

IChO 1994

Problemas teóricos y soluciones · Oslo, Noruega · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1994/

Problema 1: Ácido láctico, hidrogenocarbonato y calcio en la sangre

El ácido láctico se forma en los músculos durante una actividad intensa (metabolismo anaerobio). En la sangre, el ácido láctico se neutraliza por reacción con el hidrogenocarbonato. Esto se ilustrará mediante los siguientes cálculos:

El ácido láctico, representado como HL, es monoprótico y su constante de disociación ácida es $K_{\text{HL}} = 1.4 \times 10^{-4}$.

Las constantes de disociación ácida del ácido carbónico son: $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$. Todo el dióxido de carbono permanece disuelto durante las reacciones.

1.1 Calcule el pH de una disolución de HL de concentración 3.00×10^{-3} M.

1.2 Calcule el valor de la constante de equilibrio de la reacción entre el ácido láctico y el hidrogenocarbonato.

1.3 Se añaden 3.00×10^{-3} mol de ácido láctico (HL) a 1.00 dm^3 de una disolución de NaHCO_3 de concentración 0.024 M (sin cambio de volumen, HL completamente neutralizado).

i) Calcule el valor del pH de la disolución de NaHCO_3 antes de añadir HL.

ii) Calcule el valor del pH de la disolución después de añadir HL.

1.4 El pH de la sangre de una persona pasó de 7.40 a 7.00 debido al ácido láctico formado durante la actividad física. Para el siguiente cálculo, represente la sangre mediante una disolución acuosa con $pH = 7.40$ y $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$. ¿Cuántos moles de ácido láctico se han añadido a 1.00 dm^3 de esta disolución cuando su pH ha alcanzado 7.00?

1.5 En una disolución acuosa saturada de CaCO_3 (s), se mide un pH de 9.95. Calcule la solubilidad del carbonato de calcio en agua y demuestre que el valor calculado de la constante del producto de solubilidad K_{sp} es 5×10^{-9} .

1.6 La sangre contiene calcio. Determine la concentración máxima de iones calcio «libres» en la disolución ($pH = 7.40$, $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$) indicada en 1.4.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1:** $pH = 3.24$.
- 1.2:** $\text{HL} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, con $K = 3.1 \times 10^2$.

- 1.3(i): $\text{pH} = 8.34$.
- 1.3(ii): $\text{pH} = 7.19$.
- 1.4: $n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- 1.5: $s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $K_{sp} \approx 4.7 \times 10^{-9}$, que se redondea a 5×10^{-9} .
- 1.6: $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (1.93×10^{-4} antes del redondeo).

Solución

Utilizamos equilibrios expresados en concentraciones para disoluciones diluidas y, cuando es necesario, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$. Escribimos $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. En los cálculos del sistema carbonato, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ denota el componente de ácido carbónico no disociado representado por el valor de K_{a1} proporcionado, que por convención incluye el dióxido de carbono disuelto.

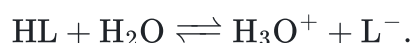
Las especies químicas y sus SMILES son:

Nombre y notación	SMILES
Ácido láctico, HL	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
Ion lactato, L^-	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Ácido carbónico, H_2CO_3	<chem>O=C(O)O</chem>
Dióxido de carbono, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Ion hidrogenocarbonato, HCO_3^-	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
Ion carbonato, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
Agua, H_2O	<chem>O</chem>
Ion hidronio, H_3O^+	<chem>[OH3+]</chem>
Ion hidróxido, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Ion calcio, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3	<chem>[Na+].O=C(O)[O-]</chem>
Carbonato de calcio, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>

La esteoquímica del ácido láctico no afecta a estos equilibrios y se deja sin especificar. Los SMILES de las sales con componentes desconectados describen la composición iónica; no codifican una red cristalina.

