

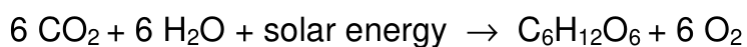
IChO 1992

Problemas teóricos y soluciones · Pittsburgh, EE. UU. · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1992/

Problema 1: Diatomeas, ballenas y el ciclo del carbono

Las diatomeas, organismos microscópicos, constituyen una abundante fuente de alimento en los océanos y producen carbohidratos a partir de dióxido de carbono y agua mediante la fotosíntesis:



1.1 Durante los primeros cinco años de vida, las ballenas azules aumentan su masa en 75 kg al día alimentándose de kril. La ballena debe consumir cada día una masa de kril diez veces mayor. El kril debe consumir 10.0 kg de diatomeas para producir 1.0 kg de kril. Suponiendo que el aumento de masa en los primeros años de vida de una ballena se debe al consumo de carbohidratos ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), calcule el volumen de CO_2 en condiciones estándar de temperatura y presión (STP: 0 °C, 101 kPa) que deben utilizar las diatomeas para producir los carbohidratos consumidos por una ballena azul en sus primeros cinco años de vida.

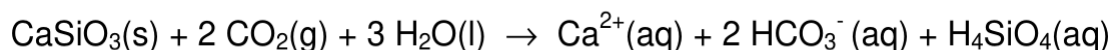
1.2 Hay 0.23 cm³ de CO_2 disuelto por cada litro de agua de mar (a 24 °C y 101 kPa).

i) Si las diatomeas pueden eliminar por completo el dióxido de carbono del agua que procesan, ¿qué volumen de agua procesarían para producir los carbohidratos que necesita una ballena azul durante sus primeros cinco años de vida?

ii) ¿Qué fracción del volumen total de los océanos se necesitará para suministrar el dióxido de carbono necesario para los primeros cinco años de crecimiento de 1000 ballenas azules? El volumen de los océanos es $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$.

1.3 El tres por ciento de la masa de una ballena adulta de $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ es nitrógeno. Cuando muere una ballena azul de $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$, ¿cuál es la masa máxima de NH_4^+ que puede quedar disponible para otros organismos marinos?

1.4 El dieciocho por ciento de la masa de una ballena de $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ es carbono. El carbono puede volver a la atmósfera en forma de CO_2 y después ser eliminado de ella mediante la meteorización de rocas que contienen silicato de calcio.



¿Cuál es la cantidad máxima de gramos de CaSiO_3 que pueden sufrir meteorización por acción del dióxido de carbono producido por la descomposición de 1000 ballenas azules, el número estimado de muertes anuales?

Respuestas

- **1.1:** $1.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ de dióxido de carbono en condiciones STP, equivalentes a $1.0 \times 10^{10} \text{ L}$.
- **1.2 i):** $4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3$ de agua de mar, equivalentes a $4.9 \times 10^{13} \text{ L}$.
- **1.2 ii):** 3.5×10^{-5} del volumen de los océanos, o aproximadamente el 0.0035%.
- **1.3:** $3.5 \times 10^3 \text{ kg}$ de iones amonio, NH_4^+ .
- **1.4:** $7.9 \times 10^{10} \text{ g}$ de silicato de calcio, CaSiO_3 .

Solución

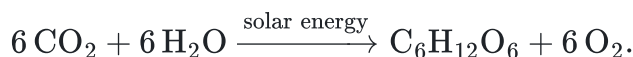
Se considera que un año tiene 365 días, sin tener en cuenta los días adicionales de los años bisiestos. Se utiliza la ley de los gases ideales con

$$R = 8.314 \text{ L kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

En los valores intermedios se conservan cifras adicionales; los resultados finales se redondean a aproximadamente dos cifras significativas.

1.1 — Dióxido de carbono necesario para la fotosíntesis

La ecuación ajustada de la fotosíntesis es



Las especies son dióxido de carbono ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), agua (O), un carbohidrato de tipo hexosa como la glucosa (SMILES de conectividad de la forma de cadena abierta $\text{O}=\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$) y dioxígeno ($\text{O}=\text{O}$). La estereoquímica del carbohidrato no se especifica y no afecta a este cálculo.

El consumo diario de kril de la ballena es

$$10(75 \text{ kg d}^{-1}) = 750 \text{ kg d}^{-1}.$$

La producción de este kril requiere

$$750 \text{ kg d}^{-1} \times \frac{10.0 \text{ kg diatoms}}{1.0 \text{ kg krill}} = 7500 \text{ kg diatoms d}^{-1}.$$

De acuerdo con la suposición del problema de atribuir la masa a los carbohidratos, la masa de carbohidratos necesaria durante cinco años es, por tanto,

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (7500 \text{ kg d}^{-1})(5 \times 365 \text{ d}) = 1.36875 \times 10^7 \text{ kg}.$$

Utilizando $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g mol}^{-1}$ y seis moles de dióxido de carbono por mol de carbohidrato,

$$n(\text{CO}_2) = 6 \left(\frac{1.36875 \times 10^{10} \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 4.5625 \times 10^8 \text{ mol}.$$

A $T = 273.15 \text{ K}$ y $P = 101 \text{ kPa}$,

$$\begin{aligned}
 V_0(\text{CO}_2) &= \frac{nRT}{P} \\
 &= \frac{(4.5625 \times 10^8)(8.314)(273.15)}{101} \text{ L} \\
 &= 1.02587 \times 10^{10} \text{ L}.
 \end{aligned}$$

Así,

$$V_0(\text{CO}_2) \approx 1.0 \times 10^7 \text{ m}^3.$$

1.2 i) — Agua de mar procesada

El contenido de dióxido de carbono disuelto se expresa como un volumen de gas a 24 °C, por lo que primero hay que convertir el volumen de dióxido de carbono necesario a esa temperatura. A presión constante,

$$\frac{V_{24}}{V_0} = \frac{297.15}{273.15}.$$

Por tanto,

$$V_{24} = (1.02587 \times 10^{10} \text{ L}) \frac{297.15}{273.15} = 1.11601 \times 10^{10} \text{ L} = 1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3.$$

Cada litro de agua de mar aporta 0.23 cm³ de dióxido de carbono en estas condiciones. Por lo tanto, la extracción completa requiere

$$\begin{aligned}
 V_{\text{agua de mar}} &= \frac{1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3}{0.23 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} \\
 &= 4.85221 \times 10^{13} \text{ L} \\
 &= 4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3.
 \end{aligned}$$

Así,

$$V_{\text{agua de mar}} \approx 4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3.$$

1.2 ii) — Fracción de los océanos para 1000 ballenas

Utilizando el volumen de agua sin redondear del apartado i),

$$f = \frac{1000(4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3)}{1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = 3.54176 \times 10^{-5}.$$

Por lo tanto,

$$f \approx 3.5 \times 10^{-5},$$

equivalente a aproximadamente el 0.0035% del volumen de los océanos.

1.3 — Masa máxima de amonio

El ion amonio es NH_4^+ , SMILES [NH4+].

La ballena contiene

$$m(\text{N}) = 0.03(9.1 \times 10^4 \text{ kg}) = 2.73 \times 10^3 \text{ kg}$$

de nitrógeno.

El máximo se alcanza cuando todo este nitrógeno se convierte en amonio. Cada ion amonio contiene un átomo de nitrógeno, por lo que

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}).$$

Utilizando $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{NH}_4^+) = (2.73 \times 10^3 \text{ kg}) \frac{18}{14} = 3.510 \times 10^3 \text{ kg}.$$

El hidrógeno incorporado al amonio aporta la masa adicional. Así,

$$m_{\max}(\text{NH}_4^+) \approx 3.5 \times 10^3 \text{ kg}.$$

1.4 — Cantidad máxima de silicato de calcio meteorizado

La reacción ajustada de meteorización es



Los productos en disolución acuosa son iones calcio(II) ($[\text{Ca}+2]$), iones hidrogenocarbonato o bicarbonato ($\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$) y ácido ortosilícico ($\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O})\text{O}$). El silicato de calcio tiene como SMILES formal de su unidad fórmula $[\text{Ca}+2].[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$; esta representación indica su composición, no su red cristalina extendida ni su geometría de coordinación.

La masa de carbono en 1000 ballenas es

$$\begin{aligned} m(\text{C}) &= 1000(9.1 \times 10^4 \text{ kg})(0.18) \\ &= 1.638 \times 10^7 \text{ kg} = 1.638 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

Para alcanzar el máximo, todo el carbono de las ballenas se convierte en dióxido de carbono. Cada mol de carbono aporta un mol de dióxido de carbono:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.638 \times 10^{10} \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.365 \times 10^9 \text{ mol}.$$

La ecuación de meteorización consume dos moles de dióxido de carbono por mol de silicato de calcio:

$$n(\text{CaSiO}_3) = \frac{1.365 \times 10^9}{2} = 6.825 \times 10^8 \text{ mol}.$$

Con

$$M(\text{CaSiO}_3) = 40 + 28 + 3(16) = 116 \text{ g mol}^{-1},$$

la masa máxima meteorizada es

$$\begin{aligned} m(\text{CaSiO}_3) &= (6.825 \times 10^8 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 7.917 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$m_{\max}(\text{CaSiO}_3) \approx 7.9 \times 10^{10} \text{ g}.$$

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: Drenaje ácido de minas: oxidación de la pirita

Muchos arroyos drenan zonas donde se extraen carbón o minerales metálicos. Estos arroyos se han vuelto ácidos y contienen concentraciones elevadas de hierro disuelto y sulfato, debido a la exposición de los minerales que contienen azufre a la atmósfera o a aguas oxigenadas. El mineral que contiene azufre más común es la pirita, FeS_2 , en la que el estado de oxidación del hierro es +2. Cuando los arroyos ricos en hierro se mezclan con otras aguas, el hierro disuelto precipita en forma de goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$, que recubre el fondo del arroyo, mientras que el agua sigue siendo ácida.

2.1 Dibuje la estructura de puntos electrónicos que ilustra el enlace en el ion S_2^{2-} , mostrando todos los electrones de valencia.

2.2 Escriba una ecuación química ajustada que muestre cómo se generan iones hidrógeno (H^+) durante la oxidación de la pirita para formar una disolución de iones hierro(II) y sulfato.

2.3 Escriba una ecuación ajustada que muestre cuántos moles adicionales de hidrógeno se generan cuando los iones hierro(II) se oxidan para formar el mineral goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$.

2.4 Calcule cuántos moles de pirita serían necesarios para llevar 1.0 dm^3 de agua pura a un pH de 3.0 si la pirita se convirtiera completamente en $\text{FeO}(\text{OH})$ e iones H^+ . Desprecie la formación de HSO_4^- .

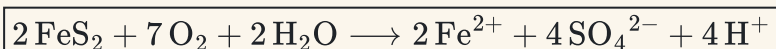
2.5 La concentración de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{II})$ en un arroyo es de 0.00835 M. En un punto muy estrecho, el arroyo desemboca en un gran estanque, con un caudal de 20.0 l por minuto. El agua de este arroyo está suficientemente aireada como para que el 75 % del $\text{Fe}(\text{II})$ se oxide a $\text{Fe}(\text{III})$. El pH del estanque es lo suficientemente alto (> 7) como para que el hierro(III) precipite inmediatamente en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que al envejecer se convierte en Fe_2O_3 . ¿Qué masa de Fe_2O_3 se depositará en el fondo del estanque en dos años?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

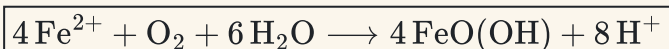
- **2.1** El ion disulfuro, $[\text{S}^-][\text{S}^-]$, tiene un enlace sencillo entre los átomos de azufre y **tres pares de electrones no compartidos en cada azufre**. Cada azufre tiene una carga formal de -1 ; hay **14 electrones de valencia** en total.

- **2.2**



Esto genera **2 mol de iones hidrógeno por mol de pirita**.

- **2.3**



Esto genera **2 mol adicionales de iones hidrógeno por mol de hierro(II)**.

- **2.4**

$$n(\text{FeS}_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- 2.5 Aproximadamente

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}$$

o 11 t al redondear a dos cifras significativas.

Solución

Los siguientes nombres y SMILES identifican las especies utilizadas a continuación. Para los sólidos de estructura extendida, los SMILES desconectados describen **únicamente unidades fórmula iónicas**; no representan las redes cristalinas ni las geometrías de coordinación del hierro.

Especie	SMILES
Ion disulfuro, S_2^{2-}	[S-][S-]
Dioxígeno, O_2	O=O
Agua, H_2O	O
Ion hidrógeno (protón), H^+	[H+]
Ion hierro(II), Fe^{2+}	[Fe+2]
Ion hierro(III), Fe^{3+}	[Fe+3]
Ion sulfato, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ion hidróxido, OH^-	[OH-]
Pirita, FeS_2	[Fe+2].[S-][S-]
Goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$	[Fe+3].[O-2].[OH-]
Hidróxido de hierro(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Óxido de hierro(III), Fe_2O_3	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]

2.1

Cada átomo de azufre aporta seis electrones de valencia, y la carga dianiónica aporta dos más:

$$N_{\text{valence}} = 2(6) + 2 = 14.$$

Un enlace sencillo utiliza dos electrones. Los doce electrones restantes forman seis pares no compartidos, tres en cada azufre, de modo que ambos átomos tienen octetos completos.

