

IChO 1991

Problemas teóricos y soluciones · Łódź, Polonia · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1991/

Problema 1: Disolución de Tl_2S y CuS en ácidos

1.1 Demuestre que 0.1 mol de Tl_2S se disuelve en una disolución 1 M de cualquier ácido fuerte monoprótico no coordinante.

1.2 Demuestre que 0.1 CuS se disuelve en una disolución 1 M de HNO_3 , pero no en una disolución 1 M de HCl .

Datos:

Suponga que los iones Cu^{2+} no forman complejos estables con los iones cloruro en disoluciones acuosas.

$$E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{aq})) = 0.96 \text{ V}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 7 \quad pK_a(\text{HS}^-) = 13$$

$$K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-20} \quad K_{sp}(\text{CuS}) = 1 \times 10^{-35}$$

Solubilidad del NO en agua (298 K): $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Solubilidad del H_2S en agua (298 K): 0.1 mol dm^{-3}

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96\,487 \text{ C mol}^{-1}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las demostraciones numéricas utilizan 1.00 dm^3 de cada ácido inicialmente 1 M, ya que el enunciado impreso omite el volumen.

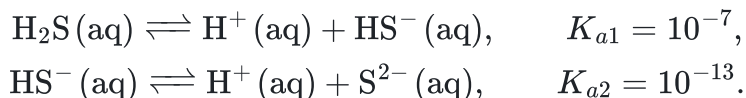
- 1.1:** Se disuelven los 0.1 mol de Tl_2S en su totalidad. Tras la disolución completa, su producto iónico es 6.3×10^{-23} , inferior a $K_{sp} = 10^{-20}$.
- 1.2:** Se disuelven los 0.1 mol de CuS en su totalidad en ácido nítrico mediante la oxidación del sulfuro a azufre y la reducción del nitrato a monóxido de nitrógeno. La constante de equilibrio global es aproximadamente 1.4×10^{41} . En ácido clorhídrico, su solubilidad de equilibrio es de tan solo $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

Solución

Se utiliza $T = 298 \text{ K}$, se aproximan las actividades mediante las concentraciones divididas por la concentración estándar 1 mol dm^{-3} y se asigna actividad unidad a los sólidos puros y al agua. Las concentraciones introducidas en los cocientes de equilibrio que siguen son valores numéricos en mol dm^{-3} . Se desprecian los cambios de volumen de la disolución.

1.1 — Disolución del sulfuro de talio(I)

Los equilibrios de disociación ácida son

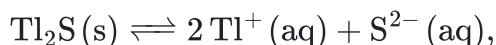


Por consiguiente,

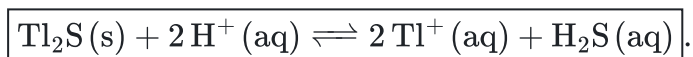
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-20}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Así, el ácido fuerte reduce considerablemente la concentración de iones sulfuro libres.

Al combinar la disolución,



con la protonación del sulfuro se obtiene



Su constante de equilibrio es

$$K_{\text{Tl}} = \frac{K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-20}}{10^{-20}} = 1.$$

Se comprueba la disolución completa de 0.1 mol en 1.00 dm^3 de ácido inicialmente 1 M . Las concentraciones resultantes serían aproximadamente

$$\begin{aligned}[\text{Tl}^+] &= 0.20 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}_2\text{S}] &= 0.10 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}^+] &= 1.00 - 2(0.10) = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

La concentración de sulfuro de hidrógeno alcanza la solubilidad indicada; cualquier escape de este gas favorecería aún más la disolución.

La concentración de sulfuro correspondiente es

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-20}(0.10)}{(0.80)^2} = 1.56 \times 10^{-21} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$Q_{sp} = [\text{Tl}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (0.20)^2(1.56 \times 10^{-21}) = 6.25 \times 10^{-23} < 10^{-20}.$$

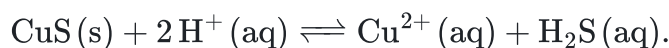
Incluso después de que se haya disuelto todo el sólido, la disolución sigue estando insaturada con respecto al Tl_2S . **Por tanto, la disolución completa está favorecida termodinámicamente.**

Dentro del modelo establecido, un ácido fuerte monoprótico no coordinante aporta los iones hidrógeno necesarios, mientras que su anión no interviene en este equilibrio. Por tanto, la conclusión no depende de la identidad de dicho anión.

1.2 — Disolución del sulfuro de cobre(II)

En ácido clorhídrico

La reacción correspondiente promovida por el ácido es



Su constante de equilibrio es

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-35}}{10^{-20}} = 10^{-15}.$$

Sea s la solubilidad molar en ácido clorhídrico inicialmente 1 M. Casi todo el sulfuro disuelto está presente como sulfuro de hidrógeno, de modo que

$$[\text{Cu}^{2+}] \simeq [\text{H}_2\text{S}] \simeq s, \quad [\text{H}^+] \simeq 1.$$

Por ello,

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \simeq s^2,$$

lo que da

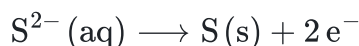
$$s \simeq \sqrt{10^{-15}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

El consumo de protones a esta concentración es despreciable, lo que confirma la aproximación. La concentración de sulfuro de hidrógeno también está muy por debajo de la solubilidad indicada.

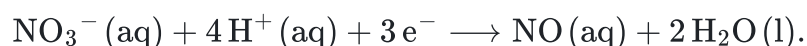
Así, solo se disuelven unos $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$ en 1.00 dm^3 . Dada la ausencia estipulada de complejos estables de cobre con cloruro, la formación de complejos no proporciona ninguna fuerza impulsora adicional. **Los 0.1 mol indicados no se disuelven en este volumen de ácido clorhídrico.**

En ácido nítrico

El nitrato proporciona una vía adicional de disolución al oxidar el sulfuro a azufre elemental. Las semirreacciones pertinentes son



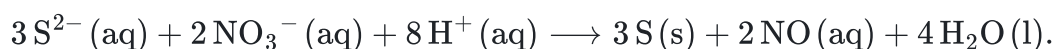
y



El potencial estándar de la celda es

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.96 - (-0.48) = 1.44 \text{ V}.$$

Al ajustar la transferencia de electrones se obtiene



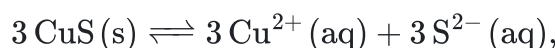
Se transfieren seis electrones, de modo que

$$\ln K_{\text{redox}} = \frac{6FE_{\text{cell}}^0}{RT},$$

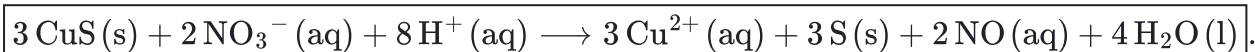
o bien

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{6(96487)(1.44)}{(8.314)(298) \ln 10} = 146.13.$$

Esta oxidación también debe superar la baja solubilidad del sólido. Al sumar tres reacciones de disolución,



se obtiene la reacción global



Las constantes de equilibrio se multiplican cuando se suman las reacciones:

$$K_{\text{overall}} = K_{\text{sp}}(\text{CuS})^3 K_{\text{redox}} = (10^{-35})^3 10^{146.13}.$$

Por tanto,

$$K_{\text{overall}} \simeq 1.4 \times 10^{41}.$$

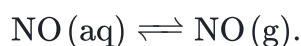
Para comprobar explícitamente la disolución completa, 0.1 mol de CuS consume

$$n(\text{H}^+) = \frac{8}{3}(0.1) = 0.267 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_3^-) = \frac{2}{3}(0.1) = 0.0667 \text{ mol}.$$

En el volumen elegido de 1.00 dm^3 , las concentraciones finales serían, por consiguiente,

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.100, \quad [\text{H}^+] = 0.733, \quad [\text{NO}_3^-] = 0.933 \text{ mol dm}^{-3}.$$

La reacción genera 0.0667 mol de monóxido de nitrógeno. En las condiciones de solubilidad del gas indicadas, solo 0.0253 mol pueden permanecer disueltos en este volumen; el exceso de gas puede escapar:



Utilizando la concentración disuelta indicada como límite superior,

$$Q_{\text{overall}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8} \leq \frac{(0.100)^3 (0.0253)^2}{(0.933)^2 (0.733)^8} \simeq 8.8 \times 10^{-6}.$$

Puesto que

$$Q_{\text{overall}} \ll K_{\text{overall}},$$

los 0.1 mol de sulfuro de cobre(II) se disuelven en su totalidad en el ácido nítrico, y queda una cantidad abundante de ácido.

