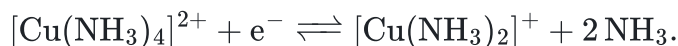
$$\log_{10} K_{D,II} = \frac{2(-0.02 - 0.34)}{0.060} = -12.$$

Por tanto,

$$\boxed{K_{D,II} = 1.0 \times 10^{-12}}.$$

2.10 — Potencial entre los complejos y desproporción

La semirreacción buscada es



Al sumarla a la semirreacción de 2.8 se obtiene la semirreacción de dos electrones de 2.9. Por consiguiente,

$$-2FE_3^\circ = -FE_{10}^\circ - FE_8^\circ,$$

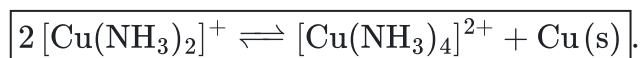
por lo que

$$E_{10}^\circ = 2E_3^\circ - E_8^\circ = 2(-0.02) - (-0.14).$$

Por tanto,

$$E_{10}^\circ = +0.10 \text{ V}.$$

La desproporción del complejo de cobre(I) sería



Su potencial estándar de celda es

$$E_{\text{disp,amm}}^\circ = E_8^\circ - E_{10}^\circ = -0.14 - 0.10 = -0.24 \text{ V},$$

lo que da

$$\log_{10} K_{\text{disp,amm}} = \frac{-0.24}{0.060} = -4,$$

$$K_{\text{disp,amm}} = 10^{-4}.$$

Así, **no se espera una desproporción apreciable en condiciones estándar**. Esto significa que la desproporción está fuertemente inhibida; no exige que la concentración del producto en el equilibrio sea exactamente cero.

Como comprobación independiente,

$$K_{\text{disp,amm}} = K_{\text{disp}} \frac{K_{D,\text{I}}^2}{K_{D,\text{II}}} = 10^6 \frac{(10^{-11})^2}{10^{-12}} = 10^{-4}.$$

Efecto de utilizar el coeficiente de Nernst más preciso

Al utilizar $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ de forma coherente a 25°C se obtienen los siguientes valores. Las conclusiones químicas no cambian.

Parte	Resultado con 0.05916 V
2.4	$K = 1.2 \times 10^6$
2.5	$[\text{Cu}^+] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
2.7	$\text{pH} = 3.04$
2.8	$E_8^\circ \approx -0.13 \text{ V}$
2.9	$K_{D,\text{II}} = 6.8 \times 10^{-13}$
2.10	$E_{10}^\circ \approx +0.09 \text{ V}$, $K_{\text{disp,amm}} = 1.8 \times 10^{-4}$

Nombres químicos y SMILES

Cada especie se identifica una sola vez a continuación. Las flechas en los SMILES de los complejos son extensiones de SMILES que representan enlaces dativos.

Fórmula	Nombre	SMILES
H ₂ O	Agua	O
H ₃ O ⁺	Ion hidronio	[OH3+]
OH ⁻	Ion hidróxido	[OH-]
NO ₃ ⁻	Ion nitrato	[O-][N+](=O)[O-]
Cu ⁺	Ion cobre(I)	[Cu+]
Cu ²⁺	Ion cobre(II)	[Cu+2]
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	Ion hexaaquacobre(II)	[OH2]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Cu(H ₂ O) ₅ (OH)] ⁺	Ion pentaaquahidroxidocobre(II)	[OH-]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
Cl ₂	Cloro	ClCl
Cl ⁻	Ion cloruro	[Cl-]
ClO ⁻	Ion hipoclorito	[O-]Cl
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno	OO
O ₂	Dioxígeno	O=O
CH ₃ CHO	Etanal	CC=O
CH ₃ COO ⁻	Ion etanoato, o acetato	CC(=O)[O-]
NH ₃	Amoníaco	N
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	Ion diaminocobre(I)	[NH3]->[Cu+]<-[NH3]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Ion tetraaminocobre(II)	[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])
Cu(s)	Cobre metálico	[Cu]
Cu(OH) ₂ (s)	Hidróxido de cobre(II)	[Cu+2].[OH-].[OH-]
Cu ₂ O(s)	Óxido de cobre(I)	[Cu+].[Cu+].[O-2]

Las representaciones de los sólidos dan un átomo o una unidad fórmula iónica formal; no describen la red cristalina. Los SMILES de los iones aislados omiten la hidratación.

Los complejos aqua explícitos utilizan un modelo de coordinación seis con geometría octaédrica distorsionada. El diaminocobre(I) es aproximadamente lineal. En el tetraaminocobre(II) acuoso, los cuatro donadores de amoníaco suelen ocupar una disposición ecuatorial aproximadamente cuadrada, con coordinación axial adicional de agua. Estas geometrías no están especificadas por los SMILES. Del mismo modo, OO no fija el ángulo de torsión del peróxido de hidrógeno, y O=O no codifica el estado de espín triplete del dioxígeno.

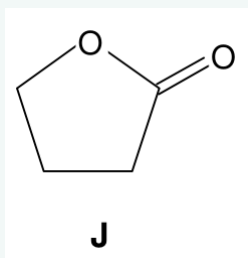
La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 3: Síntesis orgánica - síntesis del haloperidol

El haloperidol es un potente neuroléptico que se prescribe en casos de trastornos psicomotores y para el tratamiento de diversas psicosis. Se propone una síntesis de este compuesto.

3.1 Proponga un esquema para la preparación de 4-clorobenzoato de metilo a partir de benceno y de todas las sustancias inorgánicas necesarias. Debe utilizar diazometano (H_2CN_2) en su síntesis.

La γ -butirolactona (**J**) es un éster cíclico representado a continuación.



3.2 ¿Cómo puede convertirse la γ -butirolactona **J** en ácido 4-hidroxibutanoico (**K**)?

3.3 Convierta **K** en cloruro de 4-clorobutanoilo (**L**).

Las reacciones descritas a continuación no corresponden a las utilizadas en la síntesis industrial del haloperidol, cuya ruta es bastante compleja.

El 4-clorobenzoato de metilo se trata con un exceso de bromuro de vinilmagnesio en éter anhidro. Tras la hidrólisis se obtiene **M**. Cuando **M** se trata con un exceso de bromuro de hidrógeno en condiciones anhidras y en presencia de peróxido de benzoilo, se obtiene **N**. **N** reacciona con amoníaco para formar 4-(4-clorofenil)-4-hidroxipiperidina (**O**).

3.4 Escriba las estructuras de **M**, **N** y **O** e indique el mecanismo de la reacción que conduce a **M**.

En presencia de una cantidad moderada de cloruro de aluminio, **L** reacciona con fluorobenceno para dar principalmente una cetona **P** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OFCl}$).

3.5 Dibuje la estructura de **P** e indique el mecanismo.

3.6 Indique un método químico y uno físico para detectar el grupo carbonilo. ¿Cómo puede asegurarse de que el grupo carbonilo no pertenece a un grupo aldehído?

P reacciona con **O** en medio básico en una proporción molar de 1 : 1 para dar **H**, que contiene un solo átomo de cloro situado en el anillo aromático.

3.7 Indique la estructura de **H**, que es el haloperidol.

3.8 Indique la multiplicidad de cada resonancia en el espectro de RMN de ^1H de **K**. Suponga que todas las constantes de acoplamiento entre protones de carbonos adyacentes son idénticas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1** Clorar el benceno; nitrar y aislar el isómero para; reducir el grupo nitro; diazotar; sustituir el grupo diazonio por cianuro; hidrolizar el nitrilo; metilar con diazometano. El producto es **4-clorobenzoato de metilo**, COC(=O)c1ccc(Cl)cc1.
- **3.2** Hidrolizar **J** con hidróxido de sodio acuoso y después acidificar para obtener **K**, **ácido 4-hidroxibutanoico**, O=C(O)CCCO.
- **3.3** Tratar **K** con pentacloruro de fósforo en exceso para obtener **L**, **cloruro de 4-clorobutanoilo**, O=C(Cl)CCCCl.
- **3.4**
 - **M**: **3-(4-clorofenil)penta-1,4-dien-3-ol**, C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C.
 - **N**: **1,5-dibromo-3-(4-clorofenil)pentan-3-ol**, OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr.
 - **O**: **4-(4-clorofenil)piperidin-4-ol**, OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1.
- La formación de **M** implica dos adiciones de Grignard sucesivas, con eliminación de metóxido después de la primera adición, seguidas de protonación.
- **3.5 P** es **4-cloro-1-(4-fluorofenil)butan-1-ona**, O=C(CCCCl)c1ccc(F)cc1, formada por acilación de Friedel–Crafts en posición para.
- **3.6** Un ensayo positivo con **2,4-dinitrofenilhidrazina** demuestra la presencia de un carbonilo de aldehído o cetona; el espectro IR muestra una absorción intensa del carbonilo cerca de 1700 cm^{-1} . Un ensayo de Tollens negativo, respaldado por la ausencia de un protón aldehídico en el espectro de RMN de ^1H , identifica el carbonilo como perteneciente a una cetona.
- **3.7 H**, el **haloperidol**, es **4-[4-(4-clorofenil)-4-hidroxipiperidin-1-il]-1-(4-fluorofenil)butan-1-ona**, O=C(CCCN1CCC(O)(c2ccc(Cl)cc2)CC1)c1ccc(F)cc1.
- **3.8** Para **K**, escrito como $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, las tres resonancias de los grupos metileno son, respectivamente, **triplete**, **quintete**, **triplete**. Los protones del grupo alcohol y del ácido carboxílico dan normalmente **dos singletes anchos**, suponiendo un intercambio protónico rápido.

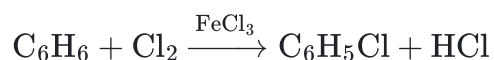
Solución

3.1 — Preparación de 4-clorobenzoato de metilo

Una ruta que pasa por un nitrilo aromático aporta el carbono del grupo carboxilo a partir de cianuro inorgánico. El grupo metilo del éster procede del diazometano exigido.

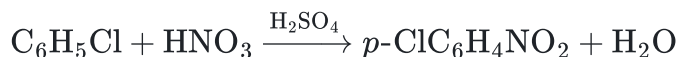
1. Cloración del benceno.