1.1 — pH del ácido láctico

La disociación es



Para una concentración inicial $C = 3.00 \times 10^{-3} \text{ M}$, sea x la concentración que se disocia. Despreciando la autoionización del agua,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{L}^-] = x, \quad [\text{HL}] = C - x.$$

Por tanto,

$$K_{\text{HL}} = \frac{x^2}{C - x},$$

y la raíz positiva de la ecuación de segundo grado es

$$x = \frac{-K_{\text{HL}} + \sqrt{K_{\text{HL}}^2 + 4K_{\text{HL}}C}}{2} = 5.8184 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

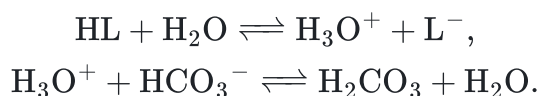
Así,

$$\boxed{\text{pH} = 3.24}.$$

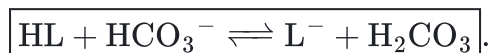
Se disocia aproximadamente el 19.4% del ácido, por lo que la aproximación $C - x \approx C$ no sería suficientemente precisa en este caso.

1.2 — Constante de equilibrio de la neutralización

Sumamos la disociación del ácido láctico a la reacción inversa de la primera disociación del ácido carbónico:



La reacción global ajustada es



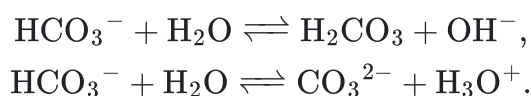
Su constante de equilibrio es

$$K = \frac{[\text{L}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HL}][\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{HL}}}{K_{a1}} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} = \boxed{3.1 \times 10^2}.$$

Por tanto, la reacción favorece en gran medida la transferencia de un protón del ácido láctico al hidrogenocarbonato.

1.3(i) — pH antes de añadir ácido láctico

El hidrogenocarbonato es anfiprótico. Puede aceptar o ceder un protón:



Para una disolución de la sal de hidrogenocarbonato, despreciando la pequeña contribución de la autoionización del agua, el balance de materia y la electroneutralidad dan

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_3^{2-}].$$

Las dos expresiones de disociación ácida dan

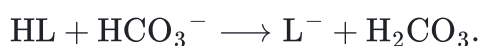
$$K_{a1}K_{a2} = \left(\frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) \left(\frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) \approx h^2.$$

Por consiguiente,

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(6.3468 + 10.3279) = \boxed{8.34}.$$

1.3(ii) — pH después de añadir ácido láctico

Según la hipótesis indicada de neutralización completa, cada mol de ácido láctico convierte un mol de hidrogenocarbonato en ácido carbónico:



La cantidad inicial de hidrogenocarbonato es

$$n_0 = (0.024 \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ dm}^3) = 0.024 \text{ mol}.$$

Tras añadir 0.00300 mol de ácido láctico, las concentraciones de las especies predominantes del sistema carbonato son

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-] &\approx 0.024 - 0.00300 = 0.021 \text{ M}, \\[\text{H}_2\text{CO}_3] &\approx 0.00300 \text{ M}.\end{aligned}$$

Utilizando el primer equilibrio del ácido carbónico,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log_{10} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

de modo que

$$\text{pH} = 6.3468 + \log_{10} \frac{0.021}{0.00300} = 7.1919.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{pH} = 7.19}.$$

La pequeña contribución del carbonato no modifica este resultado redondeado.

1.4 — Ácido láctico necesario para disminuir el pH de 7.40 a 7.00

Inicialmente,

$$h_i = 10^{-7.40} = 3.9811 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

La concentración inicial de ácido carbónico se obtiene a partir de K_{a1} :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_i = \frac{h_i[\text{HCO}_3^-]_i}{K_{a1}} = \frac{(3.9811 \times 10^{-8})(0.022)}{4.5 \times 10^{-7}} = 1.9463 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

A estos valores de pH, el ácido láctico está prácticamente disociado por completo. Por ejemplo, al pH final,

$$\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = \frac{K_{\text{HL}}}{10^{-7.00}} = 1.4 \times 10^3.$$

La fracción de carbonato también es pequeña, puesto que

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \leq 1.2 \times 10^{-3}.$$

Despreciando esa pequeña fracción, supongamos que reaccionan $x \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido láctico añadido. Como el dióxido de carbono permanece disuelto,

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-]_f &= 0.022 - x, \\[\text{H}_2\text{CO}_3]_f &= 0.0019463 + x.\end{aligned}$$

A $\text{pH} = 7.00$,

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f} = \frac{K_{a1}}{h_f} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 4.5.$$