Nombres de las especies y SMILES

Fórmula	Nombre	SMILES
Tl ₂ S	Sulfuro de talio(I)	[Tl+].[Tl+].[S-2]
CuS	Sulfuro de cobre(II)	[Cu+2].[S-2]
Tl ⁺	Ion talio(I)	[Tl+]
Cu ²⁺	Ion cobre(II)	[Cu+2]
H ⁺	Ion hidrógeno, protón	[H+]
S ²⁻	Ion sulfuro	[S-2]

Fórmula	Nombre	SMILES
HS ⁻	Ion hidrogenosulfuro	[SH-]
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno	S
HNO ₃	Ácido nítrico	O=[N+]([O-])O
HCl	Cloruro de hidrógeno; ácido clorhídrico en agua	Cl
NO ₃ ⁻	Ion nitrato	[O-][N+](=O)[O-]
Cl ⁻	Ion cloruro	[Cl-]
NO	Monóxido de nitrógeno, óxido nítrico	[N]=O
H ₂ O	Agua	O
S ₈	Ciclooctaazufre, la forma molecular del azufre sólido ordinario	S1SSSSSSS1

Los SMILES de los sulfuros sólidos representan las composiciones iónicas formales utilizadas en el modelo de equilibrio; no describen los enlaces ni la geometría del cristal. Los SMILES de los ácidos muestran moléculas neutras, mientras que los ácidos fuertes están disociados en los cálculos. La hidratación de los protones es implícita. En las ecuaciones de reacción, el azufre elemental se escribe como S(s) por átomo de azufre; el SMILES de S₈ especifica la conectividad del anillo sin especificar su conformación de corona.

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 2: Estructura de un polímero hidrocarbonado y de sus productos de degradación

Un polímero **X** contiene un 88.25 % de C y un 11.75 % de H. En disoluciones diluidas reacciona con bromo y ozono. La degradación térmica de **X** produce un líquido volátil **Y** con un rendimiento del 58 %. **Y** comienza a hervir a 34 °C y contiene un 88.25 % de C y un 11.72 % de H. Se forman algunos productos de mayor punto de ebullición tanto por el craqueo de **X** como por la ciclación de **Y** de tipo Diels-Alder. El vapor de **Y** tenía una densidad 34 veces mayor que la del hidrógeno.

La bromación de **Y** da lugar a un compuesto que contiene un 82.5 % de bromo en masa. La ozonólisis de **Y**, seguida de una reducción suave, dio **A** y **B** en una proporción molar **A : B = 2 : 1**. Solo el compuesto **B** dio un resultado positivo en la reacción del yodoformo.

2.1 Determine la fórmula molecular y la masa molar de **Y**.

2.2 Muestre las estructuras de los compuestos **Y**, **A** y **B**.

2.3 Escriba una ecuación para la reacción de **Y** con bromo.

En la hidrogenación catalítica de 13.6 g de **X**, se absorbieron 0.2 moles de hidrógeno. La ozonólisis de **X**, seguida de una reducción suave, produjo el compuesto **Z** (60.0 % de C, 8.0 % de H).

2.4 Indique la fórmula molecular de **Z** y el grado de insaturación de **X**.

El compuesto **Z** dio una reacción positiva con la disolución de Fehling. La oxidación suave de **Z** dio un ácido **C**. Una disolución del ácido **C** se valoró con una disolución acuosa de KOH (con fenolftaleína como indicador). Fueron necesarios 0.001 mol de KOH para neutralizar 0.116 g de **C**.

En la reacción del yodoformo, una muestra de 2.90 g de **C** produjo 9.85 g de yodoformo. Además, el filtrado alcalino produjo el compuesto **D** al acidificarse.

2.5 ¿Cuál es la masa molar de **C** y qué grupos funcionales están presentes en **Z**?

Al calentarse, **D** pierde agua para formar **E**. Tanto **D** como **E** reaccionan con un exceso de etanol acidificado para dar **F** ($C_8H_{14}O_4$).

2.6 Dibuje las estructuras de **C**, **D**, **E**, **F** y **Z**.

2.7 **X** existe en formas isoméricas que son estereorregulares. Muestre la estructura (que contenga al menos 3 unidades monoméricas) de dos posibles estereoisómeros de **X**.

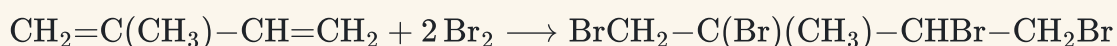
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• **2.1 Y:** C_5H_8 , con $M = 68 \text{ g mol}^{-1}$.

• **2.2 Y** es **isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno)**, $C=C(C)C=C$. **A** es **metanal (formaldehído)**, $C=O$. **B** es **2-oxopropanal (metilglioxal)**, $CC(=O)C=O$.

• **2.3**



El producto es **1,2,3,4-tetrabromo-2-metilbutano**, $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$; los datos no especifican su estereoquímica.

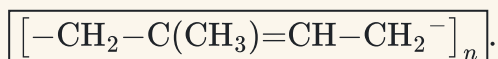
• **2.4 Z:** $C_5H_8O_2$. **X** contiene un enlace $C=C$ por unidad C_5H_8 repetitiva.

• **2.5** $M(C) = 116 \text{ g mol}^{-1}$. **Z** contiene un grupo aldehído y un grupo metil cetona.

• **2.6**

Compuesto	Nombre	SMILES
C	Ácido 4-oxopentanoico, o ácido levulínico	<chem>CC(=O)CCC(=O)O</chem>
D	Ácido butanodioico, o ácido succínico	<chem>O=C(O)CCC(=O)O</chem>
E	Anhídrido succínico	<chem>O=C1CCC(=O)O1</chem>
F	Butanodioato de dietilo, o succinato de dietilo	<chem>CCOC(=O)CCC(=O)OCC</chem>
Z	4-Oxopentanal	<chem>CC(=O)CCC=O</chem>

• **2.7 X** es **1,4-poliisopreno**, con la unidad repetitiva



Los fragmentos de tres unidades repetitivas de las dos formas estereorregulares son:

cis-1,4-Poliisopreno: $*C/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash C*$

trans-1,4-Poliisopreno: $*C/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C(C)=C/C*$

Aquí * indica la continuación de la cadena polimérica. Los sustituyentes de la cadena principal se encuentran al mismo lado de cada doble enlace en la forma cis y en lados opuestos en la forma trans.

Solución

En los cálculos se utilizan las masas atómicas redondeadas convencionales 12, 1, 16, 80, 127 para el carbono, el hidrógeno, el oxígeno, el bromo y el yodo, respectivamente.

2.1 — Fórmula molecular y masa molar de Y

A igual temperatura y presión, las densidades de los gases son proporcionales a sus masas molares. La referencia es el hidrógeno molecular, H_2 , $[H][H]$, por lo que

$$M(Y) = 34M(H_2) = 34(2) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

El análisis elemental da

$$n(C) : n(H) = \frac{88.25}{12} : \frac{11.72}{1} = 7.354 : 11.72 \simeq 5 : 8.$$

Por tanto, la fórmula empírica es C_5H_8 , cuya masa fórmula es

$$5(12) + 8(1) = 68.$$

En consecuencia, esta es también la fórmula molecular:

$$Y = C_5H_8, \quad M(Y) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

Los porcentajes indicados suman 99.97%; esta pequeña discrepancia no cambia la fórmula.