El benceno, c1ccccc1, reacciona con cloro, ClCl, utilizando cloruro de hierro(III) como catalizador, para dar clorobenceno, Clc1ccccc1:



2. Nitración y aislamiento del isómero para.

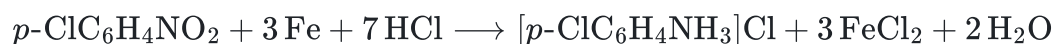
El cloro desactiva el anillo, pero orienta la sustitución electrófila hacia las posiciones orto y para. Por tanto, la nitración da una mezcla de la que se aísla **1-cloro-4-nitrobenceno**, $O=[N^+]$ ($[O^-]$) $c1ccc(Cl)cc1$:



La separación es esencial: la ecuación representa la vía deseada hacia el isómero para, no una reacción exclusivamente selectiva para esa posición.

3. Reducción del grupo nitro.

El hierro y el ácido clorhídrico reducen el grupo nitro. En el medio ácido, el producto es **cloruro de 4-cloroanilinio**, $[NH_3^+]$ $c1ccc(Cl)cc1$. $[Cl^-]$:



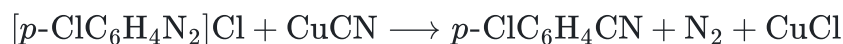
4. Diazotación.

El nitrito de sodio y el ácido clorhídrico a aproximadamente 0–5 °C dan **cloruro de 4-clorobencenodiazonio**, $N#[N^+]$ $c1ccc(Cl)cc1$. $[Cl^-]$:



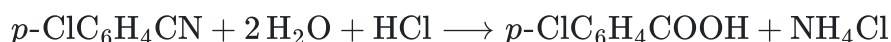
5. Cianación de Sandmeyer.

El cianuro de cobre(I), $[Cu^+]$. $[C^-] \# N$, sustituye el grupo diazonio por un grupo nitrilo, dando **4-clorobenzonitrilo**, $N \# Cc1ccc(Cl)cc1$:



6. Hidrólisis del nitrilo.

El calentamiento con ácido acuoso da **ácido 4-clorobenzoico**, $O=C(O)c1ccc(Cl)cc1$:



7. Esterificación con diazometano.

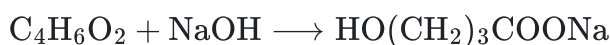
El diazometano, $C=[N^+]=[N^-]$, convierte el ácido en **4-clorobenzoato de metilo**, $COC(=O)c1ccc(Cl)cc1$, con desprendimiento de nitrógeno:



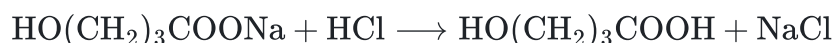
Todos los reactivos añadidos en esta ruta son inorgánicos, excepto el diazometano exigido explícitamente.

3.2 — Apertura del anillo de la lactona

J, la γ -butirolactona u oxolan-2-ona, $O=C1CCC(O1)$, es un éster cíclico. El hidróxido de sodio acuoso, $[Na^+]$. $[OH^-]$, abre su anillo mediante la saponificación del éster:



El producto es **4-hidroxiбутаноato de sodio**, $[Na^+]$. $O=C([O^-])CCCO$. La acidificación da **K**, **ácido 4-hidroxiбутаноico**, $O=C(O)CCCO$:



En cuanto al mecanismo, el hidróxido ataca al carbono carbonílico del éster. El colapso del intermedio tetraédrico rompe el enlace entre el carbono acílico y el oxígeno del anillo; la transferencia de un protón produce el hidroxicarboxilato.

La hidrólisis básica favorece la apertura del anillo mediante la formación del carboxilato. La acidificación debe ser suave, porque el hidroxiaácido libre puede volver a ciclarse para formar la lactona, especialmente al calentarlo.

3.3 — Preparación del cloruro bifuncional

Se utiliza **pentacloruro de fósforo**, $\text{ClP}(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, en exceso. Sustituye por cloro tanto el grupo hidroxilo alcohólico como el grupo hidroxilo carboxílico:

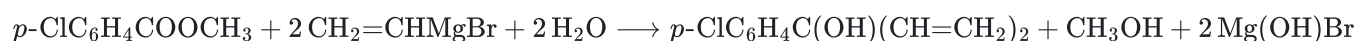


Así, **L** es **cloruro de 4-clorobutanoilo**, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{CCCCl}$. El producto que contiene fósforo es **cloruro de fosforilo**, $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Los dos átomos de cloro desempeñan funciones diferentes: uno pertenece a un cloruro de acilo, mientras que el otro está unido a un carbono primario terminal.

3.4 — Estructuras de M, N y O, y mecanismo que conduce a M

Formación de M. El bromuro de vinilmagnesio, $\text{C}=\text{C}[\text{Mg}]\text{Br}$, aporta un grupo vinilo cuyo carbono tiene carácter nucleófilo. Se adicionan dos equivalentes por molécula de éster:



Esta ecuación representa la adición y el posterior tratamiento acuoso. Los otros productos son **metanol**, CO , e hidroxibromuro de magnesio, representado iónicamente como $[\text{Mg}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{Br}-]$.

El mecanismo es el siguiente; se omiten los contraiones de magnesio en los SMILES de los intermedios.

1. El carbono unido al magnesio ataca al carbono carbonílico del éster, mientras que los electrones π del carbonilo se desplazan hacia el oxígeno. El **intermedio alcóxido tetraédrico** resultante es $\text{C}=\text{CC}([\text{O}-])(\text{OC})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$.
2. El par de electrones no enlazantes del oxígeno vuelve a formar el enlace carbonílico y se rompe el enlace con el oxígeno del grupo metoxi, expulsando **metóxido**, $\text{C}[\text{O}-]$. La cetona intermedia es **1-(4-clorofenil)prop-2-en-1-ona**, $\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$.
3. Una segunda molécula de bromuro de vinilmagnesio ataca a esta cetona en su carbono carbonílico. Esto da **3-(4-clorofenil)penta-1,4-dien-3-olato**, $\text{C}=\text{CC}([\text{O}-])(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})\text{C}=\text{C}$.
4. El tratamiento acuoso protona el alcóxido y produce **M**, **3-(4-clorofenil)penta-1,4-dien-3-ol**, $\text{C}=\text{CC}(\text{O})(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})\text{C}=\text{C}$.

Por tanto, el carbono central de **M** lleva un grupo hidroxilo, un grupo para-clorofenilo y dos grupos vinilo.

Formación de N. El bromuro de hidrógeno, Br , en presencia de **peróxido de benzoilo**, $\text{O}=\text{C}(\text{c1ccccc1})\text{OOC}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, experimenta una adición radicalaria anti-Markovnikov a cada grupo vinilo:

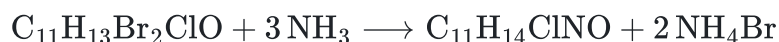


Un radical bromo se adiciona al carbono terminal de cada doble enlace, dejando el radical en el carbono más sustituido. La abstracción de hidrógeno de otra molécula de bromuro de hidrógeno completa la adición y regenera un radical bromo.

Por tanto, el producto esperado **N** es **1,5-dibromo-3-(4-clorofenil)pentan-3-ol**, OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr.

Formación de O. El amoníaco, **N**, sustituye uno de los bromuros terminales. El grupo amino resultante ataca después al otro carbono terminal de forma intramolecular, cerrando un anillo de seis miembros. La desprotonación da la amina secundaria.

Con un exceso de amoníaco que también neutraliza el ácido formado, la ecuación ajustada es:



La sal es **bromuro de amonio**, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Br}^-]$.

O es **4-(4-clorofenil)piperidin-4-ol**, OC1(CCNC1)CC2=CC=C(Cl)CC2. Para representarlo, dibuje un anillo saturado de seis miembros con un nitrógeno que lleva un hidrógeno; el carbono opuesto al nitrógeno lleva tanto el grupo hidroxilo como el grupo para-clorofenilo.

3.5 — Acilación de Friedel–Crafts

L acila el **fluorobenceno**, Fc1ccccc1, en presencia de **cloruro de aluminio**, Cl[Al](Cl)Cl:



El flúor desactiva el anillo aromático por efecto inductivo, pero orienta la sustitución electrófila hacia las posiciones orto y para mediante la donación de un par de electrones no enlazantes. Predomina el producto para, menos impedido estéricamente.

Por tanto, **P** es **4-cloro-1-(4-fluorofenil)butan-1-ona**, O=C(CCCC1)C1=CC=C(F)CC1.

Para representar **P**, dibuje un anillo de benceno con flúor y $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ en posiciones para. Su fórmula es:

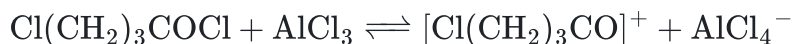


en concordancia con la fórmula proporcionada.

El mecanismo tiene tres etapas principales.

1. Generación del electrófilo acílico.

El cloruro de aluminio acepta el ion cloruro del cloruro de acilo:



El **ion acilio 4-clorobutanoilo** tiene las representaciones de resonancia $\text{O}=[\text{C}^+]\text{CCCCl}$ y $\text{ClCCCC}#[\text{O}^+]$. El contraión es **tetracloroaluminato**, $[\text{Al}^-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

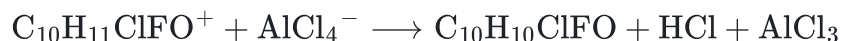
2. Ataque aromático.

Los electrones π aromáticos atacan al carbono del ion acilio desde la posición para respecto al flúor. Así se forma un **ion arenio** no aromático; una de sus formas contribuyentes de resonancia es $\text{O}=\text{C}(\text{CCCCl})\text{C1C}=\text{C}[\text{C}^+](\text{F})\text{C}=\text{C1}$.



3. Restablecimiento de la aromaticidad.

El tetracloroaluminato retira el protón del carbono en el que tuvo lugar la sustitución. Los electrones del enlace carbono–hidrógeno restablecen el sistema π aromático:



El oxígeno de la cetona puede coordinarse al cloruro de aluminio; el tratamiento acuoso libera **P** de ese complejo.

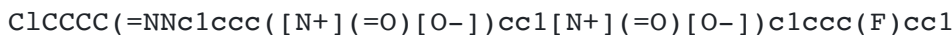
3.6 — Identificación del grupo carbonilo

Ensayo químico: 2,4-dinitrofenilhidrazina.

La **2,4-dinitrofenilhidrazina**, NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-], reacciona con un aldehído o una cetona para dar un precipitado de hidrazona, normalmente amarillo o anaranjado:



El producto es la **2,4-dinitrofenilhidrazona de P**:



Para este ensayo cualitativo no se requiere ninguna configuración *E/Z* particular de la hidrazona.