Así,

$$\frac{0.022 - x}{0.0019463 + x} = 4.5,$$

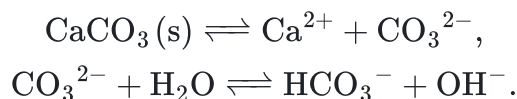
$$x = \frac{0.022 - 4.5(0.0019463)}{5.5} = 2.4076 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Para 1.00 dm^3 ,

$$\boxed{n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

1.5 — Solubilidad y producto de solubilidad del carbonato de calcio

Se producen la disolución y la hidrólisis del carbonato:



En consecuencia, el carbonato disuelto se distribuye entre tres formas ácido-base.

Al pH medido,

$$h = 10^{-9.95} = 1.1220 \times 10^{-10} \text{ M},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 8.9125 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Sean

$$a = [\text{H}_2\text{CO}_3], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad c = [\text{CO}_3^{2-}],$$

y sea s la solubilidad molar. Para la disolución en agua pura, las concentraciones de calcio y de carbono inorgánico total son iguales:

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = a + b + c.$$

La electroneutralidad exige

$$2s + h = b + 2c + [\text{OH}^-].$$

Al sustituir el balance de carbono, se obtiene

$$2a + b = [\text{OH}^-] - h.$$

Los equilibrios ácidos dan

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b, \quad c = \frac{K_{a2}}{h}b.$$

Por tanto,

$$b = \frac{[\text{OH}^-] - h}{1 + 2h/K_{a1}} = 8.9081 \times 10^{-5} \text{ M},$$

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b = 2.2211 \times 10^{-8} \text{ M},$$

$$c = \frac{K_{a2}}{h}b = 3.7315 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

La solubilidad es, en consecuencia,

$$s = a + b + c = 1.2642 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

o bien

$$s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Finalmente,

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (1.2642 \times 10^{-4})(3.7315 \times 10^{-5}) = 4.7172 \times 10^{-9}.$$

Así, con la precisión indicada en el enunciado,

$$K_{sp} \approx 5 \times 10^{-9}.$$

1.6 — Concentración máxima de iones calcio libres

A $\text{pH} = 7.40$, el segundo equilibrio del ácido carbónico determina la concentración de carbonato:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{h} = \frac{(4.7 \times 10^{-11})(0.022)}{10^{-7.40}} = 2.5973 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

La concentración máxima de calcio libre en equilibrio se alcanza en la saturación respecto al carbonato de calcio:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}}[\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp}.$$

Utilizando el valor redondeado del enunciado, $K_{sp} = 5 \times 10^{-9}$,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} = \frac{5 \times 10^{-9}}{2.5973 \times 10^{-5}} = 1.9251 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl

El nitrógeno en materiales agrícolas se determina a menudo mediante el método de Kjeldahl. El método consiste en tratar la muestra con ácido sulfúrico concentrado caliente para convertir el nitrógeno unido a compuestos orgánicos en ion amonio. A continuación, se añade hidróxido de sodio concentrado y el amoníaco formado se destila y se recoge en ácido clorhídrico de volumen y concentración conocidos. Después, el exceso de ácido clorhídrico se valora por retroceso con una disolución patrón de hidróxido de sodio para determinar el nitrógeno de la muestra.

2.1 Se trataron 0.2515 g de una muestra de grano con ácido sulfúrico; a continuación, se añadió hidróxido de sodio y el amoníaco se destiló y se recogió en 50.00 cm³ de ácido clorhídrico 0.1010 M. El exceso de ácido se valoró por retroceso con 19.30 cm³ de hidróxido de sodio 0.1050 M.

Calcule la concentración de nitrógeno en la muestra, en porcentaje en masa.

2.2 Calcule el pH de la disolución que se valora en 2.1 cuando se han añadido 0 cm³, 9.65 cm³, 19.30 cm³ y 28.95 cm³ de hidróxido de sodio. Desprecie cualquier cambio de volumen durante la reacción del amoníaco gaseoso con el ácido clorhídrico. El valor de K_a del ion amonio es 5.7×10^{-10} .

2.3 Dibuje la curva de valoración a partir de los cálculos de b).

2.4 ¿Cuál es el intervalo de viraje de pH del indicador que podría utilizarse para la valoración por retroceso?