2.2 — Identificación de Y, A y B

El grado de insaturación de Y es

$$DBE = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

Sea x el número de moles de bromo que se adicionan por mol de Y. La fracción másica de bromo del producto de adición da

$$\frac{160x}{68 + 160x} = 0.825,$$

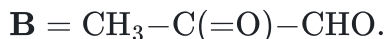
de donde $x \simeq 2$. Junto con el comportamiento en la reacción de Diels–Alder y la ozonólisis, esto identifica a Y como un dieno.

La ozonólisis produce dos moléculas de A y una de B, que contienen cinco átomos de carbono en total. Como un compuesto carbonílico que da positivo en la reacción del yodoformo necesita al menos dos átomos de carbono, A debe contener un carbono y B, tres carbonos.

Por tanto, el producto carbonílico de un carbono es **metanal**, $C=O$:



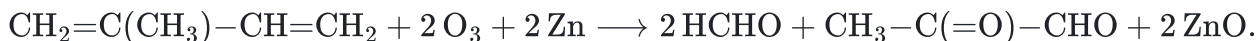
La ruptura de dos dobles enlaces produce cuatro átomos de oxígeno carbonílico en total. Una vez descontadas las dos moléculas de metanal, el producto restante tiene la fórmula $C_3H_4O_2$. Su reacción positiva del yodoformo identifica un grupo metil cetona. En consecuencia, **B** es **2-oxopropanal**, $CC(=O)C=O$:



Al volver a unir cada uno de sus carbonos carbonílicos a un grupo metileno terminal, se reconstruye el **isopreno**, $C=C(C)C=C$:



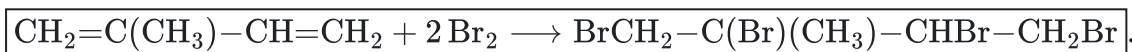
Una ecuación global ajustada de la ozonólisis, eligiendo zinc como reductor suave, es



Esto da precisamente la proporción observada **A** : **B** = 2 : 1.

2.3 — Bromación de Y

El bromo en exceso, Br_2 , se adiciona a ambos dobles enlaces:



El producto es **1,2,3,4-tetrabromo-2-metilbutano**, $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$, de fórmula $C_5H_8Br_4$. Su contenido de bromo es

$$w(Br) = \frac{4(80)}{68 + 4(80)} \times 100\% = 82.47\% \simeq 82.5\%.$$

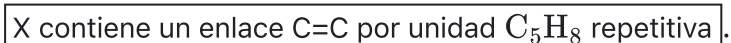
Por tanto, el producto descrito corresponde a la adición completa de dos equivalentes de bromo.

2.4 — Fórmula de Z e insaturación de X

La composición de **X** corresponde a unidades repetitivas de C_5H_8 , cada una con una masa molar de 68 g mol^{-1} . Así, 13.6 g contienen

$$n(\text{unidades repetitivas}) = \frac{13.6 \text{ g}}{68 \text{ g mol}^{-1}} = 0.200 \text{ mol}.$$

Esta cantidad absorbe 0.2 mol de hidrógeno. Como cada doble enlace carbono-carbono consume una molécula de hidrógeno,



Para **Z**, el porcentaje de oxígeno es

$$100.0 - 60.0 - 8.0 = 32.0\%.$$

Su proporción atómica es

$$\frac{60.0}{12} : \frac{8.0}{1} : \frac{32.0}{16} = 5 : 8 : 2,$$

lo que da la fórmula empírica $C_5H_8O_2$.

La ruptura de dobles enlaces sucesivos de la cadena principal produce fragmentos con dos extremos carbonílicos. Hay un doble enlace de este tipo por cada intervalo repetitivo de cinco carbonos, por lo que el fragmento contiene una unidad de fórmula empírica:



Estos cálculos del polímero desprecian los grupos terminales. La insaturación medida es una magnitud por unidad repetitiva; para determinar el DBE total de la cadena completa se necesitan la longitud de la cadena y las estructuras de los grupos terminales.

2.5 — Masa molar de C y grupos funcionales de Z

La ozonólisis reductora da grupos carbonilo. La reacción positiva de Fehling muestra que al menos uno de los dos grupos carbonilo de **Z** es un aldehído.

Sea q el número de grupos aldehído oxidados a grupos carboxilo. Cada oxidación añade un átomo de oxígeno sin cambiar el número de átomos de carbono ni de hidrógeno, por lo que

$$M(\mathbf{C}) = 100 + 16q.$$

La valoración da la masa equivalente del ácido:

$$\frac{M(\mathbf{C})}{q} = \frac{0.116 \text{ g}}{0.001 \text{ mol}} = 116 \text{ g mol}^{-1}$$

por mol de grupos carboxilo neutralizados. Por tanto,

$$100 + 16q = 116q, \quad q = 1.$$

En consecuencia, **Z** contiene un grupo aldehído y un grupo cetona, y

$$\boxed{M(\mathbf{C}) = 116 \text{ g mol}^{-1}}, \quad \mathbf{C} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3.$$

El yodoformo, o **triyodometano**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$, tiene una masa molar de

$$M(\text{CHI}_3) = 12 + 1 + 3(127) = 394 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las cantidades experimentales son

$$n(\mathbf{C}) = \frac{2.90}{116} = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{CHI}_3) = \frac{9.85}{394} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Así, cada molécula de **C** produce una molécula de yodoformo, lo que demuestra la presencia de un grupo metil cetona. La oxidación suave conserva este grupo cetona, por lo que **Z** contiene

$$\boxed{\text{un } -\text{CHO y un } -\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \text{ como grupos}}.$$

2.6 — Estructuras de C, D, E, F y Z

La reacción del haloformo convierte el grupo metil cetona de **C** en un grupo carboxilo y elimina su carbono metílico como yodoformo. Por tanto, tras la acidificación, **D** es un ácido dicarboxílico de cuatro carbonos.

La formación del éster dietílico **F**, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, es coherente con



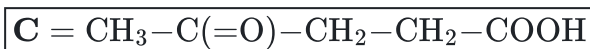
porque la sustitución de los dos hidrógenos ácidos por grupos etilo añade C_4H_8 en total.

La pérdida de agua al calentar identifica a **D** como **ácido succínico**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$:

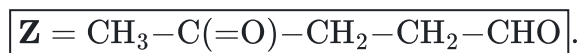


Sus dos grupos carboxilo forman un anhídrido cíclico estable de cinco miembros. En cambio, el otro diácido de cuatro carbonos, el **ácido metilmalónico**, $\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, se descarboxila característicamente al calentarse.

Razonando en sentido inverso a partir del ácido succínico se obtiene:

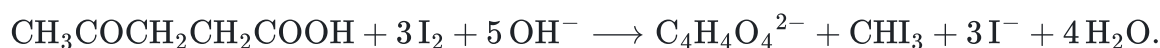


y



Así, **C** es **ácido levulínico**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, y **Z** es **4-oxopentanal**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$.

La reacción ajustada del haloformo en disolución alcalina es



El producto $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ es el **ion succinato**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}-]$. La acidificación da **D**:

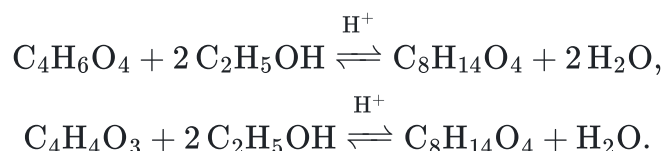


El calentamiento da **anhídrido succínico E**, $\text{O}=\text{C1CCC}(=\text{O})\text{O1}$:

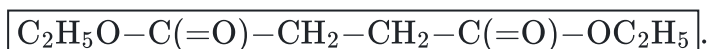


Para dibujar **E**, trace un anillo de cinco miembros que contenga, consecutivamente, un átomo de oxígeno, un carbono carbonílico, dos carbonos metilénicos y un segundo carbono carbonílico, cerrando el anillo de nuevo en el oxígeno.