La carga formal de cada azufre es

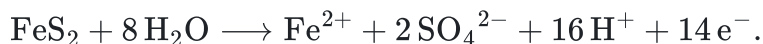
$$\text{FC} = 6 - \left(6 + \frac{2}{2} \right) = -1.$$

Para dibujar la estructura de puntos electrónicos, coloque dos símbolos de azufre uno al lado del otro con **un par de puntos compartido entre ellos**. Coloque tres pares no compartidos alrededor de cada azufre: uno encima, uno debajo y uno en su lado exterior. Encierre toda la estructura entre corchetes con la carga 2—. El SMILES indica el enlace y las cargas; los pares no compartidos deben mostrarse explícitamente en el dibujo.

2.2

Como el hierro de la pirita tiene un estado de oxidación de +2, el par de átomos de azufre tiene un estado de oxidación total de -2, por lo que cada azufre tiene un estado de oxidación de -1. En el sulfato, el azufre tiene un estado de oxidación de +6. Por tanto, cada azufre pierde siete electrones y cada unidad fórmula de pirita libera catorce electrones. El hierro permanece en +2.

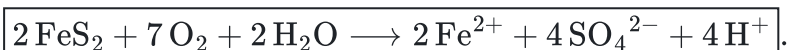
La semirreacción de oxidación es



El oxígeno se reduce según



Al multiplicar la primera semirreacción por 2 y la segunda por 7, y después sumar y cancelar los términos comunes, se obtiene



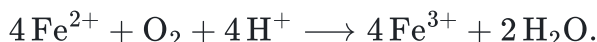
Por tanto,

$$\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{FeS}_2)} = 2.$$

2.3

La goethita contiene un ion óxido y un ion hidróxido por cada átomo de hierro, por lo que su hierro tiene un estado de oxidación de +3.

La oxidación del hierro(II) por el oxígeno es



La formación de goethita a partir de hierro(III) libera iones hidrógeno:



Al multiplicar la segunda ecuación por 4 y combinar ambas, se obtiene



La oxidación consume un ion hidrógeno por cada átomo de hierro, mientras que la formación de goethita libera tres. La producción neta es, por tanto, de **dos iones hidrógeno adicionales por cada átomo de hierro**, o 2 mol por mol de pirita original.

2.4

Al combinar las reacciones de 2.2 y 2.3 se obtiene la conversión global:



Así, la conversión completa genera **cuatro moles de iones hidrógeno por mol de pirita**.

Utilizando la aproximación de disolución diluida,

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3}.$$

En 1.0 dm^3 , la cantidad necesaria es

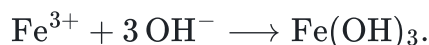
$$n(\text{H}^+) = (10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3})(1.0 \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La autoionización del agua es despreciable a este pH, y se desprecia la protonación del sulfato, tal como se indica. Por consiguiente,

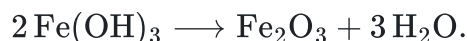
$$n(\text{FeS}_2) = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

2.5

El hierro oxidado precipita como hidróxido de hierro(III):



Al envejecer,



En consecuencia, cada dos moles de hierro precipitado producen un mol de óxido de hierro(III).

Tomando un año como 365 días, el tiempo transcurrido es

$$t = 2(365)(24)(60) = 1\,051\,200 \text{ min}.$$

La cantidad de hierro que entra en el estanque es

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe,in}} &= (0.00835 \text{ mol L}^{-1})(20.0 \text{ L min}^{-1})(1\,051\,200 \text{ min}) \\ &= 175\,550.4 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Solo el 75% se oxida y precipita, por lo que

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0.75}{2} n_{\text{Fe,in}} = 65\,831.4 \text{ mol}.$$

Utilizando las masas molares atómicas estándar de 55.85 g mol^{-1} para el hierro y 16.00 g mol^{-1} para el oxígeno,

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= (65\,831.4 \text{ mol})(159.70 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.051327 \times 10^7 \text{ g} \\ &\approx \boxed{1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}}. \end{aligned}$$

Al redondear a las dos cifras significativas del 75% indicado, se obtiene $1.1 \times 10^4 \text{ kg}$, o 11 t.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Alcohol coniferílico: estructura y estereoisómeros de su dibromuro

El alcohol coniferílico tiene la fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Se aísla de los pinos. El alcohol coniferílico no es soluble en agua ni en NaHCO_3 acuoso. Una disolución de Br_2 en CCl_4 se decolora al añadirla al alcohol coniferílico, formando **A** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$). Mediante ozonólisis reductora, el alcohol coniferílico produce vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) y **B** (

$C_2H_4O_2$). El alcohol coniferílico reacciona con cloruro de benzoilo (C_6H_5COCl) en presencia de una base para formar **C** ($C_{24}H_{20}O_5$). Este producto decolora rápidamente el $KMnO_4$ (aq) y es insoluble en NaOH diluido.

El alcohol coniferílico reacciona con HBr en frío para formar **D** ($C_{10}H_{11}O_2Br$). El HI en caliente convierte ArOR en ArOH y RI. El alcohol coniferílico reacciona con un exceso de HI en caliente para dar **E** ($C_9H_9O_2I$) y CH_3I . El CH_3I en medio básico acuoso reacciona con el alcohol coniferílico para formar **F** ($C_{11}H_{14}O_3$), que no es soluble en una base fuerte, pero decolora una disolución de Br_2/CCl_4 .

3.1 Dibuje las estructuras del alcohol coniferílico y de los compuestos **A - F**.

3.2 Existen varios estereoisómeros del compuesto **A**. Dibuje la estructura del compuesto **A**. Marque cada centro quiral del compuesto **A** con un asterisco (*). Dibuje las proyecciones de Fischer de todos los estereoisómeros y asigne a cada centro quiral la designación *R* o *S* adecuada, indicando la configuración absoluta en torno al centro quiral.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1.** Las estructuras son las siguientes. La geometría del alqueno se deja sin especificar porque los experimentos descritos no la determinan.

Compuesto	Nombre	SMILES
Alcohol coniferílico	3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)prop-2-en-1-ol	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
A	2,3-dibromo-3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propan-1-ol	<chem>OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
B	2-hidroxietanal, también llamado glicolaldehído	<chem>O=CCO</chem>
C	Dibenzoato de alcohol coniferílico: benzoato de 3-[4-(benzoiloxi)-3-metoxifenil]prop-2-en-1-ilo	<chem>O=C(OCC=Cc1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1</chem>
D	4-(3-bromoprop-1-en-1-il)-2-metoxifenol	<chem>BrCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
E	4-(3-yodoprop-1-en-1-il)benceno-1,2-diol	<chem>ICC=Cc1cc(O)c(O)cc1</chem>
F	3-(3,4-dimetoxifenil)prop-2-en-1-ol	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(OC)cc1</chem>

- 3.2.** Numere la cadena lateral desde el extremo del alcohol: C1 es el carbono del grupo hidroximetilo, C2 es el carbono central y C3 está unido al anillo aromático. **C2 y C3 son los dos centros quirales. Hay cuatro estereoisómeros y ninguna forma meso.**

La siguiente tabla especifica con precisión sus proyecciones de Fischer. Coloque el **grupo 4-hidroxi-3-metoxifenilo en la parte superior**, luego **C3**, después **C2** y, por último, **CH₂OH** en la parte inferior. Los enlaces horizontales apuntan hacia el observador; los enlaces verticales se alejan de él.

Estereoisómero de A	C3: izquierda / derecha	C2: izquierda / derecha	SMILES isomérico
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	H / Br	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	H / Br	<chem>OC[C@@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>

Solución

3.1. Identificación del alcohol coniferílico y de A–F

El grado de insaturación del alcohol coniferílico es

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 12}{2} = 5.$$

Un anillo de benceno representa cuatro grados de insaturación, por lo que queda un doble enlace adicional.

La vainillina es el **4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído**, O=Cc1cc(OC)c(O)cc1. Su formación mediante ozonólisis reductora demuestra la presencia de un fragmento aromático con grupos hidroxilo y metoxi en las posiciones 4 y 3 con respecto a la cadena lateral. Por tanto, la cadena lateral original contiene una unidad **Ar–CH=**, donde **Ar** representa el grupo 4-hidroxi-3-metoxifenilo.

La benzoilación proporciona la otra condición esencial. Sustituir un hidrógeno de **O–H** por un grupo benzoílo añade la composición neta **C₇H₄O**. El cambio de fórmula observado es

$$\Delta = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 = 2 \times \text{C}_7\text{H}_4\text{O}.$$

Por tanto, **se benzoílan dos grupos hidroxilo**. Uno es el hidroxilo fenólico identificado mediante la vainillina; el otro debe ser un hidroxilo alcohólico. Junto con el fragmento de dos carbonos obtenido por ozonólisis, esto establece la estructura del compuesto original:



La falta de solubilidad en bicarbonato es coherente con un fenol, cuya acidez es insuficiente para la reacción habitual de los ácidos carboxílicos con bicarbonato.

Formación de A: adición de bromo.

El bromo se adiciona al doble enlace de la cadena lateral:



Así se obtiene **A**, conservando los doce átomos de hidrógeno y añadiendo dos átomos de bromo, exactamente como exige $C_{10}H_{12}O_3Br_2$.

Formación de B: ozonólisis reductora.

La ruptura del doble enlace da vainillina a partir del extremo aromático y glicolaldehído a partir del extremo del alcohol:



Para escribir una ecuación neta explícitamente ajustada, se puede elegir sulfuro de dimetilo, CSC, como reactivo para el tratamiento reductor posterior; su producto de oxidación es el dimetilsulfóxido, $CS(C)=O$:



Por tanto, el segundo producto orgánico es **B**, el glicolaldehído, $C_2H_4O_2$.

Formación de C: benzoilación de ambos grupos hidroxilo.

Tanto el grupo hidroxilo fenólico como el del alcohol primario forman ésteres del ácido benzoico. Al escribir hidróxido de sodio como base se obtiene la ecuación ajustada



En **C**, el sustituyente $-OH$ del anillo se ha convertido en $-OCOC_6H_5$, y el extremo $-CH_2OH$ de la cadena lateral se ha convertido en $-CH_2OCOC_6H_5$. El grupo metoxi y el alqueno permanecen intactos.

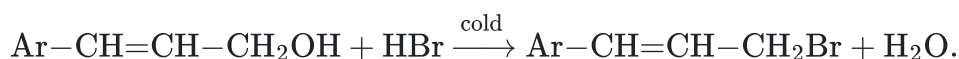
La ausencia de un hidroxilo fenólico libre explica la insolubilidad en hidróxido de sodio diluido. La conservación del alqueno explica la rápida decoloración del permanganato. En las condiciones alcalinas suaves habituales del ensayo, una reacción representativa ajustada es



Aquí el producto orgánico es el **benzoato de 2,3-dihidroxi-3-[4-(benzoiloxi)-3-metoxifenil]propilo**, $O=C(OCC(O)C(O)c1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1$. El problema solo indica la observación de la decoloración, por lo que no se necesita un producto de oxidación aislado concreto para identificar **C**.

Formación de D: sustitución del hidroxilo alcohólico por bromo.

El cambio de fórmula corresponde a la pérdida de OH y la introducción de Br :



Por tanto, **D** es el bromuro alílico. La simple adición de bromuro de hidrógeno al alqueno conservaría los tres átomos de oxígeno y no concordaría con la fórmula indicada.

Formación de E: ruptura del éter y sustitución en el alcohol.

El exceso de yoduro de hidrógeno en caliente provoca dos transformaciones:

1. El grupo metoxi aromático se convierte en un grupo hidroxilo, liberando **yodometano (yoduro de metilo)**, CI .
2. El hidroxilo alcohólico de la cadena lateral se sustituye por yodo.

La ecuación global ajustada es



Así pues, **E** tiene grupos hidroxilo fenólicos adyacentes y la cadena lateral $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$. Su fórmula exige que se conserve el alqueno.

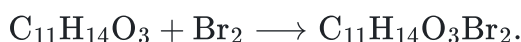
Formación de F: metilación del hidroxilo fenólico.

En medio básico acuoso, el hidroxilo fenólico se desprotona y se metila preferentemente. La ecuación neta ajustada es



Por tanto, el producto **F** tiene dos grupos metoxi aromáticos y conserva su grupo de alcohol primario. Al no tener un hidroxilo fenólico libre, no adquiere la solubilidad habitual en una base fuerte acuosa debida a la formación de un fenóxido.

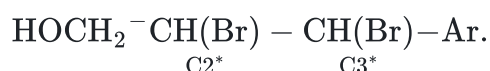
El doble enlace que conserva consume bromo:



El producto de adición es el **2,3-dibromo-3-(3,4-dimetoxifenil)propan-1-ol**,
OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(OC)cc1.