2.5 El método de Kjeldahl también puede utilizarse para determinar el peso molecular de los aminoácidos. En un experimento, se determinó el peso molecular de un aminoácido de origen natural mediante la digestión de 0.2345 g del ácido puro y la destilación del amoníaco liberado, que se recogió en 50.00 cm³ de ácido clorhídrico 0.1010 M. Se obtuvo un volumen de valoración de 17.50 cm³ en la valoración por retroceso con hidróxido de sodio 0.1050 M.

Calcule el peso molecular del aminoácido suponiendo que la molécula contiene uno y dos grupos nitrogenados, respectivamente.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** 16.84% de nitrógeno en masa.
- **2.2:** Para volúmenes añadidos de hidróxido de sodio de 0, 9.65, 19.30, 28.95 cm³, respectivamente:

$$\text{pH} = 1.39, \quad 1.77, \quad 5.30, \quad 8.95.$$

- **2.3:** Una curva suave y creciente de pH frente al volumen que pase por estos cuatro puntos, ascienda bruscamente alrededor de 19.30 cm³ y luego se vuelva menos pronunciada en la región amortiguadora amonio–amoníaco.
- **2.4:** Es adecuado un intervalo de viraje de aproximadamente pH 4–6, que incluya el punto final a pH 5.30.
- **2.5:** Las masas molares son 73.00 g mol⁻¹ para un átomo de nitrógeno por molécula y 146.0 g mol⁻¹ para dos. Las masas moleculares relativas correspondientes son 73.00 y 146.0.

Solución

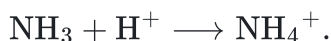
2.1 — Contenido de nitrógeno

Las especies que intervienen en las reacciones iónicas son el ion amonio, NH₄⁺ ([NH₄⁺]); el amoníaco, NH₃ (N); el ion hidróxido, OH⁻ ([OH⁻]); el agua, H₂O (O); y el ion hidrógeno acuoso, H⁺ ([H⁺], que representa un protón hidratado).

La digestión convierte el nitrógeno en ion amonio. La adición de hidróxido libera amoníaco:



El amoníaco destilado consume ácido en una proporción molar de 1 : 1:



El ácido restante se determina mediante neutralización:



La cantidad inicial de ácido es

$$n_{\text{ácido, inicial}} = (0.05000 \text{ dm}^3)(0.1010 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

La cantidad que queda tras la absorción del amoníaco es igual a la cantidad de valorante empleada en la valoración por retroceso:

$$n_{\text{ácido, restante}} = (0.01930 \text{ dm}^3)(0.1050 \text{ mol dm}^{-3}) = 2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Así, conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo,

$$n_{\text{N}} = n_{\text{amoníaco}} = (5.050 - 2.0265) \times 10^{-3} = 3.0235 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Utilizando la masa molar atómica del nitrógeno, 14.01 g mol^{-1} ,

$$m_{\text{N}} = (3.0235 \times 10^{-3})(14.01) = 0.0423592 \text{ g.}$$

Por tanto,

$$w_{\text{N}} = \frac{0.0423592}{0.2515} \times 100\% = 16.84\%.$$

2.2 — pH durante la valoración por retroceso

Antes de la valoración, la disolución de 50.00 cm^3 contiene:

$$n_{\text{ácido fuerte en exceso}} = 2.0265 \text{ mmol}, \quad n_{\text{amonio}} = 3.0235 \text{ mmol.}$$

El ácido fuerte domina el pH antes de su neutralización. A los 19.30 cm^3 , el amonio determina el pH. El hidróxido añadido posteriormente convierte parte del amonio en amoníaco, formando una disolución amortiguadora.