Tanto **D** como **E** dan **succinato de dietilo F**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{OCC}$, con un exceso de **etanol** acidificado, CCO :



La estructura de **F** es

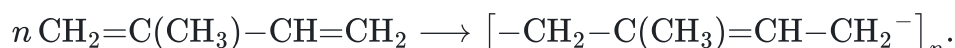


2.7 — Dos estructuras estereorregulares de X

El producto de la ozonólisis



muestra que los dobles enlaces sucesivos de **X** están separados por dos grupos metileno. Uno de los carbonos del alqueno lleva un hidrógeno y el otro, un metilo. Por tanto, al volver a unir los extremos carbonílicos sucesivos se obtiene **1,4-poliisopreno**:



Sus dos formas estereorregulares son:

- **cis-1,4-Poliisopreno**, el polímero principal del caucho natural:



En cada doble enlace, dibuje los dos sustituyentes metileno de la cadena principal en el **mismo lado**. Estos dobles enlaces tienen configuración *Z* en la cadena polimérica que continúa.

- **trans-1,4-Poliisopreno**, el polímero principal de la gutapercha:



En cada doble enlace, dibuje los dos sustituyentes metileno de la cadena principal en **lados opuestos**. Estos dobles enlaces tienen configuración *E*.

Cada SMILES contiene tres unidades repetitivas completas de cinco carbonos. Los asteriscos indican la continuación de la cadena; los SMILES especifican la configuración de los dobles enlaces, sin imponer una conformación tridimensional concreta de la cadena.

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: Electrodos de plata/cloruro de plata y de calomelanos

Los electrodos de tipo II, constituidos por un metal recubierto de una sal poco soluble de dicho metal, se sumergen en una disolución de una sal soluble que contiene un anión de la sal poco soluble. El electrodo de plata/cloruro de plata ($\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$) y el electrodo de calomelanos ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) son ejemplos de estos electrodos. La fuerza electromotriz estándar de una pila formada por estos electrodos $(-)\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^- \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(+)$ es $E^0 = 0.0455 \text{ V}$ a $T = 298 \text{ K}$. El coeficiente de temperatura de esta pila es $dE^0/dT = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$.

3.1 Escriba las ecuaciones de las reacciones que tienen lugar en ambos electrodos de la pila y la reacción global de la pila.

3.2 Calcule la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG^0) del proceso que tiene lugar en la pila a 298 K . ¿Qué implica su signo?

3.3 Calcule la variación de entalpía del proceso que tiene lugar a 298 K .

$$\Delta S = n F \Delta E / \Delta T.$$

3.4 Sabiendo que el potencial estándar del electrodo de Ag/Ag^+ es $E^0 = 0.799 \text{ V}$ y que el producto de solubilidad del AgCl es $K_{sp} = 1.73 \times 10^{-10}$, calcule el valor del potencial estándar del electrodo de plata/cloruro de plata. Deduzca una expresión que muestre la relación entre $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ y $E^0(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$.

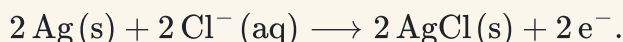
3.5 Calcule el producto de solubilidad del Hg_2Cl_2 sabiendo que el potencial estándar del electrodo de calomelanos es $E^0 = 0.798 \text{ V}$.

$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

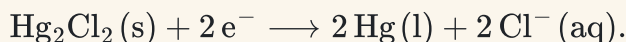
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

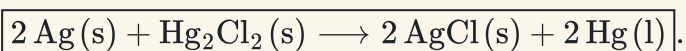
- **3.1** Electrodo negativo, oxidación:



Electrodo positivo, reducción:



Reacción global:



- **3.2** $\Delta G^{\circ} = -8.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. La reacción directa es termodinámicamente espontánea en condiciones estándar a 298 K.

- **3.3** $\Delta H^{\circ} = +10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. La reacción es endotérmica.

- **3.4**

$$E_{\text{AgCl}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}) = 0.222 \text{ V}.$$

- **3.5** El potencial impreso es incompatible con los datos anteriores. Si 0.798 V representa $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ}$, el resultado es

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.12 \times 10^{-18}.$$

Solución

Todos los potenciales de electrodo que se indican a continuación utilizan la convención de reducción. Las variaciones termodinámicas se expresan por mol de la reacción global escrita en **3.1**. Los productos de solubilidad se expresan mediante actividades adimensionales.

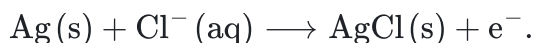
Las especies y sus representaciones SMILES son:

Especie	SMILES
Plata, Ag	[Ag]
Mercurio, Hg	[Hg]
Ion cloruro, Cl ⁻	[Cl-]
Ion plata(I), Ag ⁺	[Ag+]
Ion dimérico de mercurio(I), Hg ₂ ²⁺	[Hg+][Hg+]
Cloruro de plata(I), AgCl	[Ag+]·[Cl-]
Cloruro de mercurio(I) (calomelanos), Hg ₂ Cl ₂	Cl[Hg][Hg]Cl

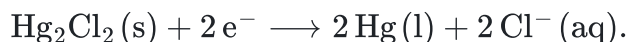
Estas representaciones SMILES describen átomos, iones o la conectividad de una unidad fórmula, no estructuras metálicas o cristalinas macroscópicas. La representación de los calomelanos no codifica la geometría lineal de su unidad Cl–Hg–Hg–Cl.

3.1 Reacciones de los electrodos y reacción global

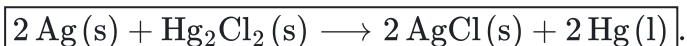
El electrodo negativo de esta pila galvánica es el ánodo, donde tiene lugar la oxidación. La plata pasa del estado de oxidación 0 al +1, formando cloruro de plata(I) insoluble:



En el electrodo positivo, el cátodo, el mercurio(I) de los calomelanos se reduce a mercurio elemental. Cada unidad fórmula contiene dos átomos de mercurio, cada uno de los cuales requiere un electrón:



Al multiplicar la semirreacción de la plata por dos y sumar, se cancelan tanto los electrones como los iones cloruro:



Por tanto, el número de electrones transferidos en esta reacción es $n = 2$.

3.2 Variación de la energía libre de Gibbs

Para una pila electroquímica reversible,

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -2(96487 \text{ C mol}^{-1})(0.0455 \text{ V}) \\ &= -8780.317 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-8.78 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

El signo negativo significa que la reacción, tal como está escrita, transcurre espontáneamente en sentido termodinámico en condiciones estándar a 298 K, y puede suministrar trabajo eléctrico.

3.3 Variación de entalpía

Utilizando el coeficiente de temperatura dado,

$$\Delta S^{\circ} = nF \frac{dE_{\text{cell}}^{\circ}}{dT}.$$

Así,

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= 2(96487)(3.38 \times 10^{-4}) \\ &= 65.2252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

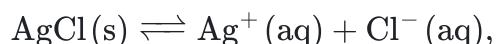
Como $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$,

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \\ &= -8780.317 + (298)(65.2252) \\ &= 10656.8 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+10.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

La reacción es endotérmica. Su variación positiva de entropía hace que $T\Delta S^{\circ}$ sea lo suficientemente grande para que ΔG° sea negativa.