3.2. Centros quirales, proyecciones de Fischer y configuraciones absolutas

Los átomos de carbono marcados con asteriscos en **A** son



Cada uno tiene cuatro sustituyentes diferentes. El carbono del grupo hidroximetilo no es quiral porque tiene dos átomos de hidrógeno.

Las prioridades de Cahn–Ingold–Prelog son:

- **En C2:**



Los dos ligandos carbonados se distinguen por los átomos unidos a ellos en el siguiente nivel: (Br, C, H) tiene mayor prioridad que (O, H, H).

- **En C3:**



El carbono de la cadena lateral tiene bromo en la siguiente esfera de comparación y, por tanto, tiene mayor prioridad que el carbono aromático.

Estas prioridades dan las proyecciones de Fischer especificadas en la tabla de Respuestas. En todas las proyecciones indicadas, el hidrógeno está en un enlace horizontal y apunta hacia el observador, por lo que debe invertirse el sentido aparente, horario o antihorario, de la secuencia $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$.

Hay

$$2^2 = \boxed{4}$$

estereoisómeros configuracionales. La diferencia entre el extremo aromático y el extremo hidroximetilo impide que un elemento de simetría interna dé lugar a una forma meso. Los pares de enantiómeros son



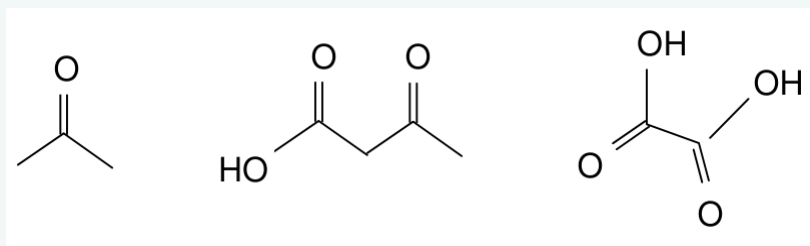
Los miembros de pares diferentes son diastereómeros. La bromación anti de un único isómero geométrico del alqueno produce normalmente un par de enantiómeros; la pregunta pide **todos** los estereoisómeros del dibromuro.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Geraniol del aceite de rosas

El aceite de rosas es un aceite esencial obtenido por destilación por arrastre de vapor de material vegetal de rosas. Contiene varios terpenos, uno de los cuales es el geraniol, $C_{10}H_{18}O$ (**A**). Al oxidarse, el geraniol puede dar un aldehído de diez átomos de carbono o un ácido carboxílico de diez átomos de carbono. La reacción con dos moles de bromo da un tetrabromuro ($C_{10}H_{18}OBr_4$) (**B**). El geraniol reacciona con HBr para dar dos bromuros de fórmula $C_{10}H_{17}Br$.

Cuando el geraniol se somete a una oxidación enérgica, se obtienen tres productos:



4.1 Indique la estructura del geraniol **A**.

4.2 Indique la estructura del compuesto **B**.

4.3 Indique las estructuras de los dos bromuros de fórmula $C_{10}H_{17}Br$.

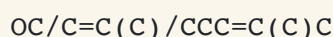
4.4 Indique cuál de los dos bromuros se forma en mayor proporción.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

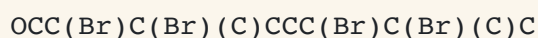
Respuestas

Las siguientes son las respuestas previstas para el geraniol. **El dibujo del producto de oxidación central contiene una discrepancia en el número de átomos de carbono**, que se explica a continuación.

- 4.1 Geraniol**, (2*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ol:



- 4.2 B**, 2,3,6,7-tetrabromo-3,7-dimetiloctan-1-ol:



Esta conectividad representa una mezcla de estereoisómeros.



- 4.3** Los dos productos de sustitución constitucionalmente distintos son:

- **Bromuro de geranilo**, (2*E*)-1-bromo-3,7-dimetilocta-2,6-dieno:
BrC/C=C(C)/CCC=C(C)C
- **Bromuro de linalilo**, 3-bromo-3,7-dimetilocta-1,6-dieno racémico:
C=CC(Br)(C)CCC=C(C)C
- **4.4 El bromuro de linalilo** es el producto mayoritario esperado según el modelo del carbocatión alílico previsto en la pregunta.

Solución

4.1 — Identificación del geraniol

El grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2.$$

La adición de dos equivalentes de bromo corresponde a dos dobles enlaces carbono-carbono, que representan ambos grados de insaturación.

La oxidación a un aldehído o a un ácido carboxílico, conservando los diez átomos de carbono, permite identificar un **alcohol primario**, $-\text{CH}_2\text{OH}$.

Hay un problema en el esquema de degradación impreso:

Posición en la figura	Producto realmente dibujado	SMILES	Átomos de carbono
Izquierda	Propan-2-ona, acetona	<chem>CC(=O)C</chem>	3
Centro	Ácido 3-oxobutanoico, ácido acetoacético	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	4
Derecha	Ácido etanodioico, ácido oxálico	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	2

Estos fragmentos contienen $3 + 4 + 2 = 9$ átomos de carbono. En la escisión oxidativa habitual del geraniol de diez átomos de carbono, el producto central debe ser, en cambio, **ácido 4-oxopentanoico**, **ácido levulínico**, CC(=O)CCC(=O)O. Su estructura contiene un grupo CH_2 adicional.

Con esta corrección explícita, los fragmentos permiten reconstruir la molécula:

- La **acetona** permite identificar un extremo alquénico de la forma $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: un carbono alquénico sin hidrógeno da una cetona.
- El **ácido oxálico** permite identificar el extremo que contiene el grupo alcohol, $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{}$. El alcohol primario se convierte en un grupo carboxilo, mientras que la escisión oxidativa del carbono alquénico que lleva un hidrógeno produce el otro.
- El **ácido levulínico**, CH_3COCH_2CH_2COOH, permite identificar la porción intermedia $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$.

Al unir estos fragmentos se obtiene

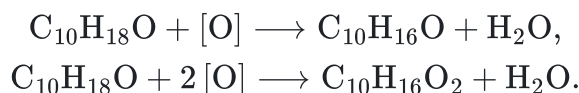


El nombre **geraniol** especifica la configuración *E* en el doble enlace $\text{C}2=\text{C}3$. Por tanto, el grupo CH_2OH y la continuación de la cadena carbonada se encuentran en lados opuestos de ese doble enlace. El enlace $\text{C}6=\text{C}7$ no presenta configuración *E/Z* porque $\text{C}7$ lleva dos grupos metilo idénticos.

Los productos de oxidación suave son:

- **Geranial**, (2*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dienal:
 $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$
- **Ácido geránico**, ácido (2*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dienoico:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$

Si se escribe [O] para representar un equivalente de átomo de oxígeno suministrado por el oxidante no especificado, las ecuaciones ajustadas son



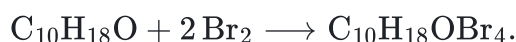
Aquí el agua tiene el SMILES o.

La ecuación ajustada de la oxidación enérgica, **con el producto central corregido**, es

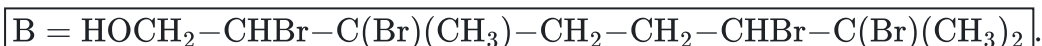


4.2 — Formación del tetrabromuro

El bromo, BrBr, se adiciona a cada doble enlace, de modo que un átomo de bromo queda unido a cada uno de los carbonos que formaban el enlace alquénico:



Por consiguiente,



La bromación electrófila habitual transcurre mediante iones bromonio, seguida del ataque del ion bromuro, [Br⁻], por la cara opuesta. Por tanto, la adición es **anti**.

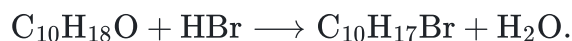
El producto tiene centros estereogénicos en C2, C3 y C6; C7 no es estereogénico porque lleva dos grupos metilo. Uno de los estereoisómeros posibles de **B** se representa mediante



Su imagen especular y los correspondientes epímeros en C6 dan cuatro estereoisómeros posibles, agrupados en dos pares de enantiómeros. El problema no especifica sus proporciones relativas.

4.3 — Formación de los dos bromuros

La fórmula del producto indica la sustitución del grupo hidroxilo por bromo, con pérdida de agua. Para cualquiera de los dos productos constitucionalmente distintos, la ecuación neta ajustada con bromuro de hidrógeno, [H]Br, es



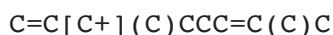
La protonación da **geraniol protonado**,



El par de electrones del enlace C–O se separa entonces junto con el agua, generando un carbocatión alílico. Sus dos formas contribuyentes de resonancia se representan mediante:

- **Forma contribuyente del catión geraniilo**, con la carga en C1:
 $[\text{CH}_2^+]/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$

- **Forma contribuyente del catión linalilo**, con la carga en C3:



Estas son dos representaciones del mismo ion deslocalizado. El desplazamiento del par de electrones π de $\text{C2}=\text{C3}$ hacia C1 forma $\text{C1}=\text{C2}$ y traslada la carga positiva a C3 .

Un par de electrones no enlazantes del bromuro puede atacar cualquiera de los extremos de este sistema alílico:

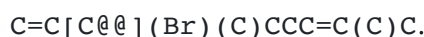
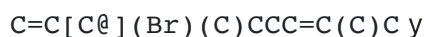
1. El **ataque en C1** da **bromuro de geranilo**:



2. El **ataque en C3** da **bromuro de linalilo**, con el primer doble enlace desplazado a $\text{C1}=\text{C2}$:



El ataque al centro plano C3 puede producirse por cualquiera de sus caras. En un medio aquiral, el bromuro de linalilo es, por tanto, racémico; los SMILES de sus dos enantiómeros son



4.4 — Bromuro mayoritario

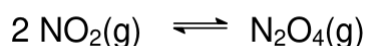
La forma contribuyente con carga positiva en C3 sitúa la carga en un carbono **terciario**; la forma contribuyente con carga en C1 la sitúa en un carbono **primario**. La forma contribuyente terciaria está mejor estabilizada por los grupos alquilo circundantes.

Por tanto, el argumento cualitativo previsto predice la captura preferente del bromuro en C3 , dando **bromuro de linalilo como producto mayoritario**. No se puede obtener una proporción numérica de los productos a partir de la información proporcionada.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Equilibrio y cinética del dióxido de nitrógeno y el tetróxido de dinitrógeno

El dióxido de nitrógeno NO_2 es uno de los diversos óxidos de nitrógeno presentes en nuestra atmósfera. Puede dimerizarse para dar $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$:



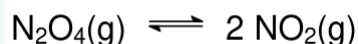
5.1 Mediante un diagrama, muestre los enlaces presentes en $\text{NO}_2(\text{g})$, utilizando el concepto de resonancia si es necesario. El dióxido de nitrógeno, NO_2 , es paramagnético.

5.2 Muestre, mediante diagramas de enlace, cómo se combinan dos moléculas de $\text{NO}_2(\text{g})$ para dar una molécula de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ que no es paramagnética.

5.3 A 298 K, la ΔG° de formación del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ es 98.28 kJ, mientras que la del $\text{NO}_2(\text{g})$ es 51.84 kJ. Partiendo de un mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a 1.0 atm y 298 K, calcule qué fracción se habrá descompuesto si la presión total se mantiene constante en 1.0 atm y la temperatura se mantiene

en 298 K.

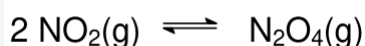
5.4 Si ΔH° para la reacción



es 58.03 kJ, ¿a qué temperatura la fracción de N_2O_4 descompuesta sería el doble de la calculada en el apartado 5.3?

5.5 La disociación del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ para dar $\text{NO}_2(\text{g})$ es un proceso de primer orden con una constante específica de velocidad de $5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Partiendo de una concentración inicial de 0.10 M, ¿cuántos segundos tardaría en descomponerse el 20 % del N_2O_4 original?

5.6 La asociación del $\text{NO}_2(\text{g})$ para dar $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ es un proceso de segundo orden con una constante específica de velocidad de $9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Calcule la constante de equilibrio en función de las concentraciones, K_c , a 298 K para la reacción



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1 El dióxido de nitrógeno, $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$, es un radical de geometría angular con un electrón desapareado. Dos estructuras resonantes equivalentes dan lugar a enlaces N–O equivalentes, con un orden de enlace medio formal de 1.5.
- 5.2 El tetróxido de dinitrógeno, $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$, forma un enlace sencillo N–N mediante el apareamiento de los electrones desapareados de los dos radicales. Todos los electrones están apareados, por lo que es diamagnético.
- 5.3 La fracción descompuesta es 0.166 , aproximadamente el 16.6% .
- 5.4 $T \approx 318 \text{ K}$, manteniendo la presión en 1.0 atm.
- 5.5 $t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$, utilizando la ley de disociación de primer orden y despreciando la reasociación.
- 5.6 $K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ con dos cifras significativas; el valor calculado es $184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Solución

5.1

El dióxido de nitrógeno tiene

$$5 + 2(6) = 17$$

electrones de valencia. El número impar de electrones requiere un electrón desapareado, lo que explica su paramagnetismo.