A los 0 cm^3

La disociación del amonio es despreciable en presencia de un exceso de ácido fuerte:

$$[\text{H}^+] = \frac{2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.05000 \text{ dm}^3} = 0.04053 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por consiguiente,

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.04053) = 1.39.$$

A los 9.65 cm^3

El hidróxido añadido neutraliza

$$n_{\text{hidróxido}} = (0.00965)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Por tanto, la cantidad de ácido fuerte restante es también $1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Teniendo en cuenta la dilución,

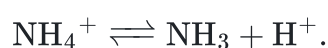
$$[\text{H}^+] = \frac{1.01325 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.00965} = 0.0169866 \text{ mol dm}^{-3},$$

de modo que

$$\text{pH} = 1.77.$$

A los 19.30 cm^3

El exceso de ácido fuerte se ha neutralizado. El amonio actúa como un ácido débil:



Su concentración analítica es

$$C = \frac{3.0235 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.01930} = 0.0436291 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Si se escribe $x = [\text{H}^+]$, el equilibrio del ácido débil da

$$K_a = \frac{x^2}{C - x}.$$

Como la disociación es pequeña, $C - x \approx C$, y por tanto

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = \sqrt{(5.7 \times 10^{-10})(0.0436291)} = 4.99 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Así,

$$\boxed{\text{pH} = 5.30.}$$

La aproximación está justificada porque $x/C \approx 1.1 \times 10^{-4}$.

A los 28.95 cm³

El hidróxido añadido después de la neutralización del ácido fuerte reacciona con el amonio:



La cantidad que reacciona en esta etapa es

$$n_{\text{hidróxido, adicional}} = (0.02895 - 0.01930)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned} n_{\text{amoníaco}} &= 1.01325 \text{ mmol}, \\ n_{\text{amonio}} &= 3.02350 - 1.01325 = 2.01025 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

Reordenando la expresión de disociación ácida del amonio,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

Ambas especies ocupan el mismo volumen, por lo que la relación entre sus concentraciones es igual a la relación entre sus cantidades en moles:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(5.7 \times 10^{-10}) + \log_{10} \left(\frac{1.01325}{2.01025} \right) \\ &= 9.2441 - 0.2975. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{pH} = 8.95.}$$

2.3 — Descripción de la curva de valoración

Dibuje el eje horizontal como **volumen de hidróxido de sodio 0.1050 M añadido**, desde 0 hasta aproximadamente 30 cm³, y el eje vertical como **pH**, desde aproximadamente 0 hasta 10.

Marque estos puntos:

Volumen añadido / cm ³	pH
0.00	1.39
9.65	1.77

Volumen añadido / cm ³	pH
19.30	5.30
28.95	8.95

Dibuje una curva suave que:

1. Comience a pH 1.39 y ascienda gradualmente pasando por (9.65, 1.77).
2. Se vuelva cada vez más pronunciada a medida que el exceso de ácido fuerte se aproxima a su agotamiento.
3. Pase por la región de pendiente pronunciada del punto final en (19.30, 5.30).
4. Se curve hacia un ascenso más suave después del punto final a medida que se forma la disolución amortiguadora amonio–amoníaco, hasta alcanzar (28.95, 8.95).

Etiquete 19.30 cm³ como el **volumen de equivalencia del exceso de ácido fuerte**.

2.4 — Intervalo de viraje del indicador

El indicador debe cambiar de color dentro de la parte de pendiente pronunciada de la curva que rodea el pH de equivalencia de 5.30. Un intervalo de viraje de aproximadamente

$$\boxed{\text{pH } 4-6}$$

es adecuado. Esto permite detectar la neutralización del exceso de ácido fuerte antes de que una fracción apreciable del amonio se haya convertido en amoníaco.

2.5 — Peso molecular del aminoácido

La cantidad de ácido inicialmente presente es de nuevo

$$n_{\text{ácido, inicial}} = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

La valoración por retroceso mide el ácido restante:

$$n_{\text{ácido, restante}} = (0.01750)(0.1050) = 1.8375 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Por consiguiente, la muestra de aminoácido produce

$$n_{\text{amoníaco}} = (5.050 - 1.8375) \times 10^{-3} = 3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Si cada molécula de aminoácido contiene z átomos de nitrógeno, entonces

$$n_{\text{aminoácido}} = \frac{n_{\text{amoníaco}}}{z},$$

por lo que su masa molar es

$$M = \frac{m}{n_{\text{aminoácido}}} = \frac{zm}{n_{\text{amoníaco}}}.$$

Para **un átomo de nitrógeno por molécula**,

$$\boxed{M = \frac{0.2345 \text{ g}}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 73.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Para **dos átomos de nitrógeno por molécula**,

$$\boxed{M = \frac{2(0.2345 \text{ g})}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 146.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las masas moleculares relativas adimensionales correspondientes son 73.00 y 146.0, respectivamente.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Oxohaluros de azufre: estructuras e identificación

El azufre forma muchos compuestos diferentes con oxígeno y halógenos (con el azufre como átomo central). Estos compuestos son principalmente moleculares, y muchos se hidrolizan fácilmente en agua.