3.4 Potencial estándar del electrodo de plata/cloruro de plata

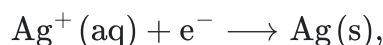
El equilibrio de disolución es



con

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Para la reducción



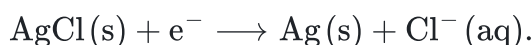
la ecuación de Nernst es

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Al sustituir $a_{\text{Ag}^+} = K_{sp}/a_{\text{Cl}^-}$, se obtiene

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

La reducción del electrodo de plata/cloruro de plata es



Su potencial estándar se obtiene cuando $a_{\text{Cl}^-} = 1$. Por tanto, con la notación del enunciado,

$$E^0(\text{Ag, AgCl/Cl}^-) = E^0(\text{Ag/Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}).$$

Numéricamente,

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}}^\circ &= 0.799 + \frac{(8.314)(298)}{96487} \ln(1.73 \times 10^{-10}) \\ &= 0.2218218 \text{ V} \\ &= \boxed{0.222 \text{ V}}. \end{aligned}$$

3.5 Producto de solubilidad de los calomelanos

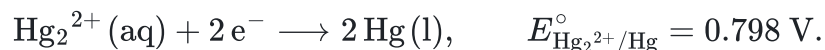
En primer lugar, la fuerza electromotriz dada de la pila determina el potencial del electrodo de calomelanos:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{AgCl}}^\circ.$$

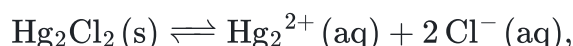
Por tanto,

$$E_{\text{calomel}}^\circ = 0.0455 + 0.2218218 = 0.2673218 \text{ V}.$$

Esto contradice el valor de 0.798 V que se denomina explícitamente potencial del electrodo de calomelanos en el apartado **3.5**. Es posible realizar un cálculo coherente si ese valor se refiere, en cambio, a



Según esta interpretación, los calomelanos se disuelven de acuerdo con



de modo que

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Al sumar esta reacción de disolución a la reducción del mercurio(I), se obtiene la reacción del electrodo de calomelanos. Por tanto, las energías de Gibbs estándar correspondientes satisfacen

$$-2FE_{\text{calomel}}^{\circ} = -RT \ln K_{sp} - 2FE_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ}$$

Reordenando,

$$K_{sp} = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_{\text{calomel}}^{\circ} - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ}) \right]$$

Utilizando el potencial intermedio sin redondear,

$$K_{sp} = \exp \left[\frac{2(96487)}{(8.314)(298)} (0.2673218 - 0.798) \right]$$

$$= \boxed{1.12 \times 10^{-18}}$$

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 4: Niveles de energía del átomo de hidrógeno, serie de Lyman y efecto fotoeléctrico

La energía de los estados estables del átomo de hidrógeno viene dada por:

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} / n^2 \text{ [J]}$$

donde n representa el número cuántico principal.

4.1 Calcule las diferencias de energía entre $n = 2$ (primer estado excitado) y $n = 1$ (estado fundamental) y entre $n = 7$ y $n = 1$.

4.2 ¿En qué región del espectro se encuentra la serie de Lyman?

4.3 ¿Puede un solo fotón, emitido en la primera y/o en la sexta línea de la serie de Lyman, ionizar:

a) otro átomo de hidrógeno en su estado fundamental?

b) un átomo de cobre en el cristal de Cu?

El trabajo de extracción de electrones del Cu es $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$.

4.4 Calcule la longitud de onda de de Broglie de los electrones emitidos por un cristal de cobre cuando se irradia con fotones de la primera línea y de la sexta línea de la serie de Lyman.

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}; \quad m_e = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}; \quad c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1** $E_2 - E_1 = \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}}$; $E_7 - E_1 = \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}$.
- **4.2** El **ultravioleta**, concretamente el ultravioleta de vacío: aproximadamente 91.1–121 nm, siendo 91.1 nm el límite de la serie.
- **4.3(a)** **Ninguno** de los dos fotones puede ionizar un átomo de hidrógeno en su estado fundamental.

- **4.3(b) Ambos** fotones pueden arrancar un electrón del cristal de cobre.
- **4.4** Primera línea: $\lambda_e = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ nm}$. Sexta línea: $\lambda_e = 4.16 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.416 \text{ nm}$. Estos valores corresponden a los fotoelectrones de máxima energía.

Solución

4.1 — Diferencias de energía

Para un nivel excitado n , su energía por encima del estado fundamental es

$$\Delta E_{n,1} = E_n - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \text{ J}.$$

Por tanto,

$$\Delta E_{2,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

y

$$\Delta E_{7,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{49}\right) = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Estas diferencias de energía positivas son iguales a las energías de los fotones emitidos en las transiciones a niveles inferiores. Las variaciones de energía del átomo durante la emisión tienen el signo opuesto.

4.2 — Región espectral de la serie de Lyman

La serie de Lyman está formada por transiciones desde $n = 2, 3, \dots$ hasta $n = 1$. Su primera línea es, por tanto, $2 \rightarrow 1$, y su sexta línea es $7 \rightarrow 1$.

Usando $E_\gamma = hc/\lambda_\gamma$, la longitud de onda más larga es la de la primera línea:

$$\lambda_{\gamma,1} = \frac{(6.6256 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{1.635 \times 10^{-18}} = 1.21486 \dots \times 10^{-7} \text{ m} \approx 121 \text{ nm}.$$

Cuando $n \rightarrow \infty$, la energía del fotón se aproxima a $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$, lo que da el límite de longitud de onda corta:

$$\lambda_{\text{limit}} = \frac{hc}{2.18 \times 10^{-18}} = 9.11148 \dots \times 10^{-8} \text{ m} \approx 91.1 \text{ nm}.$$

Por tanto, toda la serie se encuentra en el **ultravioleta**, concretamente en la región del ultravioleta de vacío.

4.3 — ¿Pueden los fotones provocar ionización?

(a) Hidrógeno en el estado fundamental

La ionización requiere elevar el electrón desde $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ hasta el continuo de energía cero. Por tanto, la energía necesaria es

$$E_{\text{ion}} = 0 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Las energías de ambos fotones son menores:

$$E_{\gamma,1} = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}},$$

$$E_{\gamma,6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}.$$

En consecuencia, **ninguno de los dos fotones puede ionizar un átomo de hidrógeno en su estado fundamental**. Pueden excitarlo hasta el nivel ligado correspondiente.

(b) Cristal de cobre

Para la emisión de electrones del cristal de cobre, el umbral pertinente es el trabajo de extracción:

$$\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Como

$$E_{\gamma,1} > \Phi_{\text{Cu}} \quad \text{y} \quad E_{\gamma,6} > \Phi_{\text{Cu}},$$

ambos fotones pueden arrancar un electrón mediante el efecto fotoeléctrico. El trabajo de extracción proporcionado describe la extracción de electrones del sólido.

4.4 — Longitudes de onda de de Broglie de los electrones emitidos

La ecuación fotoeléctrica da la energía cinética máxima:

$$K_{\text{max}} = E_{\gamma} - \Phi_{\text{Cu}}.$$

Para un electrón no relativista,

$$K = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e K}}.$$

Para la irradiación con la **primera línea de Lyman**,

$$K_{\text{max},1} = 1.635 \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 8.91 \times 10^{-19} \text{ J},$$

por lo que

$$\lambda_{e,1} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(8.91 \times 10^{-19})}} = \boxed{5.20 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

Para la irradiación con la **sexta línea de Lyman**, conservando los valores intermedios sin redondear,

$$K_{\text{max},6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 1.391510 \dots \times 10^{-18} \text{ J},$$

y

$$\lambda_{e,6} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(1.391510 \dots \times 10^{-18})}} = \boxed{4.16 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

Estas son las longitudes de onda mínimas de de Broglie, correspondientes a las energías cinéticas máximas. Los fotoelectrones emitidos con menor energía cinética tienen longitudes de onda más largas.

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

Problema 5: Derivados halogenados de los hidrocarburos

Tras hacer pasar 0.25 mol del hidrocarburo **A** sobre piedra pómez calentada (950 K) en un tubo de hierro, se obtuvieron el compuesto **B** con un rendimiento del 80 % (es decir, 15.4 g) y 2.4 dm³ de hidrógeno (295 K, 102 kPa).

B y el hidrógeno son los únicos productos. A partir de **B**, por reacción con un halógeno en presencia de un ácido de Lewis, se obtiene una mezcla de los derivados halogenados **C**, **D**, **E**, **F** y **G**. Cada uno de los compuestos **C** a **G** contiene un átomo de halógeno más que el compuesto anterior. Para los compuestos **C** a **F** solo se forma uno de los isómeros posibles. En el compuesto **G** no existe tal preferencia y sus tres isómeros **G**₁, **G**₂ y **G**₃ se encuentran en la mezcla. Los compuestos **C** a **F** se racemizan fácilmente, de modo que no se observa isomería óptica. Sin embargo, la racemización es difícil para **G**₁, **G**₂ y, especialmente, para **G**₃. En el espectro de masas de **E** solo se observaron tres picos isotópicos. Sus intensidades relativas son 1: 1: 0.3.