Las dos principales estructuras resonantes de Lewis son



Para dibujarlas con precisión:

- Dibuje un esqueleto O–N–O angular.
- En la primera estructura, dibuje un enlace doble N=O y un enlace sencillo N–O[−]. Coloque en el nitrógeno una carga formal positiva y un punto que represente un electrón desapareado.
- Asigne dos pares de electrones no compartidos al oxígeno unido mediante el enlace doble y tres al oxígeno unido mediante el enlace sencillo.
- En la segunda estructura, intercambie los enlaces sencillo y doble y las cargas formales correspondientes de los oxígenos.

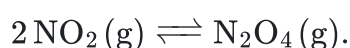
La molécula real es un híbrido de resonancia: sus dos enlaces N–O son equivalentes, con un orden de enlace medio formal de

$$\frac{2 + 1}{2} = 1.5.$$

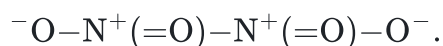
El SMILES [O-][N+]=O representa una estructura contribuyente de enlace con separación de cargas. No representa la geometría angular ni la distribución electrónica deslocalizada por resonancia.

5.2

La reacción ajustada de dimerización es



Cada radical aporta su electrón desapareado a un nuevo enlace sigma N–N de dos electrones. Una estructura contribuyente de Lewis del producto es



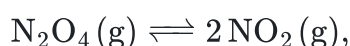
Para el diagrama de enlace, dibuje un enlace sencillo central N–N. Una dos oxígenos a cada nitrógeno, uno mediante un enlace doble y otro mediante un enlace sencillo. Cada nitrógeno tiene una carga formal de +1, y cada oxígeno unido mediante un enlace sencillo tiene una carga formal de −1. Ahora cada nitrógeno tiene un octeto.

El intercambio de los enlaces N–O sencillo y doble dentro de cualquiera de los dos grupos genera cuatro estructuras resonantes en total. Todos los electrones están apareados, por lo que el producto es diamagnético.

El tetróxido de dinitrógeno tiene una estructura de equilibrio plana, con una coordinación aproximadamente trigonal plana alrededor de cada nitrógeno. Su SMILES, [O-][N+](=O)[N+](=O)[O-], no especifica esa conformación.

5.3

Para la disociación,



la energía de Gibbs estándar de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \\ &= 2(51.84) - 98.28 \\ &= 5.40 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Utilizando $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5400}{8.314(298)}\right) = 0.11309.$$

Sea α la fracción del mol inicial que se disocia. En el equilibrio,

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - \alpha) \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 2\alpha \text{ mol},$$

por lo que

$$n_{\text{tot}} = (1 + \alpha) \text{ mol}.$$

A una presión total P ,

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}P, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}P.$$

Tomando como presión estándar $p^\circ = 1 \text{ atm}$,

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{p^\circ}.$$

Aquí $P/p^\circ = 1$, de donde

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}} = \sqrt{\frac{0.11309}{4.11309}} = 0.16582.$$

Así,

$\alpha \approx 0.166, \quad 16.6\% \text{ descompuesto.}$

5.4

Supongamos que la presión total se mantiene en 1.0 atm y que $\Delta_r H^\circ$ es constante en el intervalo de temperatura.

La fracción de disociación requerida es

$$\alpha_2 = 2\alpha_1 = 0.33164.$$

Por tanto, la constante de equilibrio requerida es

$$K_{p,2} = \frac{4\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{4(0.33164)^2}{1 - (0.33164)^2} = 0.49429.$$

La ecuación integrada de van 't Hoff da

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Sustituyendo se obtiene

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298} - \frac{8.314}{58030} \ln\left(\frac{0.49429}{0.11309}\right),$$

y, por tanto,

$T_2 = 318.03 \text{ K} \approx 318 \text{ K}.$

El aumento de temperatura es coherente con el carácter endotérmico de la disociación.

5.5

Para el cálculo planteado de disociación de primer orden,

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k_d[\text{N}_2\text{O}_4],$$

cuya forma integrada es

$$\ln\left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}{[\text{N}_2\text{O}_4]_t}\right) = k_d t.$$

Tras la descomposición del 20%,

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_t = 0.80(0.10) = 0.080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Así,

$$t = \frac{\ln(0.10/0.080)}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} = 4.2103 \times 10^{-6} \text{ s}.$$

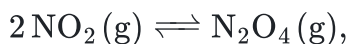
Por tanto,

$$t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s} = 4.2 \mu\text{s}.$$

La concentración inicial se cancela porque una conversión fraccionaria fija en un proceso de primer orden depende únicamente de k_d .

5.6

Para la asociación,



se utilizan las velocidades de reacción

$$r_a = k_a[\text{NO}_2]^2, \quad r_d = k_d[\text{N}_2\text{O}_4].$$

En el equilibrio, la formación y la disociación del dímero se compensan:

$$k_a[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 = k_d[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} \\ &= \frac{k_a}{k_d} \\ &= \frac{9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} \\ &= 184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Así, con dos cifras significativas,

$$K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

No hay ningún factor adicional de dos: r_a contabiliza la formación de dímero. La velocidad correspondiente de consumo de monómero es $2r_a$.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Dióxido de carbono en la atmósfera y en el agua

La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentado considerablemente durante este siglo y se prevé que siga aumentando. Se espera que la $[\text{CO}_2]$ sea de aproximadamente 440 ppm ($440 \times 10^{-6} \text{ atm}$) en el año 2020.

6.1 Calcule la concentración (en mol dm^{-3}) de CO_2 disuelto en agua destilada en equilibrio con la atmósfera en el año 2020.

6.2 Calcule el valor del pH de la disolución de 6.1.

6.3 Calcule la entalpía de reacción entre $\text{CO}_2(\text{aq})$ y H_2O .

6.4 Si se aumenta la temperatura de una disolución de CO_2 en equilibrio y se mantiene constante la concentración de dióxido de carbono disuelto, el pH de la disolución puede cambiar. Prediga si el pH aumentará o disminuirá.

Datos:

Constante de la ley de Henry para el CO_2 a 298 K: $0.0343 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Los valores termodinámicos, en kJ/mol a 298 K, son:

	$\Delta_f G^\circ$	$\Delta_f H^\circ$
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-386.2	-412.9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.2	-285.8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-587.1	-691.2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.00	0.00

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

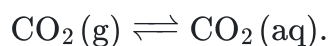
- 6.1:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ a 298 K.
- 6.2:** $pH = 5.59$.
- 6.3:** $\Delta_r H^\circ = +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$; la reacción es endotérmica.
- 6.4:** El pH disminuye.

Solución

Las especies implicadas son el dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; el agua, H_2O , O ; el hidrogenocarbonato (bicarbonato), HCO_3^- , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$; y el ion hidrógeno, H^+ , $[\text{H}^+]$. En el agua, el ion hidrógeno está solvatado; su hidratación no está representada por $[\text{H}^+]$.

6.1

El equilibrio de disolución es



La ley de Henry da

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = k_H p_{\text{CO}_2}.$$

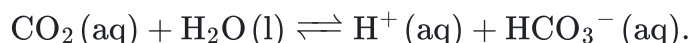
Para esta ecuación, la constante numérica dada se interpreta como $k_H = 0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$. Así,

$$\begin{aligned} &= (0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1})(440 \times 10^{-6} \text{ atm}) \\ &= 1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Esta es la concentración de dióxido de carbono molecular disuelto. El equilibrio con la atmósfera mantiene esta concentración mientras parte del dióxido de carbono disuelto reacciona con el agua.

6.2

Los datos termodinámicos proporcionados describen la disociación ácida neta:



Su variación de energía de Gibbs estándar es

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \sum \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{reactivos}) \\ &= [0.00 + (-587.1)] - [(-386.2) + (-237.2)] \\ &= +36.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Utilizando $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, con $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K = \exp\left(-\frac{36.3 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 4.33 \times 10^{-7}.$$

Tomando la actividad del agua como la unidad y considerando ideal la disolución,

$$K \simeq \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Despreciando la autoionización del agua y la disociación posterior del hidrogenocarbonato, la electroneutralidad da

$$[\text{H}^+] \simeq [\text{HCO}_3^-] = x.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ} \\ &= \sqrt{(4.33 \times 10^{-7})(1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(1 \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 2.56 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Así pues,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = 5.59}.$$

6.3

Para la misma reacción ajustada,



la ley de Hess da

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) \\ &= [0.00 + (-691.2)] - [(-412.9) + (-285.8)] \\ &= \boxed{+7.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

La formación de iones hidrógeno e hidrogenocarbonato a partir de dióxido de carbono disuelto y agua es, por tanto, **endotérmica**.

6.4

La ecuación de van 't Hoff da

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0.$$

Así, el aumento de la temperatura incrementa la constante de equilibrio de la reacción endotérmica. Puesto que la concentración de dióxido de carbono disuelto se mantiene constante,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ}$$

aumenta al aumentar K . En consecuencia, el **pH disminuye**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Determinación de cloruro en el agua de la bahía de Chesapeake

Cuando los ríos de agua dulce que desembocan en la bahía de Chesapeake se desbordan tras las intensas lluvias de primavera, el aumento de agua dulce en la bahía provoca una disminución de la salinidad en las zonas donde crecen las ostras. La concentración mínima de iones cloruro necesaria en los bancos de ostras para su crecimiento normal es de 8 ppm (8 mg dm^{-3}).

Tras una semana de intensas lluvias, se realiza el siguiente análisis del agua de la bahía. A una muestra de 50.00 cm^3 de agua de la bahía se le añaden unas gotas de una disolución de K_2CrO_4 . A continuación, la muestra se valora con 16.16 cm^3 de una disolución de AgNO_3 0.00164 M. Después de añadir la disolución de AgNO_3 a la muestra, se forma un precipitado de color rojo anaranjado intenso.

7.1 ¿Cuál es la concentración molar de cloruro en la muestra?

7.2 ¿Contiene el agua suficiente cloruro para el crecimiento normal de las ostras? Muestre el cálculo.

7.3 Escriba una ecuación ajustada para la reacción del analito con el valorante.

7.4 Escriba una ecuación iónica neta ajustada que describa la reacción responsable del cambio de color en el punto final de la valoración. ¿Qué compuesto produce el color rojo ladrillo?

7.5 La concentración de cromato en el punto final es de 0.020 M. Calcule la concentración de iones cloruro en la disolución cuando se forma el precipitado rojo.

7.6 Para que esta valoración funcione de la manera más eficaz, la disolución que se valora debe ser neutra o ligeramente básica. Escriba una ecuación ajustada para la reacción competitiva que tendría lugar en medio ácido y que influiría en el punto final observado de esta valoración.

Habitualmente, si la muestra inicial es ácida, se añade una disolución reguladora a la disolución que se valora para controlar el pH. Suponga que el pH de la muestra de agua de la bahía era de 5.10, por lo que era demasiado ácida para realizar el análisis con exactitud.

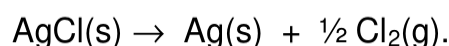
7.7 Seleccione de la lista un sistema regulador que permita establecer y mantener un pH de 7.20 en medio acuoso. Muestre los cálculos que justifican su elección.

	Sistemas reguladores	K_a del ácido débil
1.	Ácido láctico 0.10 M / lactato de sodio 0.10 M	1.4×10^{-4}
2.	Ácido acético 0.10 M / acetato de sodio 0.10 M	1.8×10^{-5}
3.	Dihidrogenofosfato de sodio 0.10 M / / hidrogenofosfato de sodio 0.10 M	6.2×10^{-8}
4.	Cloruro de amonio 0.10 M / amoníaco 0.10 M	5.6×10^{-10}

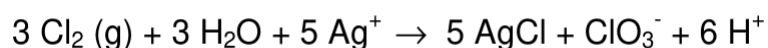
7.8 Utilizando el sistema regulador seleccionado, calcule la masa (en g) de ácido débil y de base conjugada que tendría que disolver en agua destilada para preparar 500 cm^3 de una disolución madre regulada a un pH de 7.2.

7.9 La concentración de cloruro en otra muestra de 50.00 cm^3 de agua de la bahía se determinó mediante el método de Volhard. En este método se añade un exceso de AgNO_3 a la muestra. El exceso de Ag^+ se valora con KSCN estandarizado, formándose un precipitado de AgSCN . El punto final se indica por la formación del complejo FeSCN^{2+} de color pardo rojizo, que se forma cuando se agota el Ag^+ . Si el exceso de Ag^+ procedente de la adición de 50.00 cm^3 de una disolución 0.00129 M de AgNO_3 a la muestra de agua requirió 27.46 cm^3 de $1.41 \times 10^{-3} \text{ M}$ de KSCN para su valoración, calcule la concentración de cloruro en la muestra de agua de la bahía.