3.1 Escriba las estructuras de Lewis de las moléculas SCl_2 , SO_3 , SO_2ClF , SF_4 y SBrF_5 .

3.2 Dibuje cuidadosamente las geometrías de las 5 moléculas. (Ignore las pequeñas desviaciones respecto a los ángulos «ideales».)

3.3 Se examinó un compuesto constituido por azufre (un átomo por molécula), oxígeno y uno o más átomos de los elementos F, Cl, Br y I. Se hizo reaccionar una pequeña cantidad de la sustancia con agua. Se hidrolizó por completo sin que se produjera oxidación ni reducción, y todos los productos de la reacción se disolvieron. Se añadieron disoluciones 0.1 M de una serie de reactivos de ensayo a pequeñas porciones separadas de una disolución diluida de la sustancia.

¿Qué iones se pretende detectar en los siguientes ensayos?

i) Adición de HNO_3 y AgNO_3 .

ii) Adición de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

iii) Ajuste a $\text{pH} = 7$ con NH_3 y adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Escriba las ecuaciones de las posibles reacciones en los ensayos:

iv) Adición de KMnO_4 , seguida de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, a una disolución ácida de la sustancia.

v) Adición de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

3.4 En la práctica, los ensayos de 3.3 dieron los siguientes resultados:

i) Un precipitado amarillento.

ii) Ningún precipitado.

iii) Ninguna reacción visible.

iv) Las observaciones principales fueron la desaparición del color característico del permanganato y la formación de un precipitado blanco al añadir $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

v) Ningún precipitado.

Escriba las fórmulas de los posibles compuestos, teniendo en cuenta los resultados de estos ensayos.

3.5 Finalmente, se realizó un análisis cuantitativo sencillo:

Se pesaron 7.190 g de la sustancia y se disolvieron en agua hasta obtener 250.0 cm³ de disolución. A 25.00 cm³ de esta disolución se añadieron ácido nítrico y suficiente AgNO₃ para asegurar la precipitación completa. Tras lavar y secar el precipitado, su masa fue de 1.452 g. Determine la fórmula del compuesto.

3.6 Escriba la ecuación que describe la reacción de la sustancia con agua.

Si no ha encontrado la fórmula del compuesto, utilice SOClF.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 3.1

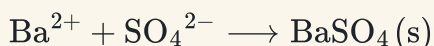
Molécula	SMILES	Enlaces del azufre	Pares solitarios del azufre
Dicloruro de azufre, SCl ₂	ClSCl	Dos enlaces simples	2
Trióxido de azufre, SO ₃	O=S(=O)=O	Tres enlaces dobles	0
Cloruro fluoruro de sulfurilo, SO ₂ ClF	O=S(=O)(F)Cl	Dos enlaces dobles con oxígeno y dos enlaces simples con halógenos	0
Tetrafluoruro de azufre, SF ₄	FS(F)(F)F	Cuatro enlaces simples	1
Bromuro pentafluoruro de azufre, SBrF ₅	FS(F)(F)(F)(F)Br	Seis enlaces simples	0

Cada halógeno terminal tiene **tres pares solitarios**; cada oxígeno de estas estructuras tiene **dos pares solitarios**. Todas las cargas formales son cero.

- **3.2** SCl₂: angular; SO₃: trigonal plana; SO₂ClF: tetraédrica; SF₄: de balancín, con un par solitario ecuatorial; SBrF₅: octaédrica.