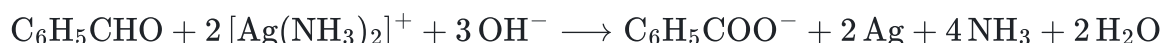
Ensayo físico: espectroscopia infrarroja.

Se espera una absorción intensa de estiramiento del carbonilo cerca de 1700 cm^{-1} , aproximadamente a $1685\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ para esta cetona conjugada con un anillo aromático.

Exclusión de un aldehído: ensayo de Tollens.

Un aldehído reduce el reactivo de Tollens a plata metálica; **P** debe dar un resultado negativo. El complejo reactivo es el **ion diaminoplatá(I)**, [NH3]->[Ag+]<-[NH3]; las flechas de este SMILES indican la coordinación del nitrógeno a la plata.

Por ejemplo, el **benzaldehído**, O=Cc1ccccc1, da **benzoato**, O=C([O-])c1ccccc1, y plata:



Un control con un aldehído que confirme el funcionamiento del ensayo debe producir el depósito de plata, mientras que **P** no debe hacerlo. La ausencia de una resonancia de protón aldehídico, normalmente alrededor de $\delta 9\text{--}10\text{ ppm}$, proporciona una comprobación espectroscópica adicional.

3.7 — Formación del haloperidol

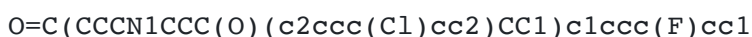
El nitrógeno de la amina secundaria de **O** ataca al carbono primario terminal que lleva cloro en **P**, mediante una reacción S_N2 . La base retira el protón unido al nitrógeno, dando una amina terciaria.

Si se utiliza hidróxido de sodio para representar la base, el balance global es:



El producto **H**, el **haloperidol**, es:

4-[4-(4-clorofenil)-4-hidroxipiperidin-1-il]-1-(4-fluorofenil)butan-1-ona



Para representarlo, parta de la estructura de piperidina **O** y sustituya su hidrógeno unido al nitrógeno por $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$, con el flúor en posición para respecto al punto de unión del carbonilo a ese anillo. El grupo hidroxilo y el sustituyente para-clorofenilo del carbono 4 de la piperidina permanecen presentes.

El cloro que originalmente estaba en el carbono terminal de **P** es desplazado. El único cloro que permanece en **H** es el del anillo aromático, tal como se requiere.

3.8 — Multiplicidades de RMN de protón de K

Escribimos **K** como:



Con el tratamiento habitual de primer orden y un intercambio rápido de los protones de los grupos hidroxilo:

Conjunto de protones	Integral	Protones vecinos unidos a carbono con los que se acopla	Multiplicidad
<i>a</i> : metileno contiguo al grupo carboxilo	2	Dos protones de <i>b</i>	Triplete, 1 : 2 : 1
<i>b</i> : metileno central	2	Dos protones de <i>a</i> y dos de <i>c</i>	Quintete, 1 : 4 : 6 : 4 : 1
<i>c</i> : metileno contiguo al grupo hidroxilo	2	Dos protones de <i>b</i>	Triplete, 1 : 2 : 1
Protón del hidroxilo alcohólico	1	El intercambio normalmente promedia y elimina el acoplamiento	Singlete ancho
Protón del ácido carboxílico	1	Normalmente no se resuelve ningún acoplamiento	Singlete ancho

En general, la señal del metileno central se desdoblaría por separado por efecto de sus dos grupos metileno vecinos. Aquí se estipula que sus constantes de acoplamiento son idénticas, por lo que las líneas coinciden y producen un quintete:

$$(1+x)^2(1+x)^2 = (1+x)^4 = 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4.$$

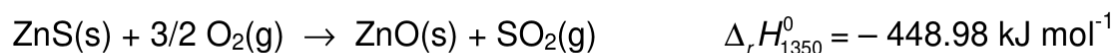
La integración total es de $2 + 2 + 2 + 1 + 1 = 8$ protones, en concordancia con $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Termodinámica química

La producción de zinc a partir de sulfuro de zinc se lleva a cabo en dos etapas: la tostación del sulfuro de zinc en aire y la reducción del óxido de zinc formado mediante monóxido de carbono. En este problema consideraremos la tostación del sulfuro de zinc.

Esta operación consiste en quemar sulfuro de zinc en aire. La ecuación de la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Industrialmente, esta reacción se lleva a cabo a 1350 K.

4.1 Demuestre que la reacción puede ser autosostenida, es decir, que el calor producido es suficiente para llevar los reactivos desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción.

Suponga que el mineral que contiene zinc contiene únicamente sulfuro de zinc, ZnS .

4.2 Partiendo de una mezcla estequiométrica de un mol de blenda pura y la cantidad necesaria de aire a 298 K, calcule la temperatura que alcanzará la mezcla debido al calor desprendido durante la tostación del mineral a 1350 K y a presión estándar. ¿Es autosostenida la reacción? Se considera que el aire es una mezcla de oxígeno y nitrógeno en una proporción volumétrica de 1 : 4.

En realidad, la blenda nunca es pura y siempre está mezclada con una ganga que puede suponerse constituida enteramente por sílice SiO_2 .

4.3 Suponiendo que la ganga no reacciona durante la tostación, calcule el contenido mínimo de ZnS del mineral para el cual la reacción sería autosostenida a 1350 K a pesar de la presencia de sílice. Expresé la respuesta en gramos de ZnS por cada cien gramos de blenda.

Datos:

Capacidades caloríficas molares estándar medias en el intervalo de temperaturas considerado (en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$):

ZnS (sólido):	58.05	ZnO (sólido):	51.64
SO_2 (gas):	51.10	O_2 (gas):	34.24
N_2 (gas):	30.65	SiO_2 (sólido):	72.50

Masas molares (en g mol^{-1}):

ZnS	SiO_2
97.5	60.1

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** Sí. Calentar la alimentación estequiométrica de 298 a 1350 K requiere **308.56 kJ por mol de ZnS** , mientras que la tostación libera **448.98 kJ**.
- **4.2:** Asignar el calor de reacción indicado al calentamiento de la mezcla inicial de reactivos da **1829 K**, por lo que la reacción es autosostenida. Si la temperatura solicitada se refiere a la **temperatura final adiabática de los productos de reacción**, esta es **1840 K**.
- **4.3:** El contenido mínimo es de **46.8 g de ZnS por cada 100 g de mineral**, según el balance térmico ideal.

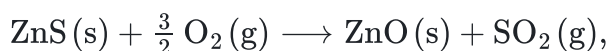
Solución

Se utilizan como constantes las capacidades caloríficas medias proporcionadas, se toma 298 K como temperatura ambiente y se desprecian las pérdidas de calor y los cambios de fase.

Los gases moleculares que intervienen son el oxígeno, O_2 , $O=O$; el nitrógeno, N_2 , $N\equiv N$; y el dióxido de azufre, SO_2 , $O=S=O$. El sulfuro de zinc, el óxido de zinc y la sílice son sólidos de estructura extendida, por lo que los SMILES de moléculas individuales no describen sus estructuras en el sólido macroscópico.

4.1

La reacción de tostación ajustada es



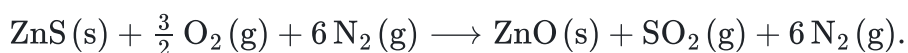
con

$$\Delta_r H_{1350}^\circ = -448.98 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para un mol de ZnS , la cantidad estequiométrica necesaria de oxígeno es de 1.5 mol. Como la proporción volumétrica entre oxígeno y nitrógeno es 1 : 4, la cantidad de nitrógeno que lo acompaña es

$$n(N_2) = 4(1.5) = 6.0 \text{ mol}.$$

Por tanto, incluyendo el nitrógeno inerte,



La capacidad calorífica total de esta alimentación es

$$\begin{aligned} C_R &= (1)(58.05) + (1.5)(34.24) + (6)(30.65) \\ &= 293.31 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Calentarla de 298 a 1350 K requiere

$$\begin{aligned} Q_{\text{preheat}} &= C_R(1350 - 298) \\ &= (293.31)(1052) \\ &= 308\,562.12 \text{ J} \\ &= 308.56 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$Q_{\text{released}} - Q_{\text{preheat}} = 448.98 - 308.56212 = 140.42 \text{ kJ} > 0.$$

La reacción libera calor suficiente para llevar los reactivos de nueva alimentación, incluido el nitrógeno del aire, a 1350 K. **Una vez iniciado, el proceso ideal de tostación puede ser autosostenido.**

4.2

Si la pregunta se interpreta en términos del calentamiento de la alimentación, el calor liberado al tostar un mol a 1350 K calienta la mezcla estequiométrica inicial desde 298 K hasta T_{heat} :

$$C_R(T_{\text{heat}} - 298) = 448\,980 \text{ J}.$$

Por consiguiente,

$$T_{\text{heat}} = 298 + \frac{448\,980}{293.31} = \boxed{1828.74 \text{ K} \approx 1829 \text{ K}}.$$

Como esta temperatura supera los 1350 K, la reacción es autosostenida.

Existe una diferencia si la pregunta se refiere, en cambio, a la temperatura final tras una **reacción adiabática completa**. El material final está formado por un mol de ZnO y un mol de SO_2 , junto con seis moles de N_2 . Su capacidad calorífica es

$$C_P = 51.64 + 51.10 + 6(30.65) \\ = 286.64 \text{ J K}^{-1}.$$

Se utiliza una trayectoria para el cálculo de la entalpía que consiste en calentar los reactivos hasta 1350 K, efectuar la reacción a 1350 K y, a continuación, calentar los productos hasta T_{ad} . Para un proceso adiabático a presión constante,

$$308\,562.12 - 448\,980 + 286.64(T_{\text{ad}} - 1350) = 0.$$

Así,

$$T_{\text{ad}} = 1350 + \frac{448\,980 - 308\,562.12}{286.64} \\ = \boxed{1839.88 \text{ K} \approx 1840 \text{ K}}.$$

Los dos cálculos describen magnitudes diferentes: **1829 K es la temperatura equivalente de calentamiento de la alimentación correspondiente al calor de reacción indicado; 1840 K es la temperatura final adiabática de los productos.**

4.3

Se toma como base un mol de ZnS , acompañado de su cantidad estequiométrica de aire y de n moles de sílice inerte.