En aguas naturales con una concentración mucho mayor de Cl^- , el Cl^- puede determinarse gravimétricamente precipitando el Cl^- como AgCl . Una complicación de este método es el hecho de que el AgCl es susceptible de sufrir fotodescomposición, como muestra la reacción:



Además, si esta fotodescomposición tiene lugar en presencia de un exceso de Ag^+ , se produce la siguiente reacción adicional:



Si 0.010 g de una muestra de 3.000 g de AgCl contaminada con un exceso de Ag^+ sufren fotodescomposición según las ecuaciones anteriores

7.10 ¿Será el peso aparente de AgCl demasiado alto o demasiado bajo? Explique su respuesta mostrando en cuántos gramos diferirán los dos valores.

Datos:

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.00 \times 10^{-12}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1** $[\text{Cl}^-] = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, utilizando la aproximación estequiométrica habitual para el punto final.
- **7.2** **Sí**. La concentración de cloruro es de 18.8 mg dm^{-3} , superior a 8 mg dm^{-3} .
- **7.3** $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$.
- **7.4** $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$. El **cromato de plata** produce el color rojo ladrillo.
- **7.5** $[\text{Cl}^-] \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **7.6** $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- **7.7 Sistema regulador 3**, el par dihidrogenofosfato/hidrogenofosfato:

$$pK_{\text{a}} = 7.208, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0.983.$$

- **7.8** Para las sales anhidras, fijando el componente ácido en 0.100 M, se utilizan aproximadamente $6.00 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ y $6.97 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$, diluidos hasta 500 cm^3 . La preparación nominal con concentraciones iguales de 0.10 M utiliza 6.00 g y 7.10 g, respectivamente, y da un pH de $7.208 \approx 7.2$.
- **7.9** $[\text{Cl}^-] = 5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, equivalente a 18.3 mg dm^{-3} .
- **7.10** La masa aparente es **demasiado alta**, en 0.0059 g ; el sólido medido tiene una masa de aproximadamente 3.006 g .

Solución

Las representaciones SMILES que aparecen a continuación, con componentes separados por puntos, especifican la composición iónica de las sales. Estas cadenas no representan sus redes cristalinas. Las representaciones SMILES de los oxoaniones muestran una representación formal de enlaces y cargas; los enlaces reales incluyen deslocalización por resonancia.

7.1

El ion cloruro, $[\text{Cl}^-]$, reacciona con el ion plata(I), $[\text{Ag}^+]$, en una proporción molar 1 : 1. Utilizando la aproximación habitual de que el punto final observado representa la equivalencia estequiométrica,

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}^-) &= n(\text{Ag}^+) \\ &= (0.00164 \text{ mol dm}^{-3})(16.16 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.65024 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

El volumen original de la muestra es de $50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$, por lo que

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.65024 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = \boxed{5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

7.2

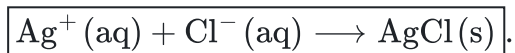
Utilizando $M(\text{Cl}) = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned} \rho(\text{Cl}^-) &= (5.30048 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(35.45 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 0.0187902 \text{ g dm}^{-3} \\ &= \boxed{18.8 \text{ mg dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Puesto que $18.8 > 8$, la muestra contiene suficiente cloruro para el crecimiento normal de las ostras según el criterio establecido en el enunciado.

7.3

El analito es el cloruro, y la especie del valorante que reacciona es la plata(I). Forman cloruro de plata insoluble, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$:

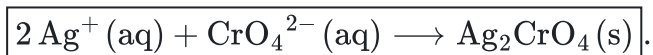


Esta ecuación iónica neta es válida independientemente de los contraiones que acompañaran originalmente al cloruro en la muestra.

7.4

El indicador aporta iones cromato, $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. El cromato presenta una disposición aproximadamente tetraédrica de los átomos de oxígeno alrededor del cromo.

A medida que aumenta la concentración de plata(I) libre, precipita cromato de plata:



El sólido de color rojo ladrillo es **cromato de plata**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

7.5

Al comenzar la precipitación del cromato de plata,

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

En consecuencia,

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-12}}{0.020}} = 7.071 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

También hay cloruro de plata sólido, por lo que su equilibrio de solubilidad exige que

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

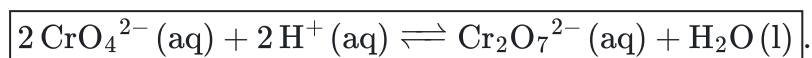
Así,

$$\begin{aligned} &= \frac{1.78 \times 10^{-10}}{7.071 \times 10^{-6}} \\ &= 2.517 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Esta es la concentración de cloruro disuelto en la mezcla de valoración cuando se forma por primera vez el precipitado rojo.

7.6

El ácido convierte el cromato en dicromato:



Las especies introducidas aquí son el ion hidrógeno (protón), $[\text{H}^+]$; el agua, O ; y el ion dicromato, $[\text{O}^-]$ $[\text{Cr}] (= \text{O}) (= \text{O}) \text{O} [\text{Cr}] (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O}^-]$. El dicromato está formado por dos tetraedros de cromo-oxígeno que comparten un átomo de oxígeno.

El aumento de la acidez desplaza este equilibrio hacia la derecha, reduciendo la concentración de cromato. Puesto que la precipitación requiere

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} ,$$

una menor cantidad de cromato implica que se necesita una mayor concentración de plata(I) para producir el precipitado del indicador. Por tanto, el punto final se retrasa.

7.7

Una disolución reguladora actúa con mayor eficacia cuando las concentraciones de su ácido y de su base conjugada son comparables, por lo que su pK_a debe ser próximo al pH deseado.

A partir de $pK_a = -\log_{10} K_a$:

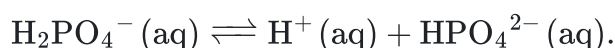
Número del sistema regulador	pK_a	Relación base/ácido necesaria a pH 7.20
1	3.854	2.22×10^3
2	4.745	2.85×10^2
3	7.208	0.983
4	9.252	8.88×10^{-3}

Las relaciones se obtienen de la ecuación de Henderson-Hasselbalch,

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido débil}]} .$$

Por tanto, se selecciona el **sistema regulador 3**. Su ácido débil es el ion dihidrogenofosfato, $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, y su base conjugada es el ion hidrogenofosfato, $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$. Ambos presentan una coordinación aproximadamente tetraédrica alrededor del fósforo.

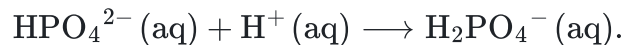
Su equilibrio es



A pH 7.20,

$$\begin{aligned} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-7.20}} \\ &= \boxed{0.9826 \approx 0.983} . \end{aligned}$$

Las cantidades casi iguales proporcionan una regulación eficaz del pH. El componente básico neutraliza el ácido añadido mediante



7.8

Se suponen sales anhidras:

- Dihidrogenofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, con $M = 119.98 \text{ g mol}^{-1}$.
- Hidrogenofosfato de disodio, Na_2HPO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$, con $M = 141.96 \text{ g mol}^{-1}$.

Se toma una concentración de ácido de $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, de acuerdo con la concentración nominal de la tabla. Para $500 \text{ cm}^3 = 0.500 \text{ dm}^3$,

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.100)(0.500) = 0.0500 \text{ mol}.$$

La cantidad de base necesaria es

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.9826(0.0500) = 0.04913 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.0500)(119.98) \approx \boxed{6.00 \text{ g}},$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = (0.04913)(141.96) \approx \boxed{6.97 \text{ g}}.$$

Se disuelven ambas sales en agua destilada y se diluye hasta un **volumen final de disolución** de 500 cm^3 .

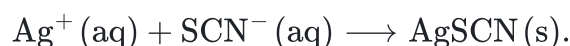
Si se utiliza directamente la composición tabulada de 0.10 M/0.10 M, se necesitan 0.0500 mol de cada componente. Las masas correspondientes son 6.00 g y 7.10 g, y

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} 1 = 7.208 \approx 7.2.$$

Por tanto, esta preparación nominal también cumple el pH expresado con una cifra decimal en 7.8.

7.9

El ion tiocianato, $[\text{S}^-]\text{C}\#\text{N}$, precipita el exceso de plata(I) como tiocianato de plata, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}^-]\text{C}\#\text{N}$:



Tanto la precipitación del cloruro como esta valoración por retroceso tienen una estequiometría 1 : 1.

Por tanto,

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{plata añadida}) - n(\text{plata restante}).$$

La cantidad de plata añadida es

$$n_{\text{added}} = (50.00 \times 10^{-3})(0.00129) = 6.450 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

La valoración con tiocianato mide

$$n_{\text{remaining}} = (27.46 \times 10^{-3})(1.41 \times 10^{-3}) = 3.87186 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$n(\text{Cl}^-) = 6.450 \times 10^{-5} - 3.87186 \times 10^{-5} = 2.57814 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Utilizando el volumen original de la muestra de agua,

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.57814 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = \boxed{5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

La concentración molar correspondiente es

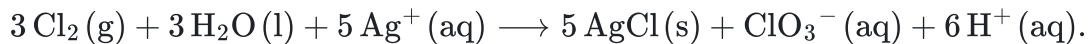
$$(5.15628 \times 10^{-4})(35.45)(10^3) = \boxed{18.3 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

7.10

La fotodescomposición produce plata metálica, representada a nivel atómico por $[\text{Ag}]$, y cloro, Cl_2 :



A continuación, el cloro reacciona con el exceso de plata(I):



El producto soluble que contiene cloro es el ion clorato, $[\text{O}-][\text{Cl}](=0)=0$.

Por cada seis moles de cloruro de plata fotodescompuesto, se forman tres moles de cloro. Estos generan cinco moles de nuevo cloruro de plata. La ecuación combinada para el balance es



Tanto la plata metálica como el cloruro de plata recién precipitado permanecen en el sólido que se pesa.

Utilizando

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

la cantidad inicialmente fotodescompuesta es

$$n_{\text{decomp}} = \frac{0.010}{143.32} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

La plata metálica retenida tiene una masa de

$$m(\text{Ag}) = \frac{0.010}{143.32}(107.87) = 0.00753 \text{ g}.$$

El cloruro de plata recién formado tiene una masa de

$$m(\text{AgCl})_{\text{new}} = \frac{5}{6} \left(\frac{0.010}{143.32} \right) (143.32) = 0.00833 \text{ g}.$$

Así, la variación de masa es

$$\begin{aligned} \Delta m &= m(\text{Ag}) + m(\text{AgCl})_{\text{new}} - m(\text{AgCl})_{\text{decomposed}} \\ &= 0.007526 + 0.008333 - 0.010 \\ &= +0.00586 \text{ g}. \end{aligned}$$

Por tanto, la masa aparente es **demasiado alta en aproximadamente 0.0059 g**:

$$m_{\text{apparent}} = 3.000 + 0.00586 = 3.00586 \text{ g} \approx \boxed{3.006 \text{ g}}.$$

El aumento se produce porque se incorpora plata adicional de la disolución al sólido recogido.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Diagramas de Pourbaix del agua, el nitrógeno y el manganeso

Los diagramas de Pourbaix del agua, el nitrógeno y el manganeso se muestran en la Fig. 1.

8.1 Escriba la fórmula de la especie de nitrógeno que predomina

- i) en lagos ricos en O_2 con $pH \approx 6$,
- ii) en lagos con una marcada escasez de O_2 que están muy contaminados por la lluvia ácida ($pH \approx 3$),

8.2 ¿Qué especie de manganeso predomina

- i) en lagos ricos en O_2 con $pH \approx 6$,
- ii) en lagos con una marcada escasez de O_2 que están muy contaminados por bases ($pH \approx 12$)?

8.3 A menudo se observa que el agua transparente y ligeramente ácida ($pH \approx 5$) extraída de pozos deposita un sólido negro que contiene manganeso al dejarla reposar en las tazas de los inodoros.

- i) Escriba la fórmula química del sólido negro.
- ii) Escriba la fórmula de la especie de manganeso presente en el agua de pozo mientras esta se encuentra todavía bajo tierra.

8.4 Según los diagramas de Pourbaix, dos especies de nitrógeno deberían oxidar el $Mn(s)$ a $Mn^{2+}(aq)$.

- i) Escriba las fórmulas de estas dos especies de nitrógeno.
- ii) ¿Cuál de las dos especies de nitrógeno no oxida el $Mn(s)$ (en la práctica) a temperatura ambiente?

8.5 Según los diagramas de Pourbaix, algunas de las formas químicas del manganeso deberían oxidar el $NH_3(aq)$ o el $NH_4^+(aq)$ a $N_2(g)$.

Seleccione en la siguiente lista las formas de Mn que deberían hacerlo:



8.6 El permanganato de amonio, NH_4MnO_4 , es una sal bien conocida, pero el manganato de amonio, $(NH_4)_2MnO_4$, es una sal poco conocida.

- i) ¿Se espera que el NH_4MnO_4 sea termodinámicamente estable? (Sí o NO)
- ii) ¿Se espera que el $(NH_4)_2MnO_4$ sea termodinámicamente estable? (Sí o NO)
- iii) Escriba y ajuste una ecuación para la descomposición del NH_4MnO_4 que produzca MnO_2 y N_2 .
- iv) Escriba y ajuste una ecuación para la descomposición del $(NH_4)_2MnO_4$ que produzca Mn y N_2 .