Información:

- $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ en el compuesto **B**.
- El efecto del primer halógeno en el anillo: $k_{\text{para}} > k_{\text{ortho}}$.
- Los compuestos **D** y **F**, en una de sus conformaciones, tienen un centro de simetría.
- Las contribuciones de los isótopos de carbono e hidrógeno al espectro de masas de **E** son despreciables.
- Abundancia natural de los isótopos de los halógenos:

$$^{19}\text{F} = 100 \%;$$

$$^{35}\text{Cl} = 75.53 \%; \ ^{37}\text{Cl} = 24.47 \%;$$

$$^{79}\text{Br} = 50.54 \%; \ ^{81}\text{Br} = 49.46 \%;$$

$$^{127}\text{I} = 100 \%.$$

5.1 Indique las estructuras de **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**₁, **G**₂ y **G**₃.

5.2 Explique su elección del halógeno.

5.3 Dibuje y rotule las fórmulas estereoquímicas de los isómeros rotacionales de **D** para $\Phi = 0, \pi/2, \pi$, y $3\pi/2$, donde Φ denota el ángulo diedro o de torsión en radianes y $\vartheta = 0$ describe la configuración de energía máxima.

5.4 Dibuje los perfiles de los cambios de energía en función del ángulo de rotación alrededor del enlace C—C para los compuestos **C** y **D**.

5.5 Ordene **G**₁, **G**₂, **G**₃ según su dificultad creciente de racemización. Explique su respuesta.

5.6 Dibuje las fórmulas estereoquímicas de los enantiómeros de **G**₃.

5.7 Proponga una reacción química o un método biológico mediante el cual puedan destruirse compuestos como estos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1** Las estructuras se indican a continuación. Numere los dos anillos del bifenilo a partir de los átomos que forman el enlace de unión, 1 y 1'. Defina **G₁**, **G₂**, **G₃** añadiendo el quinto cloro a **F** en las posiciones 3, 4, 6, respectivamente.

Compuesto	Nombre	SMILES
A	Benceno	<chem>c1ccccc1</chem>
B	Bifenilo	<chem>c1(-c2ccccc2)ccccc1</chem>
C	2-Clorobifenilo	<chem>c1(-c2ccccc2)c(Cl)cccc1</chem>
D	2,2'-Diclorobifenilo	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)cccc1</chem>
E	2,2',5-Triclorobifenilo	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
F	2,2',5,5'-Tetraclorobifenilo	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
G₁	2,2',3,5,5'-Pentaclorobifenilo	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)c(Cl)cc(Cl)c1</chem>
G₂	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenilo	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1</chem>
G₃	2,2',5,5',6-Pentaclorobifenilo, equivalentemente 2,2',3,5',6- pentaclorobifenilo	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl</chem>

- **5.2** El halógeno es el **cloro**. Tres átomos de cloro dan la relación de intensidades de los picos isotópicos

$$1 : 0.972 : 0.315 : 0.0340.$$

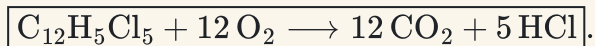
Los tres primeros picos coinciden con la relación indicada, 1 : 1 : 0.3; se predice un cuarto pico débil.

- **5.3** Para **D**: 0, coplanar con los dos cloros en orto en el mismo lado, energía máxima; $\pi/2$, un enantiómero con los anillos girados entre sí; π , coplanar con los cloros en lados opuestos y con un centro de inversión; $3\pi/2$, el enantiómero con los anillos girados entre sí que es la imagen especular del anterior.
- **5.4** **C** tiene barreras coplanares equivalentes en 0, π , 2π . **D** tiene barreras más altas en 0, 2π y una barrera coplanar más baja en π . Ambos presentan regiones intermedias de menor energía con anillos no coplanares.
- **5.5** Con las designaciones definidas anteriormente, la dificultad creciente de racemización es

$$\boxed{G_2 < G_1 < G_3}.$$

- **5.6** **G₃** tiene dos enantiómeros axiales. Si se mantiene fijo el anillo delantero, las orientaciones perpendiculares del anillo trasero a $+\pi/2$ y $-\pi/2$ dan un par explícito de imágenes especulares, descrito más adelante. Su SMILES ordinario de conectividad es el mismo que se indica para **G₃**.

- **5.7** La incineración completa y controlada destruye estos compuestos. Para un pentaclorobifenilo:



Solución

5.1 — Identificación de los hidrocarburos y de los patrones de sustitución

La cantidad de hidrógeno, hidrógeno gaseoso $[\text{H}][\text{H}]$, es

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(102 \text{ kPa})(2.4 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(295 \text{ K})} = 0.0998 \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

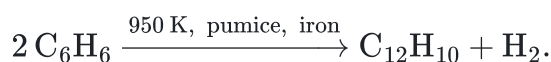
Con un rendimiento del 80 %, la cantidad de **A** transformada en los productos indicados es

$$n_{\text{converted}}(\text{A}) = 0.80(0.25 \text{ mol}) = 0.20 \text{ mol}.$$

El hidrógeno tiene una masa de aproximadamente 0.20 g. Como **B** y el hidrógeno son los únicos productos, el balance de masa da

$$M(\text{A}) = \frac{15.4 \text{ g} + 0.20 \text{ g}}{0.20 \text{ mol}} \approx 78 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto es compatible con el benceno, C_6H_6 . La sustitución aromática y la rotación alrededor de un enlace que une dos anillos permiten identificar **B** como bifenilo, formado por acoplamiento deshidrogenante:



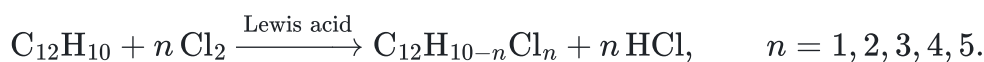
La cantidad y la masa de bifenilo previstas son

$$n(\text{B}) = \frac{0.80(0.25)}{2} = 0.10 \text{ mol},$$

$$m(\text{B}) = (0.10 \text{ mol})(154 \text{ g mol}^{-1}) = 15.4 \text{ g}.$$

Por tanto, tanto la masa de **B** como el volumen de hidrógeno concuerdan con la reacción propuesta.

Como se establece en **5.2**, el sustituyente es el cloro. El cloro, ClCl , experimenta sucesivas sustituciones electrófilas aromáticas en presencia de un ácido de Lewis, produciendo cloruro de hidrógeno, HCl . La ecuación global ajustada para cada grado de sustitución es



La secuencia de sustitución se deduce de la información sobre la orientación y la simetría:

1. **C:** En el bifenilo, la relación indicada $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ selecciona la posición 2. Por tanto, **C** es **2-clorobifenilo**.
2. **D:** Un centro de inversión en el punto medio del enlace entre los anillos debe intercambiar anillos sustituidos de forma idéntica. Por ello, el segundo cloro ocupa la posición orto equivalente del otro anillo, dando **2,2'-diclorobifenilo**. Su conformación coplanar con los cloros en lados opuestos tiene el centro de inversión requerido.

3. **E**: Cada anillo lleva ahora un cloro. El siguiente cloro entra en posición para respecto a un cloro ya presente: la posición 5, que es para respecto a la posición 2. Los dos anillos son equivalentes antes de esta sustitución, por lo que **E** es **2,2',5-triclorobifenilo**.
4. **F**: La condición del centro de inversión exige patrones de sustitución coincidentes en los dos anillos. Por ello, el cuarto cloro entra en la posición 5', dando **2,2',5,5'-tetraclorobifenilo**.
5. **G**: En **F**, las posiciones restantes de cualquiera de los anillos son 3, 4, 6. El intercambio de los anillos no genera isómeros constitucionales adicionales. Así pues, hay exactamente tres posibilidades:

$$\mathbf{G}_1 : \quad 2, 2', 3, 5, 5',$$

$$\mathbf{G}_2 : \quad 2, 2', 4, 5, 5',$$

$$\mathbf{G}_3 : \quad 2, 2', 5, 5', 6.$$

Estas son las estructuras y los SMILES que figuran en **Respuestas**.