Con el contenido mínimo de ZnS , todo el calor de reacción disponible es justo el necesario para calentar la alimentación y la ganga de 298 a 1350 K. Por tanto, el calor disponible para la sílice es

$$Q_{\text{silica,max}} = 448\,980 - 308\,562.12 = 140\,417.88 \text{ J}.$$

En consecuencia,

$$n_{\text{max}} = \frac{140\,417.88 \text{ J}}{(72.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1052 \text{ K})} = 1.84106 \text{ mol}.$$

La masa de sílice correspondiente es

$$m(\text{SiO}_2) = (1.84106)(60.1) = 110.648 \text{ g}.$$

Un mol de ZnS tiene una masa de 97.5 g, de modo que el mineral en el caso límite contiene

$$97.5 + 110.648 = 208.148 \text{ g}$$

en total. Su porcentaje mínimo en masa de ZnS es

$$100 \frac{97.5}{208.148} = 46.8417.$$

Por lo tanto,

$$\boxed{46.8 \text{ g of ZnS per 100 g of mineral}}.$$

Un contenido menor de ZnS proporcionaría un calor insuficiente para llevar la alimentación estequiométrica y su ganga de sílice a 1350 K.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Cinética química

La nitramida NO_2NH_2 se descompone lentamente en disolución acuosa según la reacción:



La ley cinética experimental es la siguiente:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

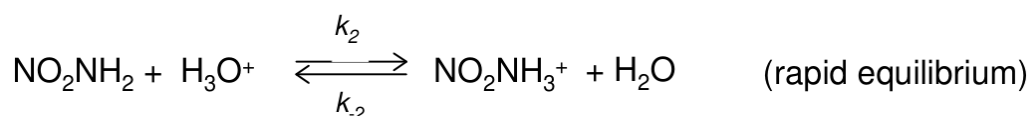
5.1 ¿Cuál es el orden aparente de esta reacción en una disolución amortiguadora?

5.2 ¿Cuál de los siguientes mecanismos es el más adecuado para interpretar esta ley cinética? Justifique su respuesta.

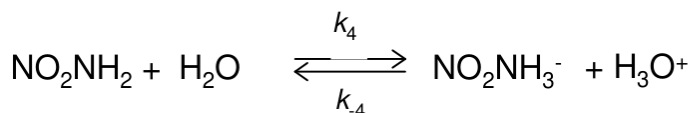
Mechanism 1:



Mechanism 2:



Mechanism 3:



5.3 Muestre la relación entre la constante de velocidad observada experimentalmente y las constantes de velocidad del mecanismo seleccionado.

5.4 Demuestre que los iones hidróxido catalizan la descomposición de la nitramida.

La descomposición se estudia en una disolución amortiguadora de volumen constante V a temperatura constante, midiendo la presión parcial del gas N_2O , considerado insoluble en agua, en un volumen constante del mismo valor V situado por encima de la disolución. Se obtienen los siguientes resultados:

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	25
$p(\text{Pa})$	0	6800	12400	17200	20800	24000

Tras un tiempo suficientemente largo, la presión se estabiliza en 40000 Pa.

5.5 Expresa la presión p en función del tiempo y de la constante k' , tal que

$$k' = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

5.6 Verifique gráficamente que estos resultados experimentales confirman la ley cinética.

5.7 Calcule k' e indique sus unidades.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** De primer orden, con la constante aparente de velocidad $k' = k/[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- **5.2: Mecanismo 3**, en el que interviene el ion nitramidato $[\text{NH}-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$.
- **5.3:** Con las constantes de acción de masas de las etapas elementales para las reacciones tal como están escritas,

$$k = \frac{k_4 k_5}{k_{-4}} [\text{H}_2\text{O}]$$

Si la concentración de agua se incorpora en $\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}]$, entonces $k = \tilde{k}_4 k_5 / k_{-4}$.

- **5.4:** Los iones hidróxido $[\text{OH}^-]$ aceleran la reacción y se regeneran:

$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-]$$

- **5.5:**

$$p(t) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't})$$

- **5.6:** La representación de $\ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$ frente al tiempo da una línea aproximadamente recta que pasa por el origen, tal como se predice.
- **5.7:**

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Solución

Las especies utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES. No interviene la estereoquímica.

Fórmula	Nombre	SMILES
NO_2NH_2	Nitramida	<chem>N[N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH^-	Ion nitramidato, la base conjugada de la nitramida	<chem>[NH-][N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH_3^+	Nitramida protonada en N	<chem>[NH3+][N+](=O)[O-]</chem>
N_2O	Óxido nitroso, o monóxido de dinitrógeno	<chem>N#[N+][O-]</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>
H_3O^+	Ion hidronio	<chem>[OH3+]</chem>
OH^-	Ion hidróxido	<chem>[OH-]</chem>

5.1 — Orden aparente de reacción

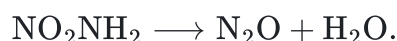
Una disolución amortiguadora mantiene aproximadamente constante $[\text{H}_3\text{O}^+]$. En consecuencia,

$$v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k}{\underbrace{[\text{H}_3\text{O}^+]}_{k'}} [\text{NO}_2\text{NH}_2].$$

La velocidad es proporcional a la primera potencia de la concentración de nitramida. Por tanto, la reacción es **aparentemente de primer orden**, o de pseudoprimero orden, con una constante de velocidad k' .

5.2 — Selección del mecanismo

Para el **Mecanismo 1**, la única etapa elemental es

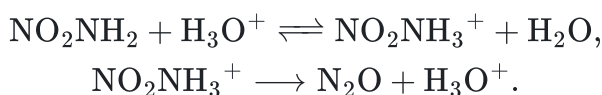


Este predice

$$v = k_1 [\text{NO}_2\text{NH}_2],$$

lo cual no explica la dependencia inversa respecto de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ observada experimentalmente.

Para el **Mecanismo 2**, las etapas son



La primera etapa es un equilibrio rápido. A concentración de agua constante,

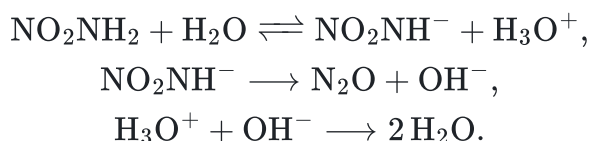
$$[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Por tanto, la segunda etapa, que es lenta, da

$$v = k_3 [\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+],$$

lo que predice una dependencia de primer orden positivo respecto de la concentración de hidronio. Esto contradice la dependencia inversa observada.

Para el **Mecanismo 3**, las etapas ajustadas son



Aquí se ha corregido el primer equilibrio para que contenga NO_2NH^- .

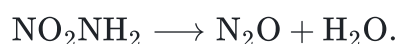
El equilibrio ácido-base rápido da, a concentración de agua constante,

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Como la descomposición de este anión es la etapa limitante de la velocidad,

$$v = k_5 [\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Por tanto, el **Mecanismo 3 reproduce la ley de velocidad experimental**. Al sumar sus tres etapas y cancelar los intermedios, también se obtiene la reacción global correcta:



5.3 — Relación entre las constantes de velocidad

Aplicando la aproximación de preequilibrio rápido a la primera etapa del Mecanismo 3,

$$k_4[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] = k_{-4}[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Por tanto,

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

La sustitución en la expresión de la velocidad de la etapa lenta da

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4 k_5 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

La comparación con la ley experimental permite obtener

$$k = \frac{k_4 k_5 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}}.$$

El agua es el disolvente, por lo que su concentración es prácticamente constante. Si ya está incluida en la constante de la reacción directa, definida por

$$\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}],$$

el mismo resultado se escribe

$$k = \frac{\tilde{k}_4 k_5}{k_{-4}}.$$

La constante de la neutralización rápida k_6 no interviene en la ley de velocidad.

5.4 — Catálisis por iones hidróxido

A temperatura constante, utilizando la forma del producto iónico del agua expresada en concentraciones,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Por consiguiente,

$$\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_w},$$

y la ley experimental se convierte en

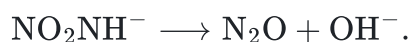
$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

Por tanto, un aumento de la concentración de hidróxido aumenta la velocidad.

El ciclo catalítico puede expresarse como

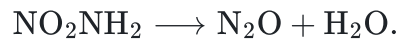


seguido de



En la primera etapa, el hidróxido acepta un protón del nitrógeno del grupo amino de la nitramida; el par de electrones del enlace N–H que se rompe permanece en el nitrógeno. El ion nitramidato resultante se descompone en la etapa lenta, regenerando el hidróxido. Estos procesos de transferencia de protones y regeneración no están codificados únicamente por los SMILES.

Al cancelar el hidróxido y el nitramidato se obtiene



El hidróxido acelera la reacción y se regenera, lo que demuestra su función catalítica.

5.5 — Presión en función del tiempo

Sea $a(t)$ la concentración de nitramida sin descomponer y a_0 su valor inicial. En la disolución amortiguadora,

$$-\frac{da}{dt} = k'a,$$

por lo que

$$a(t) = a_0 e^{-k't}.$$

Un mol de nitramida produce un mol de óxido nitroso. Utilizando la ecuación de los gases ideales, con volúmenes iguales V de líquido y de gas,

$$\frac{p(t)V}{RT} = V(a_0 - a(t)).$$

Cuando la descomposición es completa,

$$\frac{p_\infty V}{RT} = Va_0.$$

Al dividir se obtiene

$$\frac{p(t)}{p_\infty} = 1 - \frac{a(t)}{a_0} = 1 - e^{-k't}.$$

Por tanto,

$$p(t) = p_\infty (1 - e^{-k't}) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

Las unidades de t deben corresponder a las utilizadas para k' .

5.6 — Verificación gráfica

Al reordenar la ecuación de la presión se obtiene

$$\frac{p_\infty - p}{p_\infty} = e^{-k't},$$

y, por consiguiente,

$$y = \ln\left(\frac{p_\infty}{p_\infty - p}\right) = k't.$$

El argumento del logaritmo es adimensional. A partir de las mediciones:

t / min	$p_\infty - p / \text{Pa}$	$y = \ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$
0	40000	0.00000

t / min	$p_{\infty} - p / \text{Pa}$	$y = \ln[p_{\infty}/(p_{\infty} - p)]$
5	33200	0.18633
10	27600	0.37106
15	22800	0.56212
20	19200	0.73397
25	16000	0.91629

En la gráfica, sitúe el **tiempo en minutos en el eje horizontal** y **y en el eje vertical**. Los seis puntos se encuentran muy cerca de una línea recta que asciende desde el origen hasta aproximadamente (25, 0.916).