8.7 Según los diagramas de Pourbaix, ¿es peligroso triturar juntos en un mortero con su mano i nitrato de potasio y manganeso metálico,

ii) nitrato de potasio y dióxido de manganeso?

8.8 El potencial estándar de reducción, E^0 , para la reducción de MnO_4^- a MnO_2 es 1.692 V. Aplicando la ecuación de Nernst, calcule el potencial de reducción, E , para la reducción de una disolución 0.00100 M de MnO_4^- a un $\text{pH} = 4.0$.

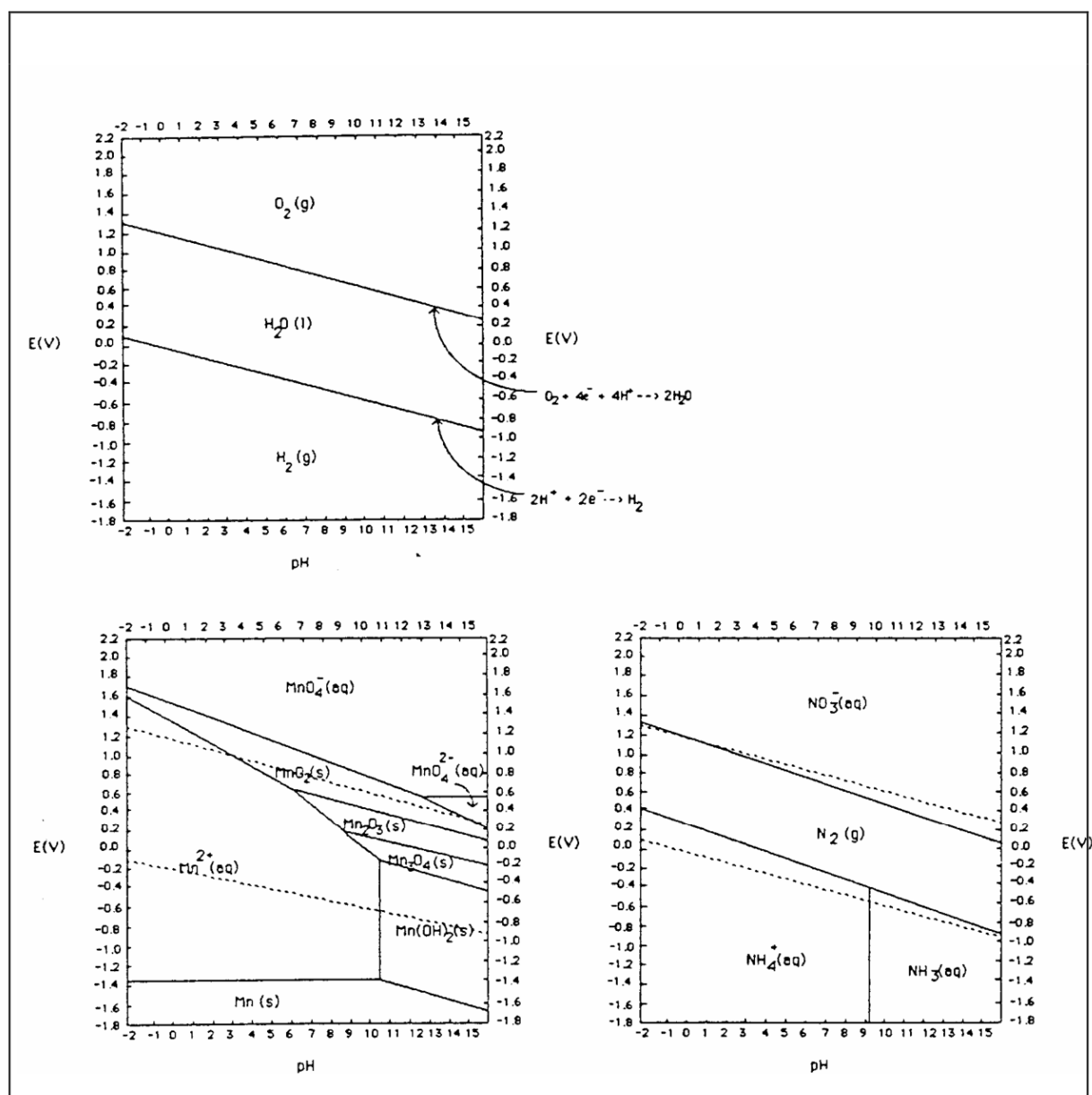


Figura 1

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

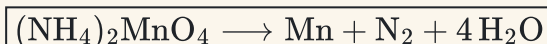
Respuestas

Los nombres y los SMILES se indican cuando se identifica cada especie por primera vez. Los óxidos de manganeso, el hidróxido de manganeso y el manganeso metálico son sólidos de estructura extendida, por lo que no tienen SMILES moleculares discretos que representen sus estructuras sólidas.

- **8.1(i):** Ion nitrato, NO_3^- , $\text{O}=[\text{N}+]([\text{O}-]) [\text{O}-]$.
- **8.1(ii):** Ion amonio, NH_4^+ , $[\text{NH}_4+]$.
- **8.2(i):** Óxido de manganeso(IV) (dióxido de manganeso), $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.2(ii):** Hidróxido de manganeso(II), $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.
- **8.3(i):** Dióxido de manganeso, $\text{MnO}_2(\text{s})$.
- **8.3(ii):** Ion manganeso(II), $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $[\text{Mn}+2]$.
- **8.4(i):** Ion nitrato, NO_3^- , y dinitrógeno, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$.
- **8.4(ii):** Dinitrógeno, N_2 .
- **8.5:** Óxido de manganeso(II,III), Mn_3O_4 ; óxido de manganeso(III), Mn_2O_3 ; dióxido de manganeso, MnO_2 ; ion manganato(VI), MnO_4^{2-} , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; e ion permanganato, MnO_4^- , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.
- **8.6(i):** NO.
- **8.6(ii):** NO.
- **8.6(iii):**



- **8.6(iv):**



- **8.7(i):** Sí.
- **8.7(ii):** No, según el criterio redox de los diagramas.
- **8.8:** $E \approx 1.32 \text{ V}$ frente al electrodo estándar de hidrógeno, suponiendo una temperatura de 25°C .

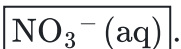
Solución

Un diagrama de Pourbaix muestra la especie termodinámicamente predominante en función del pH y del potencial de reducción. Los potenciales más altos favorecen las formas oxidadas; los potenciales más bajos favorecen las formas reducidas. Para las preguntas sobre los lagos, las condiciones ricas en oxígeno se interpretan cerca del límite superior de estabilidad del agua, mientras que las condiciones de marcada escasez de oxígeno se interpretan como fuertemente reductoras, cerca del límite inferior.

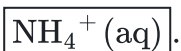
El agua es H_2O , SMILES o, y el dióxígeno es O_2 , SMILES o=o. Los SMILES de los oxoaniones de manganeso indicados anteriormente especifican la conectividad formal y las cargas; ambos oxoaniones presentan disposiciones tetraédricas de los átomos de oxígeno, que estas cadenas no representan espacialmente.

8.1

i) A $\text{pH} \approx 6$, el límite oxígeno/agua se encuentra en la región del nitrato del diagrama del nitrógeno. Por tanto, la especie de nitrógeno predominante en condiciones ricas en oxígeno es

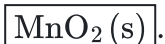


ii) A $\text{pH} \approx 3$, las condiciones fuertemente reductoras se sitúan por debajo del límite entre el nitrógeno gaseoso y el amonio. La disolución ácida también favorece el amonio frente al amoníaco. Por tanto,



8.2

i) A $\text{pH} \approx 6$, el potencial asociado al agua rica en oxígeno se encuentra dentro de la región de estabilidad del dióxido de manganeso:



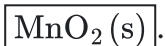
ii) A $\text{pH} \approx 12$, la parte fuertemente reductora de la región de estabilidad del agua se encuentra dentro del dominio del hidróxido de manganeso(II):



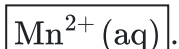
Aunque el manganeso metálico es estable a potenciales aún más bajos, su región se encuentra por debajo del límite inferior de estabilidad del agua.

8.3

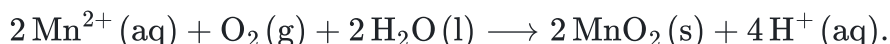
i) Cuando el agua de pozo se deja reposar expuesta al aire, el oxígeno disuelto eleva su potencial redox. A $\text{pH} \approx 5$, esto favorece el dióxido de manganeso, negro e insoluble:



ii) Bajo tierra, el agua es pobre en oxígeno y tiene un potencial redox más bajo. A este pH, el manganeso disuelto se encuentra predominantemente como



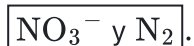
La precipitación al airear puede representarse mediante



Aquí, H^+ es el ion hidrógeno, SMILES [H+]; en agua representa un protón solvatado.

8.4

i) Una especie puede oxidar termodinámicamente el manganeso metálico cuando su potencial de reducción está por encima del límite Mn^{2+}/Mn al mismo pH. Tanto el nitrato como el nitrógeno gaseoso satisfacen esta condición:



El nitrato puede aceptar electrones al reducirse a un estado de oxidación inferior del nitrógeno. El nitrógeno gaseoso puede aceptar electrones al reducirse a amonio; por ejemplo, la reacción termodinámica correspondiente con el manganeso es



ii) La especie que no oxida apreciablemente el manganeso a temperatura ambiente es

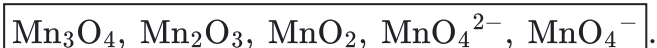


La reducción del nitrógeno requiere la activación de su fuerte enlace triple y presenta una elevada barrera cinética. El diagrama de Pourbaix predice si una reacción es termodinámicamente favorable, no su velocidad.

8.5

El nitrógeno tiene estado de oxidación -3 tanto en el amoníaco, NH_3 , SMILES N , como en el amonio. La conversión a N_2 , donde el nitrógeno tiene estado de oxidación 0 , libera tres electrones por átomo de nitrógeno.

Por tanto, la especie de manganeso debe aceptar electrones a un potencial superior al límite nitrógeno/amoníaco o nitrógeno/amonio. La comparación de los diagramas permite seleccionar



Estas especies contienen manganeso con un estado de oxidación superior a $+2$, al menos en parte:

Especie	Estado de oxidación del manganeso
Mn_3O_4	Un Mn(II) y dos Mn(III) por unidad fórmula
Mn_2O_3	$+3$
MnO_2	$+4$
MnO_4^{2-}	$+6$
MnO_4^-	$+7$

Sus límites de reducción pertinentes se encuentran por encima del límite nitrógeno/N($-III$).

Los demás candidatos no cumplen la condición. El manganeso metálico es la forma reducida, mientras que la reducción de Mn^{2+} o $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a metal requiere potenciales inferiores al límite nitrógeno/amoníaco–amonio.

8.6

El permanganato de amonio tiene el SMILES de sus iones constituyentes $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}-] [\text{Mn}] (=O) (=O)=O$. El manganato de amonio tiene el SMILES de sus iones constituyentes $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}-] [\text{Mn}] (=O) (=O) [\text{O}-]$. Estos SMILES desconectados describen la composición iónica, no el empaquetamiento cristalino.

i) NO. Las regiones de estabilidad del amonio y del permanganato no se solapan. El amonio puede oxidarse mientras el permanganato se reduce, por lo que la descomposición redox interna está termodinámicamente favorecida.

ii) NO. Del mismo modo, el amonio y el manganato no tienen una región de estabilidad común y son termodinámicamente incompatibles.

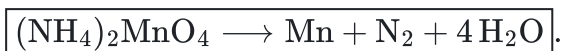
La existencia de una sal que puede aislarse no demuestra su estabilidad termodinámica: una barrera de activación puede retrasar la descomposición.

iii) En el permanganato de amonio, el nitrógeno pasa de -3 a 0 , perdiendo tres electrones por átomo de nitrógeno. El manganeso pasa de $+7$ a $+4$, ganando tres electrones por átomo de manganeso. Dos unidades fórmula aportan los dos átomos de nitrógeno necesarios para una molécula de nitrógeno:



Ambos miembros contienen dos átomos de nitrógeno, ocho átomos de hidrógeno, dos átomos de manganeso y ocho átomos de oxígeno.

iv) En el manganato de amonio, cada uno de los dos átomos de nitrógeno pierde tres electrones. El átomo de manganeso gana los seis electrones, pasando de +6 a 0. Con los productos especificados en la pregunta,



Ambos miembros contienen dos átomos de nitrógeno, ocho átomos de hidrógeno, un átomo de manganeso y cuatro átomos de oxígeno.