• 3.3

- **i)** Cloruro [Cl⁻], bromuro [Br⁻] y yoduro [I⁻].
- **ii)** Sulfato [O⁻]S(=O)(=O)[O⁻].
- **iii)** Fluoruro [F⁻].
- **iv)** El sulfito [O⁻]S(=O)[O⁻] se oxida a sulfato, que a continuación precipita:

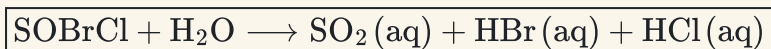


- **v)** El yoduro produce yoduro de cobre(I) y yodo:



- **3.4** Los posibles compuestos son el **bromuro de tionilo**, SOBr₂, O=S(Br)Br, y el **bromuro cloruro de tionilo**, SOBrCl, O=S(Cl)Br.

- **3.5** El compuesto que se pretende identificar es el **bromuro cloruro de tionilo**, SOBrCl . Las masas impresas presentan una pequeña discrepancia numérica, que se analiza más adelante.
- **3.6**



Solución

3.1 — Estructuras de Lewis

Los números totales de electrones de valencia son:

Molécula	Electrones de valencia
SCl_2	$6 + 2(7) = 20$
SO_3	$6 + 3(6) = 24$
SO_2ClF	$6 + 2(6) + 2(7) = 32$
SF_4	$6 + 4(7) = 34$
SBrF_5	$6 + 6(7) = 48$

Los enlaces y pares solitarios indicados en las Respuestas permiten contabilizar todos los electrones. Por ejemplo, en SF_4 , los cuatro enlaces utilizan ocho electrones, los pares solitarios de los átomos de flúor utilizan veinticuatro y los dos restantes forman un par solitario del azufre.

Estas son estructuras de Lewis convencionales con octeto expandido para el azufre cuando es necesario. SMILES representa la conectividad y los órdenes de enlace formales; no muestra explícitamente los pares solitarios ni las geometrías descritas a continuación. Del mismo modo, los SMILES iónicos utilizados más adelante no describen la red cristalina de un sólido.

3.2 — Geometrías moleculares

En el recuento según el modelo RPECV, cada enlace simple o múltiple constituye un dominio electrónico.

Molécula	Tipo RPECV	Descripción precisa del dibujo solicitado
SCl_2	AX_2E_2	Cuatro dominios electrónicos presentan una disposición tetraédrica. Dos posiciones contienen átomos de cloro y otras dos contienen pares solitarios, lo que da lugar a una molécula angular. El ángulo tetraédrico ideal de referencia es 109.5° .
SO_3	AX_3	Sitúe el azufre en el centro de un triángulo equilátero, con los tres átomos de oxígeno en sus vértices. Los cuatro átomos son coplanarios; los ángulos son de 120° .
SO_2ClF	AX_4	Sitúe el azufre en el centro de un tetraedro y los dos átomos de oxígeno, el cloro y el flúor en sus cuatro vértices. Los ángulos ideales son de 109.5° .
SF_4	AX_4E	Parta de una bipirámide trigonal. Sitúe el par solitario en una posición ecuatorial, dos átomos de flúor en las otras posiciones ecuatoriales y dos átomos de flúor en las posiciones axiales. Esto da lugar a una geometría de balancín: axial-axial 180° , ecuatorial-ecuatorial 120° y axial-ecuatorial 90° .
SBrF_5	AX_6	Sitúe el azufre en el centro de un octaedro. Coloque el bromo por encima del azufre, un átomo de flúor directamente por debajo y los otros cuatro átomos de flúor en los

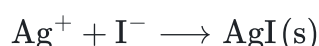
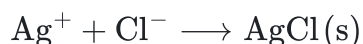
Molécula	Tipo RPECV	Descripción precisa del dibujo solicitado
		vértices de un cuadrado situado en el plano perpendicular. Los enlaces adyacentes forman ángulos de 90° , y los enlaces opuestos forman ángulos de 180° .

El par solitario de SF_4 ocupa una posición ecuatorial porque esa posición solo presenta dos interacciones de 90° con dominios vecinos, mientras que una posición axial tendría tres.

3.3 — Ensayos analíticos

i) Ácido nítrico y nitrato de plata

Los iones plata(I) $[\text{Ag}^+]$ detectan cloruro, bromuro y yoduro mediante precipitación:



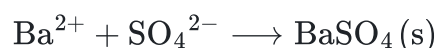
Los productos son:

- Cloruro de plata $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$: blanco.
- Bromuro de plata $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$: crema o amarillo pálido.
- Yoduro de plata $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$: amarillo.