5.2 — Identificación del halógeno a partir del patrón isotópico

E contiene tres átomos de halógeno. Tanto el flúor como el yodo tienen un único isótopo en los datos de abundancia proporcionados, por lo que ninguno puede producir el grupo de picos isotópicos observado debido al halógeno.

Para el cloro, tomemos

$$p = 0.7553, \quad q = 0.2447.$$

Las probabilidades de incorporar cero, uno, dos o tres átomos de ^{37}Cl son los términos de

$$(p + q)^3 = p^3 + 3p^2q + 3pq^2 + q^3.$$

En consecuencia,

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} : I_{M+6} = p^3 : 3p^2q : 3pq^2 : q^3.$$

Al normalizar respecto al primer pico se obtiene

$$1 : 3\frac{q}{p} : 3\left(\frac{q}{p}\right)^2 : \left(\frac{q}{p}\right)^3 = \boxed{1 : 0.9719 : 0.3149 : 0.03401}.$$

Para **E**, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$, estos corresponden a masas nominales del ion molecular de 256, 258, 260, 262.

Las tres primeras intensidades se redondean a la relación indicada, 1 : 1 : 0.3. La cuarta es mucho menor, aunque no es matemáticamente nula.

En cambio, tres átomos de bromo, utilizando las abundancias proporcionadas, darían aproximadamente

$$1 : 2.936 : 2.873 : 0.937,$$

lo cual no concuerda. Por tanto, **el cloro es la identificación que se pretende obtener**.

5.3 — Isómeros rotacionales de D

Utilice la siguiente convención precisa de observación a lo largo del eje:

- Mire a lo largo del enlace entre los anillos desde $C1$, sin prima, hacia $C1'$, con prima.
- Mantenga fijo el anillo delantero, con su cloro de $C2$ a las **12 en punto** y su hidrógeno de $C6$ a las **6 en punto**.
- Defina $\Phi = 0$ cuando el cloro de $C2'$ del anillo trasero también esté a las 12 en punto.

- Aumente Φ girando el anillo trasero en sentido horario en esta vista.

Los dibujos solicitados tienen entonces estas características:

Φ	Cloro de $C2'$ del anillo trasero	Hidrógeno de $C6'$ del anillo trasero	Conformación y designación estereoquímica
0	12 en punto	6 en punto	Coplanar; cloros en el mismo lado del eje; aquiral; máxima congestión estérica y energía máxima
$\pi/2$	3 en punto	9 en punto	Planos de los anillos perpendiculares; confórmero quiral I
π	6 en punto	12 en punto	Coplanar; cloros en lados opuestos; aquiral; centro de inversión en el punto medio del enlace entre los anillos
$3\pi/2$	9 en punto	3 en punto	Planos de los anillos perpendiculares; confórmero quiral II, imagen especular de I

En $\Phi = 0$, los átomos de cloro en orto se aproximan directamente entre sí. En $\Phi = \pi$, cada cloro en orto se encuentra, en cambio, con un hidrógeno en orto. Por ello, este último paso por una conformación coplanar tiene la barrera estérica más baja.

El SMILES de **D** especifica la conectividad; estas descripciones angulares especifican sus conformaciones.

5.4 — Perfiles de energía torsional de **C** y **D**

Represente la energía en el eje vertical y Φ , de 0 a 2π , en el horizontal, utilizando la convención de **5.3**.

Para **C**, el anillo no sustituido tiene posiciones orto equivalentes. Girarlo un ángulo π produce una disposición equivalente, de modo que

$$E_C(\Phi + \pi) = E_C(\Phi).$$

Las disposiciones coplanares en 0, π , 2π tienen interacciones estéricas idénticas y, por tanto, barreras de igual altura. Dibuje regiones no coplanares equivalentes de menor energía entre barreras coplanares sucesivas.

Para **D**, las dos disposiciones coplanares difieren:

- En 0 y 2π , un cloro en orto queda frente a otro cloro en orto: la barrera más alta.
- En π , los dos contactos próximos son contactos cloro–hidrógeno: la barrera más baja.
- Entre estas disposiciones coplanares se encuentran dos pozos de energía no coplanares relacionados por reflexión especular.

Por tanto, un esquema estérico cualitativo sigue este patrón:

Ángulo	0	Cerca de $\pi/2$	π	Cerca de $3\pi/2$	2π
C	Alta	Baja	Igualmente alta	Igualmente baja	Alta
D	Máxima	Baja	Máximo local más bajo	Igualmente baja	Máxima

Para **D**, la reflexión exige

$$E_D(\Phi) = E_D(2\pi - \Phi).$$

Estos perfiles son cualitativos. La conjugación favorece la coplanaridad, mientras que la repulsión estérica favorece la torsión, por lo que los ángulos exactos de los mínimos no tienen por qué ser precisamente $\pi/2$ y $3\pi/2$; la información proporcionada no determina valores numéricos de energía ni detalles finos de las curvas.

5.5 — Dificultad creciente de racemización

Para estos bifenilos con quiralidad axial, la interconversión de los enantiómeros requiere una rotación que pase por una disposición coplanar. Por ello, la comparación pertinente es la del coste estérico del paso coplanar más fácil.

- **G₂**, con el cloro adicional en 4, conserva solo dos cloros en orto respecto al enlace entre los anillos. El cloro añadido está relativamente alejado de ese enlace.
- **G₁**, con el cloro adicional en 3, también tiene dos cloros en orto, pero el cloro de 3 congestiona estéricamente al cloro adyacente de 2. Este **efecto de contrafuerte** aumenta el impedimento estérico a la rotación.
- **G₃**, con el cloro adicional en 6, tiene tres cloros en orto. Uno de los anillos lleva ahora cloro a ambos lados del enlace entre los anillos. Por tanto, cualquiera de los dos pasos coplanares enfrenta un cloro en orto de un anillo con un cloro en orto del otro.

En consecuencia, el orden estérico esperado es



5.6 — Enantiómeros de G₃

Mantenga la numeración común utilizada anteriormente: el anillo sin primas tiene cloros en 2, 5, 6, y el anillo con primas en 2', 5'.

Los dos enantiómeros axiales del **2,2',5,5',6-pentaclorobifenilo** —equivalentemente, **2,2',3,5',6-pentaclorobifenilo**— tienen el SMILES de conectividad

c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl.

El SMILES ordinario no distingue aquí las configuraciones axiales inmovilizadas. Las siguientes descripciones vistas a lo largo del eje especifican un par enantiomérico explícito.

Mire desde *C*1, sin prima, hacia *C*1', con prima. Fije el anillo delantero verticalmente, con *C*2 a las 12 en punto y *C*6 a las 6 en punto. Su cloro de *C*5 se encuentra en el lado de *C*6.

Característica	Enantiómero I	Enantiómero II
Anillo delantero	Fijo como se ha descrito	Orientación fija idéntica
<i>C</i> 2' del anillo trasero, que lleva cloro	3 en punto	9 en punto
<i>C</i> 6' del anillo trasero, que lleva hidrógeno	9 en punto	3 en punto
<i>C</i> 5' del anillo trasero, que lleva cloro	En el lado de <i>C</i> 6', a la izquierda	En el lado de <i>C</i> 6', a la derecha
Torsión entre los planos de los anillos	$+\pi/2$	$-\pi/2$

La reflexión en el plano del anillo delantero convierte I en II. Son imágenes especulares no superponibles: el par axial R_a/S_a .