8.7

El nitrato de potasio, KNO_3 , tiene el SMILES de sus iones constituyentes $[\text{K}+] \cdot [\text{O}-] [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O}-]$.

i) **Sí.** El nitrato es un agente oxidante y el manganeso metálico es un agente reductor. Sus límites redox, ampliamente separados, indican una reacción redox favorable. La tritución los pone en contacto íntimo y puede ayudar a iniciar la reacción.

ii) **No, según los diagramas.** La oxidación del dióxido de manganeso a manganato o permanganato requiere un potencial mayor que el que proporciona la reducción del nitrato al mismo pH. Por tanto, los diagramas no predicen una reacción redox favorable entre el nitrato de potasio y el dióxido de manganeso.

8.8

Primero se ajusta la semirreacción de reducción:



Por tanto, $n = 3$. Tomando como unidad las actividades del dióxido de manganeso sólido y del agua líquida,

$$Q = \frac{1}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^4}.$$

Utilizando la aproximación de la actividad por la concentración para el permanganato y la definición de pH,

$$a_{\text{MnO}_4^-} \approx 1.00 \times 10^{-3}, \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-4.0}.$$

Por tanto,

$$Q = \frac{1}{(10^{-3})(10^{-4})^4} = 10^{19}.$$

La ecuación de Nernst a 25°C es

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q.$$

La sustitución da

$$\begin{aligned} E &= 1.692 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{3} (19) \\ &= 1.31732 \text{ V}. \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la precisión del pH proporcionado,

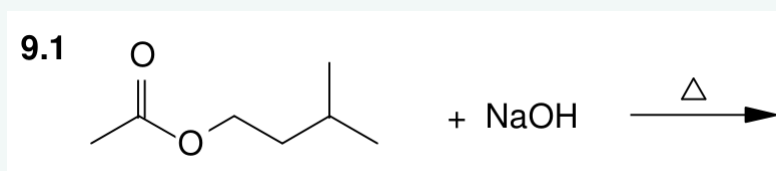
$$E \approx 1.32 \text{ V}.$$

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 9: Reacciones de las feromonas de los insectos

Las feromonas son sustancias químicas o mezclas de determinadas sustancias químicas secretadas por los insectos y algunos animales para comunicarse. Provocan determinadas respuestas en otro individuo de la misma especie. En el problema que sigue encontrará varias feromonas sometidas a reacciones que se utilizaron para determinar sus estructuras. En cada caso, indique la estructura o las estructuras de los productos obtenidos. Muestre los isómeros geométricos (cis/trans) cuando corresponda (en el apartado (9.5)). Puede omitir otras formas de estereoisomería.

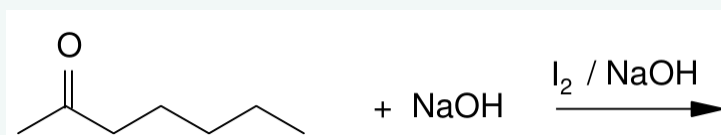
9.1



acetato de isoamilo,
feromona de alarma de las abejas

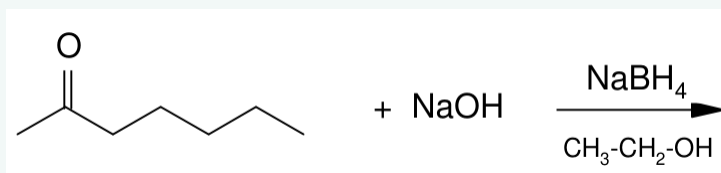
9.2

i)

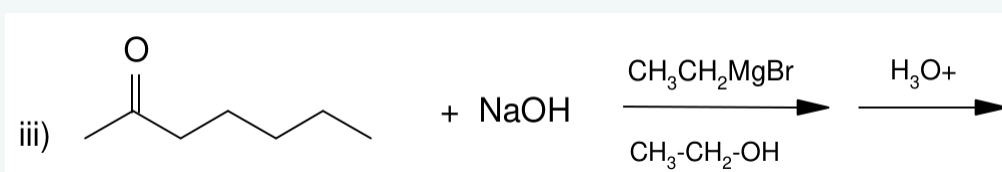


2-heptanona
feromona de alarma de las hormigas

ii)

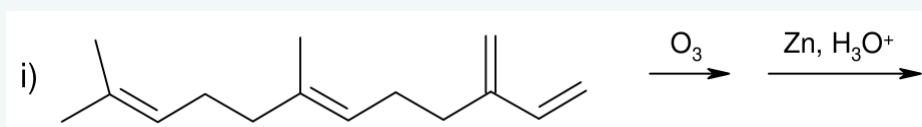


iii)



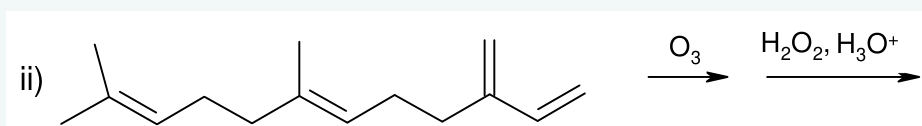
9.3

i)



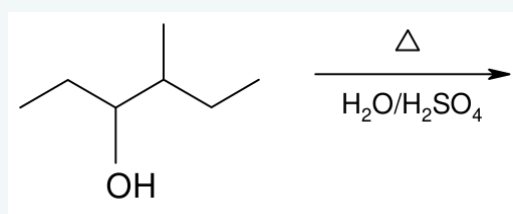
feromona del pulgón verde
del melocotonero

ii)

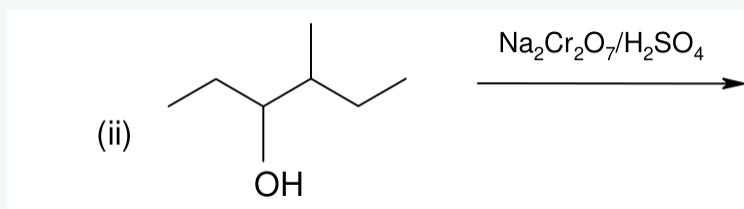


9.4

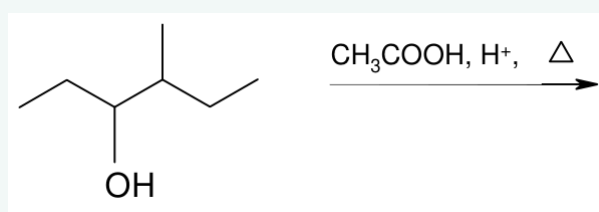
(i)



(ii)

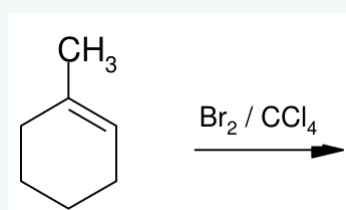


(iii)

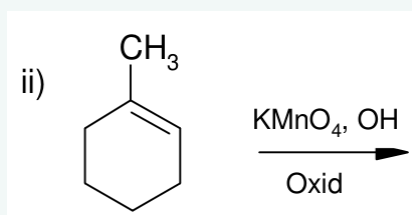


9.5

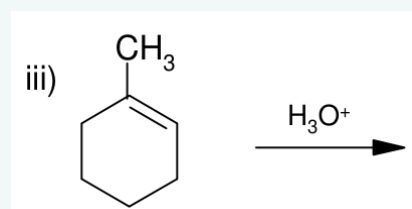
i)



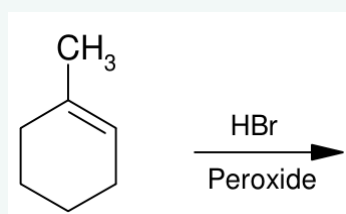
ii)



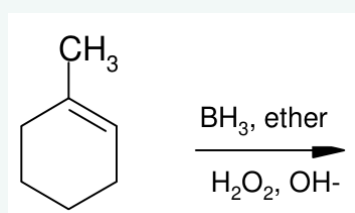
iii)



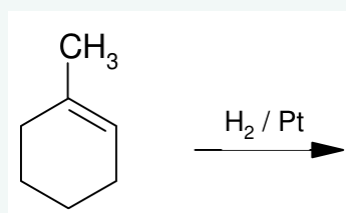
iv)



v)



vi)



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Cuando se proporcionan SMILES estereoquímicos, se muestra un representante de cada configuración relativa requerida; no es necesario indicar por separado su imagen especular.

- **9.1:** Etanoato de sodio (acetato de sodio), CC(=O)[O-].[Na+], y 3-metilbutan-1-ol (alcohol isoamílico), CC(C)CCO.

- **9.2(i):** Hexanoato de sodio, CCCCC(=O)[O-].[Na+], y triyodometano (yodoformo), IC(I)I.
- **9.2(ii):** Heptan-2-ol, CC(O)CCCC.
- **9.2(iii):** **Tal como está impreso**, el etanol desactiva el reactivo de Grignard y produce etano, CC, mientras que la heptan-2-ona, CC(=O)CCCC, permanece disponible. **Si se pretendían las condiciones habituales de una reacción de Grignard en éter anhidro**, seguidas de un tratamiento final ácido, el producto es **3-metiloctan-3-ol**, CCC(C)(O)CCCC.
- **9.3(i):** Por molécula de feromona:
 - una de propan-2-ona (acetona), CC(=O)C;
 - una de 4-oxopentanal, CC(=O)CCC=O;
 - una de 2-oxopentanodial, O=CC(=O)CCC=O;
 - dos de metanal (formaldehído), C=O.
- **9.3(ii):** Si la oxidación se detiene en la conversión habitual de aldehído en ácido carboxílico:
 - una de propan-2-ona, CC(=O)C;
 - una de ácido 4-oxopentanoico (ácido levulínico), CC(=O)CCC(=O)O;
 - una de ácido 2-oxopentanodioico (ácido α-cetoglutarico), O=C(O)C(=O)CCC(=O)O;
 - dos de ácido metanoico (ácido fórmico), O=CO.

Una oxidación ulterior puede convertir los productos de un carbono en dióxido de carbono, O=C=O; más adelante se analiza la oxidación adicional por el peróxido.

- **9.4(i):** La deshidratación directa da:
 - 3-metilhex-3-eno: *E* CC/C(C)=C/CC; *Z* CC/C(C)=C\CC;
 - 4-metilhex-2-eno: *E* C/C=C/C(C)CC; *Z* C/C=C\C(C)CC.

Una transposición favorable de hidruro permite obtener también: - 3-metilhex-2-eno: *E* C/C=C(C)/CCC; *Z* C/C=C(C)\CCC; - 2-etilpent-1-eno, C=C(CC)CCC.

- **9.4(ii):** 4-Metilhexan-3-ona, CCC(=O)C(C)CC.
- **9.4(iii):** Etanoato (acetato) de 4-metilhexan-3-ilo, CC(=O)OC(CC)C(C)CC.
- **9.5(i): trans-1,2-Dibromo-1-metilciclohexano**, C[C@]1(Br)[C@H](Br)CCCC1. Los átomos de bromo ocupan caras opuestas del anillo.
- **9.5(ii): cis-1-Metilciclohexano-1,2-diol**, C[C@]1(O)[C@@H](O)CCCC1. Los grupos hidroxilo ocupan la misma cara del anillo.
- **9.5(iii): 1-Metilciclohexan-1-ol**, CC1(O)CCCCC1.
- **9.5(iv):** Tanto **cis-1-bromo-2-metilciclohexano**, C[C@H]1[C@@H](Br)CCCC1, como **trans-1-bromo-2-metilciclohexano**, C[C@H]1[C@H](Br)CCCC1. Aquí cis/trans describe la posición del bromo respecto al metilo.
- **9.5(v): trans-2-Metilciclohexan-1-ol**, C[C@H]1[C@H](O)CCCC1. Los grupos hidroxilo y metilo ocupan caras opuestas del anillo.

- **9.5(vi): Metilciclohexano**, CC1CCCCC1.

Solución

Las ecuaciones siguientes presentan reacciones moleculares o iónicas netas ajustadas. Algunas especies comunes son el agua, O ; el ion hidrógeno, $[\text{H}^+]$; el ion hidróxido, $[\text{OH}^-]$; y el ion hidronio, $[\text{OH}_3^+]$. Los metales y los óxidos metálicos sólidos se representan mediante sus fórmulas químicas.

9.1

El sustrato es etanoato de 3-metilbutilo, comúnmente llamado acetato de isoamilo, $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}(\text{C})\text{C}$. El calentamiento con hidróxido de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, provoca la saponificación del éster:



El hidróxido ataca al carbono carbonílico del éster. El colapso del intermedio tetraédrico y la transferencia de un protón dan el alcohol y el ion acetato estabilizado por resonancia. El medio básico mantiene el producto carboxílico en forma de su sal de sodio.

9.2(i)

La heptan-2-ona, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCCCC}$, contiene el grupo metilcetona CH_3CO^- , por lo que experimenta la reacción del yodoformo:



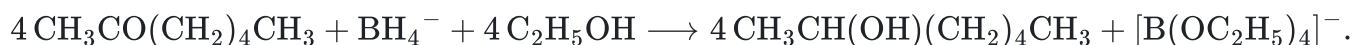
El yodo es II , y la sal inorgánica producida es yoduro de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

Los tres hidrógenos del grupo metilo adyacente al carbonilo se sustituyen sucesivamente por yodo. A continuación, el hidróxido induce la ruptura entre ese carbono y el carbono carbonílico. El carbono del metilo se convierte en yodoformo; el fragmento restante, de seis carbonos, se convierte en hexanoato.