Un ajuste por mínimos cuadrados sin restricciones da

$$y = 0.00338 + (0.03666 \text{ min}^{-1})t, \quad R^2 = 0.9998.$$

La pequeña ordenada en el origen y la disposición casi lineal de los datos respaldan la ley de primer orden predicha dentro de la precisión de las mediciones.

5.7 — Valor numérico de k'

La pendiente de la gráfica es k' . Utilizando las mediciones inicial y final,

$$k' = \frac{\ln\left(\frac{40000}{40000 - 24000}\right)}{25 \text{ min}} = \frac{\ln(2.5)}{25 \text{ min}} = 0.03665 \text{ min}^{-1}.$$

Esto concuerda con la pendiente obtenida a partir de las seis mediciones. Al convertir a segundos,

$$k' = \frac{0.03665}{60} \text{ s}^{-1} = 6.109 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

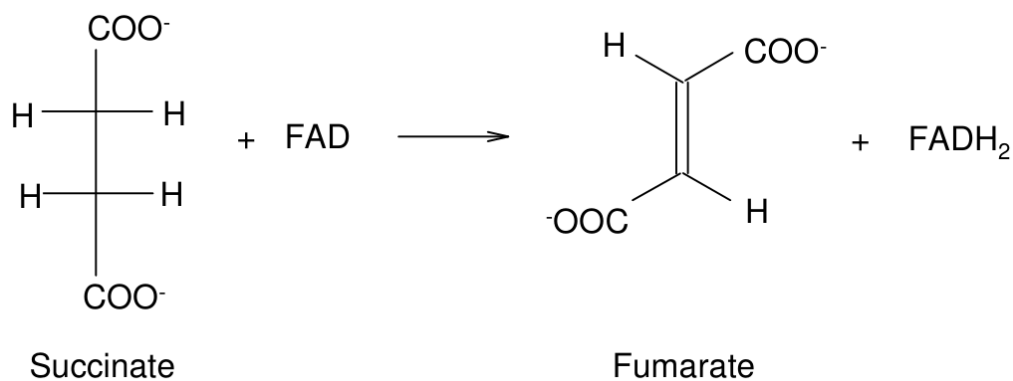
Con un número razonable de cifras significativas,

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

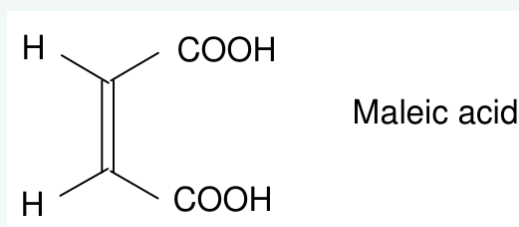
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Química bioorgánica

La reacción de deshidrogenación del succinato a fumarato es una etapa del ciclo de los ácidos tricarboxílicos de Krebs, catalizada por la enzima succinato deshidrogenasa. El dinucleótido de flavina y adenina, FAD, actúa como coenzima. La ecuación del proceso:



Se ha estudiado la estereoquímica de la deshidrogenación del succinato a fumarato. Considere la reacción enzimática con los 2,3-dideuteriosuccinatos correspondientes a los ácidos u obtenidos por deuteración catalítica (en presencia de paladio sobre carbón) de los ácidos fumárico y maleico.



6.1 Utilizando fórmulas de Fischer, escriba las estructuras de todos los estereoisómeros posibles obtenidos por deuteración catalítica de los ácidos maleico y fumárico. ¿Cuántos isómeros hay? Indique cuáles son ópticamente activos. Establezca la relación estereoquímica entre ellos (compare los isómeros dos a dos). Utilizando proyecciones de Newman, muestre la conformación más estable de cada isómero.

La proporción de fumarato dideuterado (obtenido cuando cada uno de los succinatos 2-3 dideuterados anteriores se somete a la reacción enzimática) es del 4 % cuando se utiliza ácido fumárico como molécula de partida, pero del 48.5 % cuando se utiliza ácido maleico.

Se supone que, en el centro activo, la deshidrogenación enzimática tiene lugar sobre el succinato en la conformación más estable propuesta en 6.1. La estereoquímica de la deshidrogenación puede ser *syn* o *anti*.

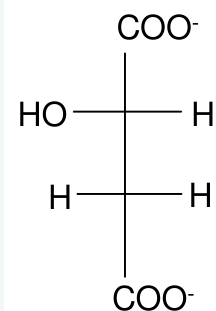
6.2 A partir de las proyecciones de Newman de las conformaciones más estables de cada isómero y de los hechos anteriores, determine el porcentaje de fumarato dideuterado formado por deshidrogenación *syn* y *anti*.

(Suponga que los porcentajes de fumarato dideuterado son 0 o 50 %, respectivamente.)

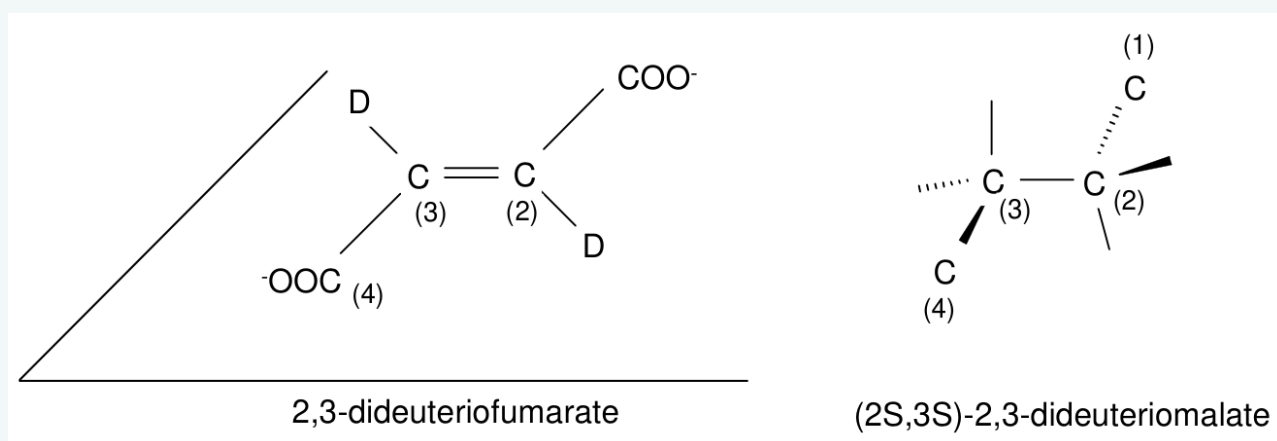
6.3 Muestre la estereoquímica de la deshidrogenación enzimática.

En la siguiente etapa del ciclo de Krebs y en presencia de la enzima fumarasa, el fumarato adiciona una molécula de agua para dar (*S*)-malato (también llamado L-malato).

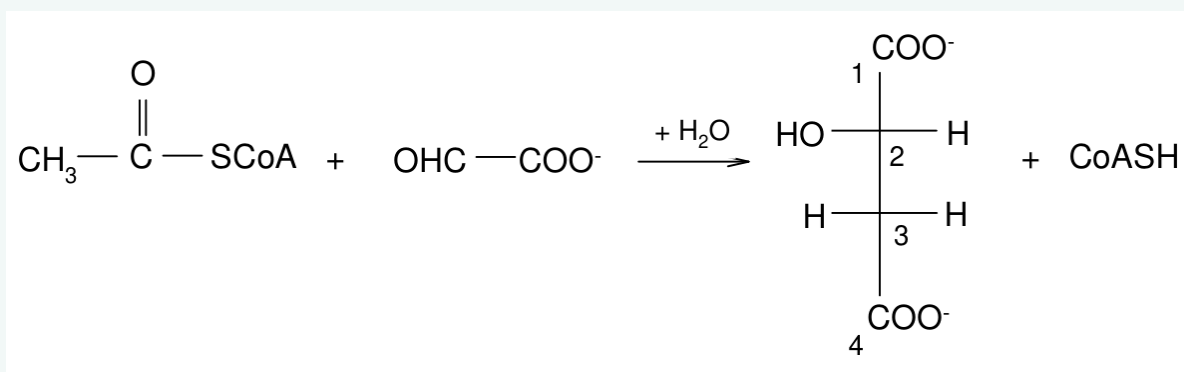
Proyección de Fischer del (*S*)-malato:



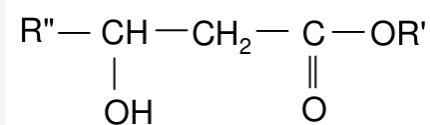
6.4 El 2,3-dideuteriofumarato reacciona con la fumarasa para dar (2*S*, 3*S*)-2,3-dideuteriomalato (mediante adición de agua). Muestre el curso estereoquímico de la reacción. Utilice el dibujo esquemático siguiente para responder a esta pregunta.



La acetilcoenzima A, CH_3COSCoA , reacciona con el glioxilato, $\text{OHC}-\text{CO}_2^-$, en presencia de la enzima malato sintetasa para dar (*S*)-malato.



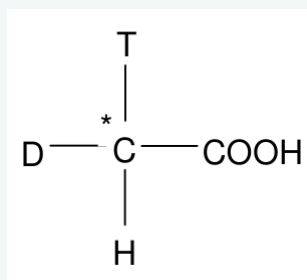
Una reacción similar puede tener lugar entre un éster $\text{CH}_3\text{COOR}'$ (similar al tioéster CH_3COSCoA) y un aldehído $\text{R}''\text{CHO}$ (similar al glioxilato) en presencia de iones $\text{R}'-\text{O}^-$. Da lugar a un β -hidroxiéster.



($\text{R}'-\text{O}^-$ interviene en la reacción como base para producir un carbanión intermedio a partir del éster)

6.5 Escriba las etapas del mecanismo.

La reacción enzimática se lleva a cabo utilizando acetilcoenzima A obtenida a partir de ácido acético CH₃COOH de configuración *R*.



(tritio T = ^3_1H , deuterio D = ^2_1H)

El (*S*)-malato formado se deshidrata (la reacción inversa de la pregunta 6.4) mediante una reacción enzimática.

6.6 ¿Qué enzima se puede utilizar?

El producto mayoritario es fumarato monotritiado (79%), con un 21 % de fumarato no tritiado.

6.7 Escriba las proyecciones de Fischer de las dos estructuras posibles del producto mayoritario, el (*S*)-malato, procedente de la acetilcoenzima A que tiene un grupo acetilo marcado de configuración *R*.