Aunque ambas posiciones orto del anillo delantero llevan cloro, sus dos recorridos alrededor del anillo son diferentes: el recorrido por $C6$ encuentra cloro en $C5$, mientras que el recorrido por $C2$ encuentra hidrógeno en $C3$. El anillo con primas también tiene recorridos no equivalentes por $C2'$ y $C6'$. Por tanto, el patrón de sustitución permite la quiralidad axial.

5.7 — Destrucción

Un método químico adecuado es la **incineración controlada a alta temperatura en exceso de oxígeno**, con un tiempo de residencia suficiente para la oxidación completa y la captura del cloruro de hidrógeno producido.

Para cualquiera de los isómeros del pentaclorobifenilo:



El reactivo es uno de los pentaclorobifenilos enumerados anteriormente; las otras especies moleculares son oxígeno $\text{O}=\text{O}$, dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y cloruro de hidrógeno HCl .

La ecuación está ajustada para todos los átomos: doce carbonos forman doce moléculas de dióxido de carbono, mientras que los cinco hidrógenos y los cinco cloros forman cinco moléculas de cloruro de hidrógeno.

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

Problema 6: Producción de ácido sulfúrico y óleum

El ácido sulfúrico se produce mediante la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 , la absorción de SO_3 en ácido sulfúrico concentrado para formar óleum (que contiene un 20 % de SO_3 en masa) y la posterior dilución adecuada. El gas que sale de la cámara de catálisis contiene nitrógeno, oxígeno, trazas de SO_2 y un 10 % (en volumen) de SO_3 . El trióxido de azufre, SO_3 , se convierte en ácido sulfúrico (al 98 % en masa) y/o en óleum.

6.1 Suponiendo que el óleum es el único producto formado, calcule la masa de agua necesaria para 1000 m^3 de gas que sale de la cámara de catálisis (273 K, 101.3 kPa).

6.2 Suponiendo que solo se produce ácido sulfúrico al 98 %, calcule la masa de agua necesaria y la masa del producto obtenido de este modo.

6.3 En la industria se producen tanto óleum como ácido sulfúrico al 98 % en una relación de masas de $x = m_1/m_2$, donde m_1 representa la masa de óleum y m_2 , la masa de ácido sulfúrico al 98 %. Determine una expresión $y = f(x)$ que describa la relación entre la masa de agua consumida por cada 1000 m^3 de gas (denotada por y) y el valor de x . Demuestre que los resultados de 6.1) y 6.2) concuerdan bien con su expresión matemática.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 6.1:** Agua necesaria: 61.5 kg.

- **6.2:** Agua necesaria: $\boxed{89.3 \text{ kg}}$; masa de ácido sulfúrico al 98 % producido: $\boxed{446 \text{ kg}}$.
- **6.3:** Para $x = m_1/m_2 \geq 0$,

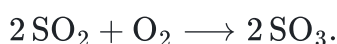
$$y \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

La producción exclusiva de ácido al 98 % corresponde a $x = 0$, lo que da $y = 89.3 \text{ kg}$. La producción exclusiva de óleum corresponde a $x \rightarrow \infty$, lo que da $y \rightarrow 61.5 \text{ kg}$.

Solución

Las especies que intervienen en las reacciones son dióxido de azufre ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), oxígeno ($\text{O}=\text{O}$), trióxido de azufre ($\text{O}=\text{S}(\text{=O})=\text{O}$), ácido sulfúrico ($\text{OS}(\text{=O})(\text{=O})\text{O}$) y agua (O).

La oxidación catalítica produce trióxido de azufre:



La reacción neta que consume agua durante la producción de ácido es



Se utilizan las masas molares

$$M(\text{SO}_3) = 80.0, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0, \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \quad \text{kg kmol}^{-1}.$$

Se realiza el balance del proceso global, por lo que el ácido sulfúrico en circulación se cancela entre las corrientes de entrada y salida. La composición indicada del óleum significa que contiene un 20 % de SO_3 en exceso y un 80 % de H_2SO_4 , expresados en masa sobre una base analítica. El óleum y el ácido sulfúrico acuoso son mezclas y, por tanto, no tienen una única representación molecular SMILES.

6.1

Si se considera que el gas es ideal, la fracción en volumen de SO_3 es igual a su fracción molar. Utilizando

$$R = 8.314 \text{ kPa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

la cantidad de trióxido de azufre disponible es

$$n(\text{SO}_3) = \frac{0.10 pV}{RT} = \frac{0.10(101.3)(1000)}{8.314(273)} = 4.4631 \text{ kmol}.$$

Por tanto, su masa, denotada por S , es

$$S = 4.4631(80.0) = 357.048 \text{ kg}.$$

Sean y_1 la masa de agua necesaria y m_1 la masa de óleum producido. Toda el agua añadida reacciona y produce $(98/18)y_1$ kilogramos de ácido sulfúrico. Puesto que el óleum contiene un 80 % de ácido sulfúrico,

$$\frac{98}{18}y_1 = 0.80m_1.$$

El balance de masa total es

$$m_1 = S + y_1.$$

Combinando estas ecuaciones,

$$98y_1 = 14.4(S + y_1),$$

de modo que

$$y_1 = \frac{14.4}{83.6} S = \frac{36}{209} (357.048) = 61.501 \text{ kg.}$$

Por tanto,

$$\boxed{m_{\text{agua}} = 61.5 \text{ kg}}.$$

6.2

Ahora todo el trióxido de azufre reacciona para formar ácido sulfúrico. La masa de ácido puro formado es

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.4631(98.0) = 437.384 \text{ kg.}$$

Puesto que esta constituye el 98 % del producto,

$$m_2 = \frac{437.384}{0.98} = 446.310 \text{ kg.}$$

El agua necesaria tiene dos contribuciones: el agua incorporada al ácido sulfúrico y el agua que permanece en la disolución al 98 %:

$$\begin{aligned} y_2 &= n(\text{SO}_3)M(\text{H}_2\text{O}) + 0.02m_2 \\ &= 4.4631(18.0) + 0.02(446.310) \\ &= 80.336 + 8.926 \\ &= 89.262 \text{ kg.} \end{aligned}$$

Por consiguiente,

$$\boxed{m_{\text{agua}} = 89.3 \text{ kg}}, \quad \boxed{m_{\text{ácido al 98 \%}} = 446 \text{ kg}}.$$

6.3

Para una masa de óleum m_1 , el trióxido de azufre que entra aporta tanto el SO_3 en exceso, de masa $0.20m_1$, como el SO_3 incorporado a $0.80m_1$ de ácido sulfúrico. Por tanto, su contribución total es

$$\left(0.20 + 0.80 \frac{80}{98}\right) m_1 = \frac{209}{245} m_1.$$

Para una masa m_2 de ácido sulfúrico al 98 %, la masa de trióxido de azufre necesaria es

$$0.98 \frac{80}{98} m_2 = \frac{4}{5} m_2.$$

El balance de trióxido de azufre es, por tanto,

$$S = \frac{209}{245} m_1 + \frac{4}{5} m_2.$$

El balance global de masa proporciona la entrada de agua:

$$y = m_1 + m_2 - S = \frac{36}{245} m_1 + \frac{1}{5} m_2.$$

Sustituyendo $m_1 = xm_2$,

$$S = \left(\frac{209}{245}x + \frac{4}{5}\right) m_2, \quad y = \left(\frac{36}{245}x + \frac{1}{5}\right) m_2.$$

Al eliminar m_2 , se obtiene

$$y = S \frac{36x + 49}{209x + 196} \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

Los casos límite reproducen las respuestas anteriores:

- **Solo ácido sulfúrico al 98 %:** $m_1 = 0$, por lo que $x = 0$:

$$y(0) = S \frac{49}{196} = \frac{S}{4} = 89.3 \text{ kg}.$$

La masa del producto es $m_2 = S + y = 446 \text{ kg}$, lo que concuerda con **6.2**.

- **Solo óleum:** $m_2 \rightarrow 0$, por lo que $x \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = S \frac{36}{209} = 61.5 \text{ kg},$$

lo que concuerda con **6.1**.

La solución se comprobó con la solución oficial.