9.2(ii)

El borohidruro de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$, reduce el carbonilo de la cetona a un alcohol secundario. El etanol, CCO , aporta un protón al alcóxido formado inicialmente.

Una ecuación ajustada idealizada en etanol es



Aquí el residuo de boro se representa como tetraetoxiborato, $[\text{B}^-](\text{OCC})(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$; las especies en las que se encuentra realmente dependen del contenido de agua.

El hidruro se adiciona al carbono carbonílico, y la protonación del oxígeno produce heptan-2-ol. No es necesario especificar su estereocentro recién formado.

9.2(iii)

Hay una incompatibilidad sustancial en el esquema impreso: el bromuro de etilmagnesio, $\text{CC}[\text{Mg}]\text{Br}$, se muestra en etanol.

Un reactivo de Grignard experimenta una rápida transferencia de protón con el etanol:



Los productos son etano y bromuro de etoximagnesio, representado por CCO[Mg]Br. Este SMILES organomagnésico especifica la conectividad; no describe la coordinación del disolvente ni la agregación.

El tratamiento ácido posterior hidroliza el etóxido de magnesio:

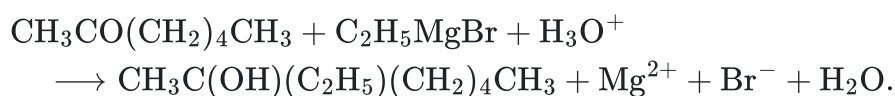


El ion magnesio(II) es [Mg+2], y el ion bromuro es [Br-]. El hidróxido que aparece en el esquema impreso también se neutraliza:



Por tanto, las condiciones tal como están impresas no permiten la adición habitual de Grignard.

Si se pretendían condiciones en medio etéreo anhidro —por ejemplo, éter dietílico, CCOCC, sin el hidróxido que aparece impreso—, el grupo etilo se adiciona al carbonilo de la cetona. El tratamiento ácido posterior da el alcohol terciario. El balance combinado de estas operaciones **secuenciales** es

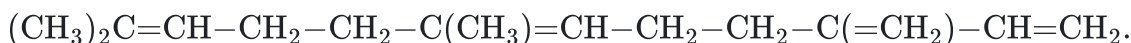


La cadena más larga que contiene el carbono portador del hidroxilo tiene ocho carbonos. Tanto el hidroxilo como el metilo se encuentran en el carbono 3, lo que da **3-metiloctan-3-ol**.

9.3(i)

El sustrato es (*E*)-β-farneseno, cuyo nombre sistemático es (6*E*)-7,11-dimetil-3-metilidendodeca-1,6,10-trieno, CC(C)=CCC/C(C)=C/CCC(=C)C=C.

Su conectividad puede escribirse como

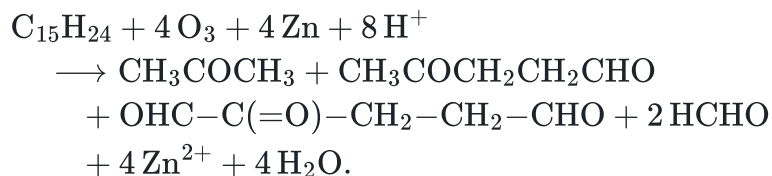


El ozono, [O-][O+]=O, rompe los cuatro dobles enlaces. Con un tratamiento final reductor con zinc:

- un carbono alquénico que no tiene ningún hidrógeno se convierte en un carbonilo de cetona;
- un carbono alquénico que tiene un hidrógeno se convierte en un carbonilo de aldehído;
- un carbono terminal =CH_2 se convierte en formaldehído.

Al recorrer los fragmentos a lo largo del esqueleto original se obtienen acetona, 4-oxopentanal, 2-oxopentanodial y dos moléculas de formaldehído.

Una ecuación ajustada es



El ion zinc(II) es [Zn+2].

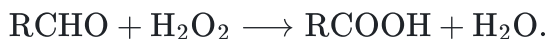
La comprobación del número de carbonos es

$$3 + 5 + 5 + 2(1) = 15.$$

Hay ocho grupos carbonilo en total, como cabe esperar de la ruptura de cuatro dobles enlaces.

9.3(ii)

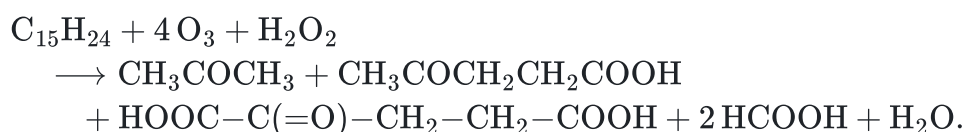
El peróxido de hidrógeno, O_2 , proporciona un tratamiento final oxidante. Si se alcanza el estado final habitual de ácido carboxílico, cada grupo aldehído se oxida según



Los grupos carbonilo de cetona se conservan en los productos formales de ruptura. Por consiguiente:

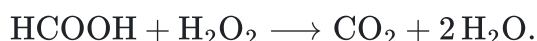
- la acetona sigue siendo acetona;
- el 4-oxopentanal se convierte en ácido 4-oxopentanoico;
- ambos grupos aldehído del 2-oxopentanodial se convierten en grupos carboxilo y dan ácido 2-oxopentanodioico;
- cada formaldehído se convierte en ácido fórmico.

Una ecuación global ajustada para ese estado final es

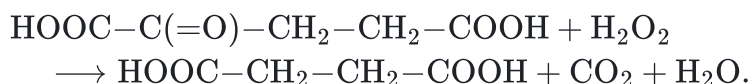


Este es un balance neto; no especifica el exceso de oxidante utilizado en el laboratorio.

Una oxidación ulterior obliga a matizar el estado final. El ácido fórmico puede oxidarse a dióxido de carbono:



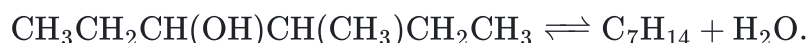
El α -cetoácido también puede experimentar una descarboxilación oxidativa mediada por el peróxido, que produce ácido butanodioico (ácido succínico), $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$:



La lista de ácidos en **Respuestas** es, por tanto, la respuesta convencional basada en la ruptura y los grupos funcionales; un estado final de oxidación exhaustiva requiere suposiciones adicionales sobre el tratamiento final.

9.4(i)

El alcohol de partida es 4-metilhexan-3-ol, $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{CC}$. El ácido sulfúrico, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, y el calor favorecen la deshidratación. Cada vía de formación de un alqueno tiene el balance



La protonación del grupo hidroxilo seguida de la pérdida de agua da el carbocatión secundario 4-metilhexan-3-ilo, $\text{CC}[\text{CH}^+]\text{C}(\text{C})\text{CC}$.

La eliminación de un hidrógeno β de cualquiera de los dos carbonos adyacentes da los dos productos de eliminación directa:

- la eliminación desde el carbono 2 da **4-metilhex-2-eno**;
- la eliminación desde el carbono 4 da **3-metilhex-3-eno**, tras reenumerar.

De ellos, el 3-metilhex-3-eno es el alqueno más sustituido, el producto de Zaitsev.

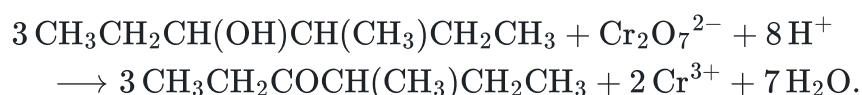
Una migración 1,2 de hidruro desde el carbono metínico adyacente produce el carbocatión terciario 3-metilhexan-3-ilo, más estable, $\text{CC}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}$. La eliminación desde sus tres grupos carbonados adyacentes da:

- de nuevo, 3-metilhex-3-eno;
- **3-metilhex-2-eno;**
- **2-etilpent-1-eno.**

Las tres estructuras constitucionales de alquenos internos admiten isomería *E/Z*; sus SMILES explícitos aparecen en **Respuestas**. El producto con metileno terminal no tiene un par *E/Z*. Las condiciones impresas no determinan las proporciones de los productos ni el grado en que los alquenos alcanzan posteriormente el equilibrio.

9.4(ii)

El dicromato acidificado oxida un alcohol secundario a una cetona. El esqueleto carbonado se conserva:

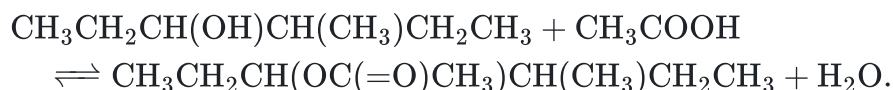


El ion reactivo es el dicromato, $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; la especie de cromo reducida es cromo(III), $[\text{Cr}+3]$.

Cada alcohol pierde dos átomos de hidrógeno y da **4-metilhexan-3-ona**.

9.4(iii)

El ácido etanoico (ácido acético), $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, reacciona con el alcohol mediante una esterificación de Fischer catalizada por ácido:



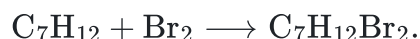
La protonación del carbonilo facilita el ataque del oxígeno del alcohol; las transferencias de protones y la eliminación de agua producen **acetato de 4-metilhexan-3-ilo**. La reacción es reversible.

9.5

Todos los sustratos de este apartado son **1-metilciclohex-1-eno**, CC1=CCCCC1 . Para describir la adición, llamaremos C1 al carbono alquénico portador del metilo y C2 al carbono alquénico adyacente.

9.5(i)

El bromo, BrBr , en tetracloruro de carbono, $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, se adiciona al doble enlace:

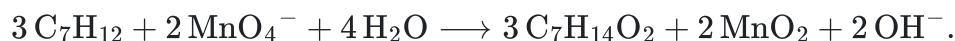


El bromuro abre un intermedio de bromonio puenteado atacando desde la cara opuesta, lo que da una **adición anti**. Por tanto, el producto es **trans-1,2-dibromo-1-metilciclohexano**.

Para dibujarlo, represente un bromo con una cuña sólida y el bromo adyacente con una cuña discontinua.

9.5(ii)

En las condiciones alcalinas suaves habituales, el permanganato, $[O-][Mn](=O)(=O)=O$, produce una **dihidroxilación syn**:



El precipitado inorgánico es óxido de manganeso(IV), MnO_2 .

Ambos átomos de oxígeno se incorporan por la misma cara del alqueno a través de un intermedio cíclico. El producto es **cis-1-metilciclohexano-1,2-diol**.

Dibuje ambos grupos hidroxilo con cuñas sólidas, o ambos con cuñas discontinuas.

9.5(iii)

La hidratación catalizada por ácido tiene el balance neto

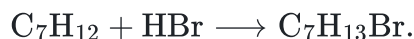


La protonación que sitúa el carbocatión en el carbono portador del metilo da el carbocatión terciario, más estable. El agua ataca a ese carbono, y la desprotonación da el producto de Markovnikov, **1-metilciclohexan-1-ol**.

Dibuje los grupos metilo e hidroxilo unidos al mismo carbono del anillo. No existe un par cis/trans diferenciado para este producto.

9.5(iv)

El bromuro de hidrógeno, $[H]Br$, se adiciona mediante un mecanismo radicalario en cadena en presencia de peróxido:



Un radical bromo, $[Br]$, se adiciona a C2 y deja el radical más sustituido en C1. La abstracción de hidrógeno de otra molécula de bromuro de hidrógeno completa entonces la adición anti-Markovnikov.

Esta secuencia radicalaria no es estereoespecífica. Produce ambos:

- **cis-1-bromo-2-metilciclohexano**, con el metilo y el bromo en la misma cara;
- **trans-1-bromo-2-metilciclohexano**, con el metilo y el bromo en caras opuestas.

9.5(v)

El borano, $[BH_3]$, experimenta una **adición syn** concertada: el boro se une al carbono menos sustituido C2, mientras que el hidrógeno se une a C1. La oxidación sustituye el enlace carbono-boro por un enlace carbono-oxígeno con retención de la configuración.

Una ecuación global ajustada en disolución básica es



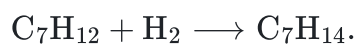
El producto que contiene boro es el tetrahidroxiborato, $[B-](O)(O)(O)O$.

El hidrógeno recién añadido en C1 y el grupo hidroxilo en C2 son **syn**. Puesto que el grupo metilo original de C1 se encuentra en posición opuesta a ese hidrógeno recién añadido, **el metilo y el hidroxilo son trans**.

Por tanto, el producto es **trans-2-metilciclohexan-1-ol**. Dibuje el metilo con una cuña sólida y el hidroxilo con una cuña discontinua, o la disposición especular.

9.5(vi)

El hidrógeno, $[H][H]$, se adiciona sobre platino:



La hidrogenación elimina el doble enlace y da **metilciclohexano**. Aunque la hidrogenación sobre la superficie incorpora el hidrógeno de forma syn, el producto no tiene isómeros cis/trans diferenciados.

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.