6.8 ¿Cuáles serían los productos si el material de partida tuviera un grupo acetilo marcado de configuración *S*?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1:** Hay **tres estereoisómeros**: meso-(*2R, 3S*), (*2R, 3R*) y (*2S, 3S*). El ácido maleico da el compuesto meso; el ácido fumárico da una mezcla racémica de los otros dos. Estos últimos son enantiómeros ópticamente activos por separado; cada uno es un diastereómero del compuesto meso. Las conformaciones más estables son alternadas, con los grupos carboxilo en disposición anti.
- **6.2:** A partir del ácido maleico: **0% de dideuteriofumarato para la deshidrogenación syn, 50% para la anti**. A partir del ácido fumárico: **50% para la syn, 0% para la anti**.
- **6.3:** La succinato deshidrogenasa efectúa una **deshidrogenación anti**.
- **6.4:** La fumarasa adiciona el grupo hidroxilo y el hidrógeno en disposición **anti**, dando (*2S, 3S*)-2,3-dideuteriomalato. En su proyección de Fischer vertical, el centro superior tiene el hidroxilo a la izquierda y el deuterio a la derecha, y el centro inferior tiene el hidrógeno a la izquierda y el deuterio a la derecha.
- **6.5:** El mecanismo es **formación del enolato del éster → ataque al aldehído → protonación del alcóxido resultante**.
- **6.6:** **Fumarasa**, también llamada fumarato hidratasa.

- **6.7:** Las dos posibilidades que retienen el tritio son el (2*S*, 3*S*)-3-tritiomalato y el (2*S*, 3*S*)-3-deuterio-3-tritiomalato. En la proyección de Fischer con el hidroxilo a la izquierda en C2, **el tritio está a la derecha en C3**, frente al hidrógeno o al deuterio.
- **6.8:** Los malatos mayoritarios correspondientes tienen configuración (2*S*, 3*R*): el tritio está a la izquierda en C3 y la fumarasa lo elimina. En la comparación estereoespecífica planteada, las proporciones de fumarato se invierten a **79% no tritiado y 21% monotritiado**.

Solución

En todo el texto, [2H] representa el deuterio y [3H] representa el tritio en SMILES. En una proyección de Fischer, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los verticales se alejan de él. Los SMILES explícitos de los cofactores que aparecen a continuación utilizan grupos fosfato protonados.

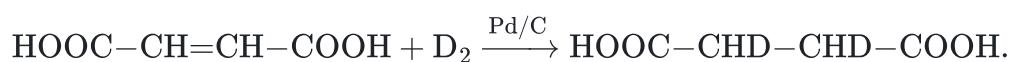
6.1 — Productos de la deuteración catalítica

Los compuestos de partida son:

- Ácido maleico, el isómero *Z*: O=C(O)/C=C\C(=O)O.
- Ácido fumárico, el isómero *E*: O=C(O)/C=C/C(=O)O.
- Deuterio molecular: [2H] [2H].

La adición catalítica sobre paladio es **syn**: ambos átomos de deuterio se incorporan por la misma cara del doble enlace.

La ecuación ajustada de la adición es



Cada producto tiene centros estereogénicos en C2 y C3 porque D y H son distinguibles. Sus prioridades CIP son

carbono del carboxilo > carbono metínico adyacente > D > H.

De las cuatro configuraciones formales, (2*R*, 3*S*) y (2*S*, 3*R*) describen el mismo compuesto meso. Por tanto, hay **tres estereoisómeros**.

Para las proyecciones de Fischer solicitadas, coloque C1 arriba y C4 abajo, con un grupo terminal COOH en cada extremo:

Producto	SMILES isomérico	C2: izquierda, derecha	C3: izquierda, derecha
Ácido meso-(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)-2,3-dideuteriosuccínico	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	H, D
Ácido (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,3-dideuteriosuccínico	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	D, H
Ácido (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-2,3-dideuteriosuccínico	<chem>O=C(O)[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	D, H	H, D

En consecuencia:

- **Ácido maleico + adición syn** da el compuesto **meso**.

- **Ácido fumárico + adición syn** da cantidades iguales de los compuestos *RR* y *SS*, porque sus dos caras son equivalentes sobre un catalizador aquiral.

Los compuestos *RR* y *SS* son enantiómeros y son ópticamente activos por separado. Su mezcla racémica es ópticamente inactiva. El compuesto meso es aquiral y ópticamente inactivo; es un diastereómero de cada miembro del par de enantiómeros.

Para las proyecciones de Newman, observe **desde C2 hacia C3**. Coloque el grupo carboxilo delantero en la posición de **las 12 en punto** y el grupo carboxilo trasero en la de **las 6 en punto**. Las siguientes posiciones horarias especifican las tres proyecciones:

Isómero	Sustituyentes del C2 delantero	Sustituyentes del C3 trasero
meso-(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	D a las 4; H a las 8	D a las 10; H a las 2
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	D a las 4; H a las 8	D a las 2; H a las 10
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	D a las 8; H a las 4	D a las 10; H a las 2

Estas conformaciones son alternadas, con un ángulo diedro carboxilo-carboxilo de 180°. Minimizan la interacción entre los dos grupos carboxilo voluminosos; en los dianiones, también separan las cargas negativas.

Los sustratos enzimáticos correspondientes son:

- meso-(2*R*, 3*S*)-2,3-dideuteriosuccinato: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{[2H]})(\text{[C}@\text{H}](\text{[2H]})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- (2*R*, 3*R*)-2,3-dideuteriosuccinato: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{[2H]})(\text{[C}@@\text{H}](\text{[2H]})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- (2*S*, 3*S*)-2,3-dideuteriosuccinato: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@@\text{H}](\text{[2H]})(\text{[C}@\text{H}](\text{[2H]})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

6.2 — Porcentajes previstos de dideuteriofumarato

Los posibles productos de fumarato son:

- Fumarato no marcado: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- Monodeuteriofumarato: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}(\text{[2H]})=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- 2,3-Dideuteriofumarato: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}(\text{[2H]})=\text{C}(\text{[2H]})/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

El dideuteriofumarato solo se obtiene cuando **se eliminan ambos átomos de hidrógeno ordinario**, dejando ambos átomos de deuterio en el alqueno.

Para el sustrato meso, la proyección de Newman muestra un par H/H anti y un par D/D anti. Por tanto, la eliminación anti puede retener ambos deuterios o ninguno. Según la idealización estipulada, estas posibilidades dan un 50% de producto dideuterado. La eliminación syn elimina un hidrógeno y un deuterio, dando monodeuteriofumarato.

Para los sustratos *RR/SS*, los pares anti contienen un hidrógeno y un deuterio. Por tanto, la eliminación anti no da dideuteriofumarato. La alternativa syn formal da el resultado complementario del 50%.

Ácido de partida	Succinato deuterado obtenido	Dideuteriofumarato por eliminación syn	Dideuteriofumarato por eliminación anti
Ácido maleico	meso	0%	50%

Ácido de partida	Succinato deuterado obtenido	Dideuteriofumarato por eliminación syn	Dideuteriofumarato por eliminación anti
Ácido fumárico	mezcla racémica <i>RR</i> + <i>SS</i>	50%	0%

Estos porcentajes utilizan la aproximación de 0/50% prescrita en el problema.

6.3 — Estereoquímica de la succinato deshidrogenasa

Experimentalmente,

sustrato derivado del ácido maleico: 48.5% $\approx$ 50%,
 sustrato derivado del ácido fumárico: 4% $\approx$ 0%.

Esto coincide con la columna **anti**.

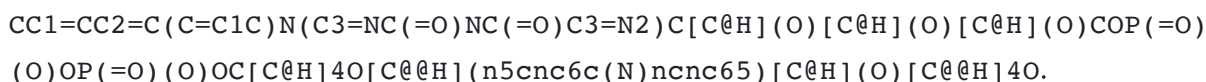
En la proyección de Newman meso especificada anteriormente, muestre la eliminación del hidrógeno delantero situado a **las 8 en punto** y del hidrógeno trasero situado a **las 2 en punto**. Su ángulo diedro es de 180°; ambos deuterios permanecen en el fumarato resultante.

Para el succinato no marcado, $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CCC}(=\text{O})\text{O}^-$, la reacción global ajustada es

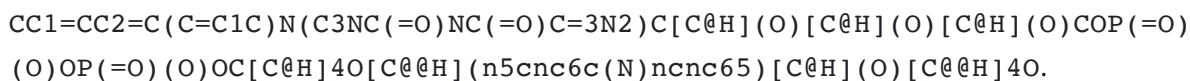


Las estructuras de los cofactores son:

- Dinucleótido de flavina y adenina, FAD:

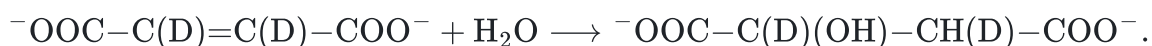


- Dinucleótido de flavina y adenina reducido, FADH_2 :

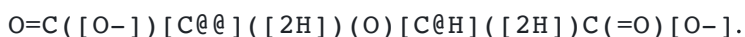


6.4 — Estereoquímica de la hidratación por fumarasa

El agua, O , se adiciona al 2,3-dideuteriofumarato según



El producto especificado es el (2*S*, 3*S*)-**2,3-dideuteriomalato**:



Como comparación, el (*S*)-malato ordinario es:



La proyección de Fischer del producto tiene una cadena vertical $\text{C1}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}$:

Centro	Sustituyente izquierdo	Sustituyente derecho
C2	OH	D
C3	H	D

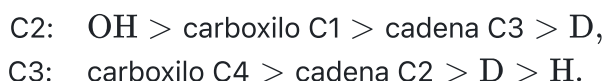
Ambos grupos terminales son COO^- .

Para completar el **dibujo concreto con cuñas y trazos proporcionado en la pregunta**:

- En **C3**, coloque **D** en el enlace ordinario que apunta hacia arriba y **H** en el enlace de trazos que apunta hacia la izquierda.
- En **C2**, coloque **OH** en la cuña sólida que apunta hacia la derecha y **D** en el enlace ordinario que apunta hacia abajo.
- Mantenga sin cambios los enlaces de C1 y C4 ya indicados.

El hidrógeno recién incorporado está detrás del plano del dibujo, mientras que el grupo hidroxilo recién incorporado está delante. Por tanto, la hidratación es **anti**.

Las asignaciones de configuración se deducen de:



Ambos centros son S , como se requiere.

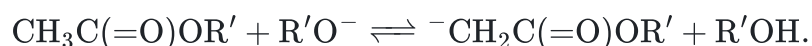
6.5 — Mecanismo de la reacción éster–aldehído

Se trata de una **adición de tipo aldólico del enolato de un éster a un aldehído**.

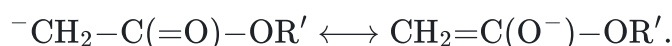
En los SMILES genéricos siguientes, $[*:1]$ representa R' y $[*:2]$ representa R'' .

Especie	Nombre o descripción	SMILES
$\text{CH}_3\text{COOR}'$	Éster del ácido acético	<chem>CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}'\text{O}^-$	Base alcóxido	<chem>[O-][*:1]</chem>
$\text{R}'\text{OH}$	Alcohol correspondiente	<chem>O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CHO}$	Aldehído	<chem>O=C[*:2]</chem>
$^-\text{CH}_2\text{COOR}'$	Forma resonante del enolato con carga en el carbono	<chem>[CH2-]C(=O)O[*:1]</chem>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)\text{OR}'$	Forma resonante del enolato con carga en el oxígeno	<chem>C=C([O-])O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{O}^-)\text{CH}_2\text{COOR}'$	Alcóxido del producto de adición	<chem>[*:2]C([O-])CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOR}'$	β -Hidroxiéster	<chem>[*:2]C(O)CC(=O)O[*:1]</chem>

Etapas 1: Eliminación de un hidrógeno α .



El par de electrones no enlazantes del oxígeno de la base ataca a un hidrógeno α , y los electrones del enlace C–H permanecen en el sistema enolato del éster:



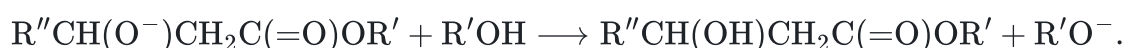
Estas son formas resonantes de un único intermedio.

Etapas 2: Formación del enlace carbono–carbono.



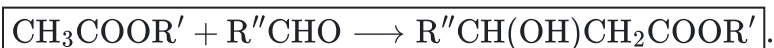
El carbono del enolato ataca al carbono carbonílico del aldehído. Los electrones π del carbonilo del aldehído se desplazan hacia el oxígeno.

Etapas 3: Protonación.



El alcóxido del producto toma un protón del alcohol, regenerando la base.

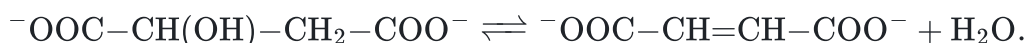
La reacción neta ajustada es



No se especifica una configuración única del producto para esta reacción genérica. En la reacción enzimática análoga, la malato sintasa controla el centro recién formado que porta el hidroxilo para dar la configuración *S*.

6.6 — Enzima para la deshidratación

Utilice **fumarasa**, la misma enzima que cataliza la hidratación en 6.4. Su reacción es reversible:

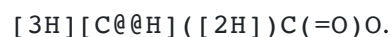


La reversibilidad microscópica exige que la deshidratación siga el curso estereoquímico inverso.

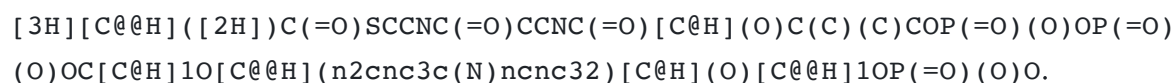
En la orientación de Fischer con el grupo hidroxilo de C2 a la **izquierda**, la fumarasa elimina ese grupo hidroxilo junto con el isótopo de hidrógeno situado a la **izquierda en C3**. Esta es la identificación crucial para 6.7 y 6.8.

6.7 — Malatos derivados del grupo acetilo marcado de configuración *R*

El ácido de partida especificado explícitamente es el **ácido (*R*)-[2-deuterio,2-tritio]acético**:



Su **acetil-CoA marcado de configuración *R*** correspondiente es:



El otro sustrato carbonado es el **glioxilato**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Sus carbonos carboxílico y aldehídico se convierten en C1 y C2 del malato, respectivamente. El carbono metílico del acetilo se convierte en C3, y el carbono carbonílico del acetilo se convierte en C4.

La formación del enlace C–C requiere la abstracción de un isótopo del grupo metilo marcado:

- La abstracción de H deja D y T en C3 del malato.
- La abstracción de D deja H y T en C3 del malato.

El producto mayoritario de fumarato retiene el tritio. Puesto que la fumarasa elimina el **isótopo situado a la izquierda en C3**, el malato que produce este fumarato debe tener **el tritio a la derecha**.

Por tanto, las dos proyecciones de Fischer solicitadas tienen grupos terminales COO^- , el hidroxilo a la izquierda y el hidrógeno a la derecha en C2, y los siguientes sustituyentes en C3:

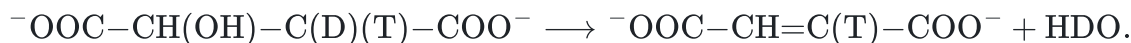
Malato que retiene el tritio	C3 izquierda	C3 derecha	SMILES isomérico
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-tritiomalato	H	T	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}]([\text{3H}])\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-deuterio-3-tritiomalato	D	T	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@]([\text{2H}])([[\text{3H}]])\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$

En C3, la secuencia de prioridades es carbono del carboxilo > carbono C2 > T > H o D, lo que da 3*S* en ambos casos.

Las ecuaciones formales de deshidratación ajustadas isotópicamente son



y

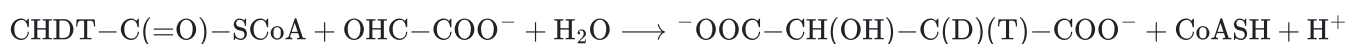


Aquí:

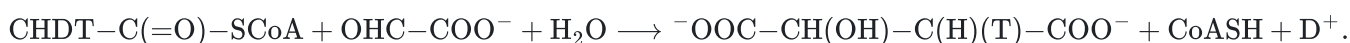
- El fumarato monotritiado es $\text{O}=\text{C}([\text{O}^{-}])/\text{C}([\text{3H}])=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$.
- El agua monodeuterada, HDO , es $[\text{2H}]\text{O}$.

Por tanto, ambos malatos dan el mismo fumarato que contiene tritio. La retención del 79% indicada permite situar el tritio retenido, pero **no** determina las cantidades por separado de estos dos isotopólogos del malato.

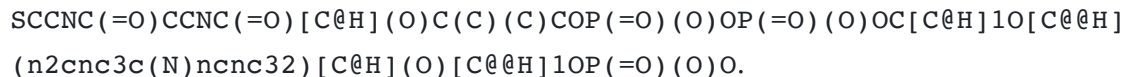
Para completar la descripción, con los estados de carboxilato utilizados anteriormente, los balances de síntesis se pueden escribir como



o

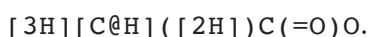


El protón y el deuterón son $[\text{H}^{+}]$ y $[\text{2H}^{+}]$. La coenzima A, CoASH , es:

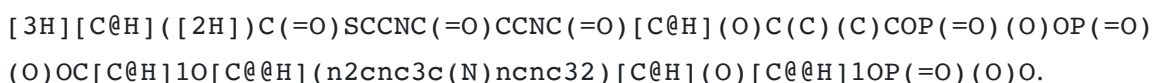


6.8 — Productos a partir del grupo acetilo marcado de configuración *S*

El ácido de partida de configuración opuesta, el **ácido (*S*)-[2-deuterio,2-tritio]acético**, es:



El **acetil-CoA marcado de configuración *S*** correspondiente es:

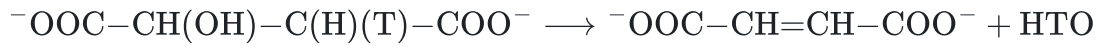


En la comparación estereoespecífica planteada, invertir la configuración del grupo acetilo invierte la disposición de los isótopos en C3. La enzima sigue produciendo el centro de configuración *S* que porta el hidroxilo en C2.

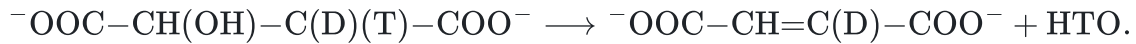
Así, los malatos mayoritarios correspondientes son **epímeros en C3**, con el hidroxilo a la izquierda y el hidrógeno a la derecha en C2, y:

Malato	C3 izquierda	C3 derecha	SMILES isomérico
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-tritiomalato	T	H	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^{-}])[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{3H}]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-deuterio-3-tritiomalato	T	D	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^{-}])[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{2H}](\text{O})[\text{3H}]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^{-}]$

La fumarasa elimina ahora el tritio:



o



El agua monotritiada, HTO, es [3H]O. Por tanto, los productos de fumarato son fumarato no marcado o monodeuteriofumarato, respectivamente; ambos son **no tritiados**.

Si las fracciones de ramificación se mantienen sin cambios, las vías que retienen y que pierden el tritio se intercambian:

$$f_{\text{T retained}}(S) = 1 - f_{\text{T retained}}(R) = 1 - 0.79 = 0.21.$$

Por tanto, la distribución esperada de fumarato es

79% fumarato no tritiado, 21% fumarato monotritiado.

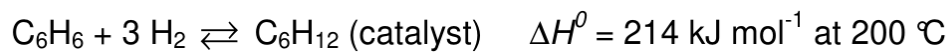
El problema no especifica cómo se reparte la fracción no tritiada entre fumarato no marcado y monodeuterado.

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 7: Hidrogenación del benceno en reactores continuos

En este problema, marque la casilla correspondiente en las tablas de la hoja de respuestas.

La hidrogenación del benceno a ciclohexano se lleva a cabo en reactores continuos. La reacción es la siguiente:



Se examinan dos tipos básicos de reactores continuos: un reactor continuo de flujo pistón y un reactor continuo de tanque agitado.

El reactor continuo de flujo pistón (Fig. 1)

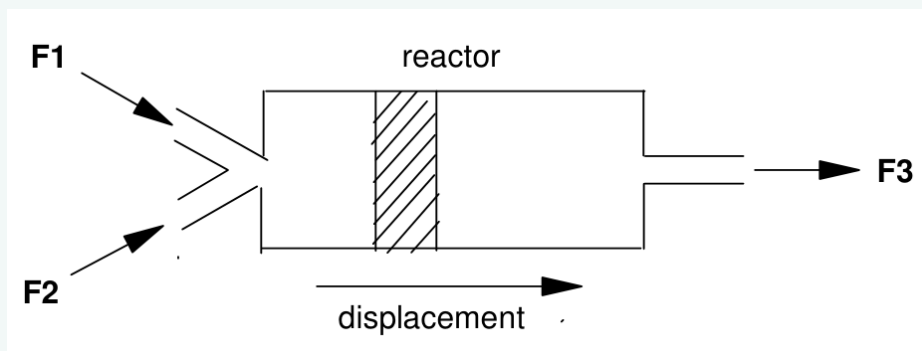


Fig. 1

Los reactivos se introducen y se mezclan en la entrada del reactor (corrientes F1 y F2). Cada porción del medio de reacción (zona marcada en el esquema) se desplaza por el interior del reactor de flujo pistón sin mezclarse con las demás y sale del reactor (corriente F3). Cuando el flujo se ha estabilizado, las concentraciones y las condiciones son independientes del tiempo, pero dependen de la posición en el reactor.

El reactor continuo de tanque agitado (Fig. 2)

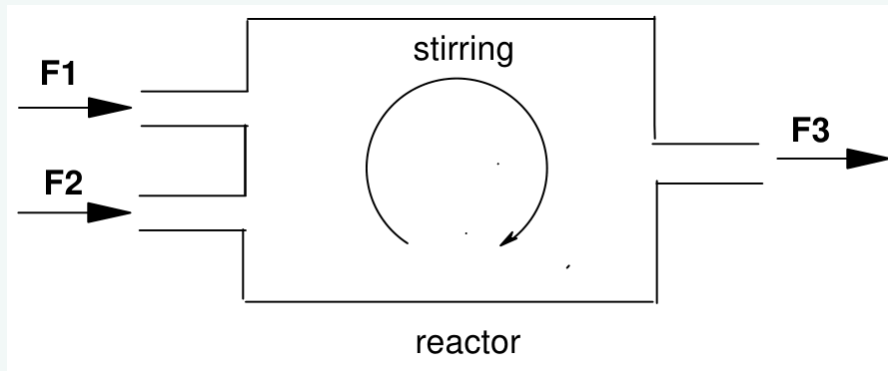


Fig. 2

Los reactivos se introducen en el reactor (corrientes F1 y F2). En el interior del reactor se mezclan de manera perfecta e instantánea. Cuando el flujo se ha estabilizado, las concentraciones y las condiciones son independientes del tiempo e idénticas en todos los puntos del reactor.

El rendimiento diferencial de la hidrogenación (Y) viene dado por

$$Y = -\frac{d([C_6H_{12}])}{d([C_6H_6])}.$$

La proporción de benceno ya hidrogenado viene dada por

$$p = \frac{[C_6H_{12}]}{[C_6H_{12}] + [C_6H_6]}.$$

La relación entre p e Y se muestra en la Fig. 3.

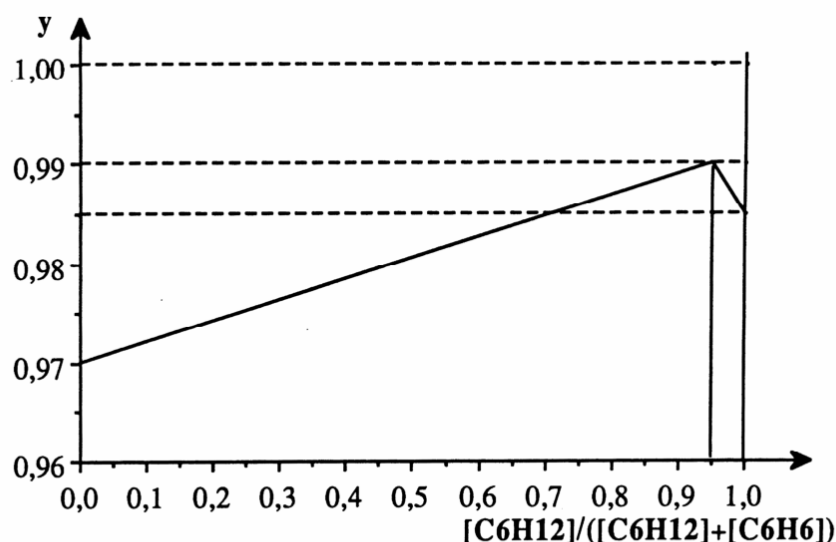


Fig. 3

El objetivo es hidrogenar casi todo el benceno, es decir, $0.9 \leq p \leq 1$, con el mejor rendimiento medio

$$Y = -\frac{\Delta[C_6H_{12}]}{\Delta[C_6H_6]}.$$

7.1 ¿Cuál es el valor de p en un reactor continuo de tanque agitado que permite obtener el máximo rendimiento medio de hidrogenación? ¿Cuál es el valor máximo de Y ?

7.2 Para un reactor continuo de flujo pistón, indique un valor aproximado de Y para $0.9 \leq p \leq 1$:
¿ $Y = 0.97$, 0.98 , 0.99 o 1.00 ?

7.3 Represente mediante sombreado gris en la gráfica (Fig. 3) las cantidades de benceno perdidas en la instalación P (reactor de flujo pistón) y en la instalación MP (reactor de tanque agitado + reactor de flujo pistón).

7.4 Indique la cantidad de benceno perdida anualmente en las instalaciones P y MP, suponiendo un consumo anual de 100 000 toneladas de benceno.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1:** $p \approx 0.95$; rendimiento medio máximo $Y_{\max} \approx 0.99$, o **99%**.
- 7.2:** $Y \approx 0.98$, o **98%**.
- 7.3:** Para **P**, sombree entre $Y = 1$ y la curva representada en el intervalo $0 \leq p \leq 1$. Para **MP**, sombree entre $Y = 1$ e $Y = 0.99$ en el intervalo $0 \leq p \leq 0.95$, y después entre $Y = 1$ y la curva descendente representada en el intervalo $0.95 \leq p \leq 1$.

- **7.4:** Las pérdidas anuales de benceno son aproximadamente 2.0×10^3 toneladas para P y 1.0×10^3 toneladas para MP.

Solución

La reacción deseada es



Las especies son benceno c1ccccc1, hidrógeno [H][H] y ciclohexano C1CCCCC1. Un mol de benceno produce un mol de ciclohexano en la reacción deseada. Por tanto, un rendimiento diferencial inferior a la unidad significa que parte del benceno consumido no se transforma en ciclohexano.

Escribimos $\bar{Y}$ para el **rendimiento medio**, distinguiéndolo del rendimiento diferencial $Y(p)$.

7.1

En un reactor de tanque perfectamente agitado, la composición es uniforme. Por tanto, toda la reacción tiene lugar al mismo valor de p , con el mismo rendimiento diferencial. En consecuencia,

$$\bar{Y}_{\text{stirred}} = Y(p).$$

El máximo de la curva representada se encuentra aproximadamente en

$$p = 0.95, \quad \bar{Y}_{\text{max}} = 0.99.$$

7.2

En un reactor de flujo pistón, cada porción de materia pasa sucesivamente por composiciones que van desde el valor de entrada $p = 0$ hasta el valor de salida. Por tanto, su rendimiento medio es un promedio de los rendimientos diferenciales encontrados a lo largo de ese recorrido.

Más precisamente, si X es la fracción del benceno de entrada que se ha consumido,

$$\bar{Y}_P = \frac{1}{X_f} \int_0^{X_f} Y(p(X)) \, dX.$$

Como los rendimientos son próximos a la unidad, $p \approx X$ es una aproximación adecuada para la estimación gráfica solicitada. En el tramo ascendente principal, el rendimiento medio es aproximadamente

$$\bar{Y}_P \approx \frac{0.97 + 0.99}{2} = 0.98.$$

Variar el valor de salida dentro del intervalo $0.9 \leq p \leq 1$ solo modifica ligeramente este resultado. Por tanto, la opción adecuada es

$$\bar{Y}_P \approx 0.98.$$

7.3

La cantidad $1 - Y$ representa la fracción de un incremento de benceno consumido que no produce ciclohexano. Utilizando $p \approx X$, su integral es la estimación gráfica de la pérdida de benceno.

Para la comparación, considere que ambas instalaciones terminan en $p = 1$, con la etapa de tanque agitado de MP funcionando en su valor óptimo $p = 0.95$.

- **Instalación P:** Sombree toda la región situada por debajo de la recta horizontal $Y = 1$ y por encima de la curva de rendimiento original, desde $p = 0$ hasta $p = 1$. Su límite inferior asciende desde $(0, 0.97)$ hasta $(0.95, 0.99)$ y después desciende hasta $(1, 0.985)$.
- **Instalación MP:** La reacción en la etapa de tanque agitado tiene lugar con $Y = 0.99$, por lo que debe sombreadse el rectángulo delimitado por $p = 0$, $p = 0.95$, $Y = 0.99$ e $Y = 1$. Para la etapa posterior de flujo pistón, añada la región comprendida entre $Y = 1$ y la curva descendente desde $p = 0.95$ hasta $p = 1$.

De manera equivalente, el sombreado de MP es una franja de altura 0.01 que abarca todo el intervalo $0 \leq p \leq 1$, junto con un pequeño triángulo situado debajo de ella en el intervalo $0.95 \leq p \leq 1$.

7.4

La lectura de la gráfica da

$$Y(0) \approx 0.970, \quad Y(0.95) \approx 0.990, \quad Y(1) \approx 0.985.$$

Para **P**, el área sombreada consta de dos trapezios:

$$\begin{aligned} A_P &= \frac{(1 - 0.970) + (1 - 0.990)}{2} (0.95) \\ &\quad + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.019 + 0.000625 \\ &= 0.019625. \end{aligned}$$

Por tanto, la estimación gráfica de la pérdida anual es

$$m_{\text{loss},P} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.019625 = 1962.5 \text{ t yr}^{-1}.$$

Con la precisión que permite la gráfica,

$$m_{\text{loss},P} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

Para **MP**, el área sombreada es un rectángulo seguido del mismo trapezio final:

$$\begin{aligned} A_{MP} &= (1 - 0.990)(0.95) + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.0095 + 0.000625 \\ &= 0.010125. \end{aligned}$$

Así,

$$m_{\text{loss},MP} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.010125 = 1012.5 \text{ t yr}^{-1},$$

o, redondeando adecuadamente,

$$m_{\text{loss},MP} \approx 1.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

Estas son masas de **benceno perdido**, por lo que no se requiere ninguna conversión mediante las masas molares del benceno y del ciclohexano.

El método del área sombreada es una aproximación válida para pérdidas pequeñas: estrictamente, p excluye la materia perdida en forma de otros productos y, por tanto, difiere ligeramente de la conversión real del benceno X . Esta distinción no modifica las respuestas redondeadas indicadas.

La solución se comprobó con la solución oficial.