El fluoruro de plata $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{F}^-]$ es soluble, por lo que este ensayo no permite detectar fluoruro. El ácido nítrico $\text{O}[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ suprime la interferencia debida a la precipitación de sulfito sin introducir un haluro.

ii) Nitrato de bario

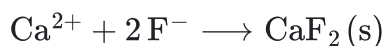
Los iones bario $[\text{Ba}^{+2}]$ detectan sulfato mediante la formación de sulfato de bario $[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, blanco e insoluble en medio ácido:



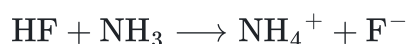
La acidez de la muestra hidrolizada es relevante: el sulfito no produce el mismo precipitado persistente e insoluble en medio ácido.

iii) Neutralización y nitrato de calcio

Los iones calcio $[\text{Ca}^{+2}]$ detectan fluoruro mediante la precipitación de fluoruro de calcio $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{F}^-] \cdot [\text{F}^-]$:



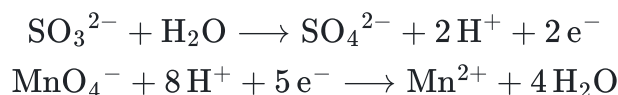
La neutralización evita que el fluoruro permanezca predominantemente como fluoruro de hidrógeno, HF . El amoníaco N acepta un protón y forma amonio $[\text{NH}_4^+]$:



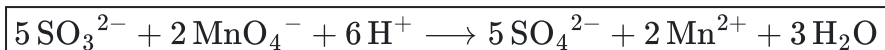
iv) Permanganato en medio ácido, seguido de nitrato de bario

El permanganato $[\text{O}^-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ oxida el azufre(IV) a azufre(VI) y se reduce a manganeso(II), $[\text{Mn}^{+2}]$.

Utilizando la notación del sulfito, las semirreacciones son:



Al multiplicar la primera por cinco y la segunda por dos se obtiene:

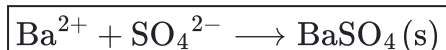


Aquí el agua es O, y los iones hidrógeno se representan mediante $[\text{H}^+]$.

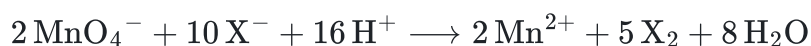
En disolución ácida, el azufre(IV) se encuentra principalmente como dióxido de azufre disuelto $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ e hidrogenosulfito $\text{O}=\text{S}(\text{O})[\text{O}^-]$, en lugar de sulfito libre. Una ecuación equivalente que utiliza hidrogenosulfito es:



La precipitación posterior es:



El permanganato también puede oxidar bromuro y yoduro:

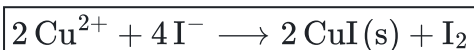


Para $\text{X} = \text{Br}$ o I , los productos son bromo Br_2 o yodo I_2 . En condiciones de acidez suficientemente elevada, el cloruro también puede oxidarse según esta ecuación a cloro Cl_2 .

Por tanto, la desaparición del color del permanganato por sí sola no es específica del azufre(IV). La formación de sulfato, demostrada por el posterior precipitado de bario, aporta la evidencia adicional decisiva.

v) Nitrato de cobre(II)

Los iones cobre(II) $[\text{Cu}^{2+}]$ oxidan el yoduro a yodo. El cobre reducido precipita como yoduro de cobre(I) $[\text{Cu}^+]$ · $[\text{I}^-]$, de color blanco:



Esta es la reacción de identificación del yoduro pertinente en este caso.

3.4 — Posibles compuestos

Bajo los supuestos de los ensayos cualitativos del problema:

1. El precipitado amarillento de plata indica la presencia de bromuro y/o yoduro. También puede haber cloruro en un precipitado mixto.
2. El resultado negativo del ensayo con cobre(II) excluye el yoduro. Por tanto, hay bromuro.
3. El resultado negativo del ensayo con calcio excluye el fluoruro.
4. La ausencia de un precipitado inicial de bario significa que no hay sulfato. La formación de sulfato de bario tras la oxidación muestra que el hidrolizado original contiene azufre(IV).

Como la hidrólisis no implicó oxidación ni reducción, el azufre del compuesto original también tenía el estado de oxidación +4.

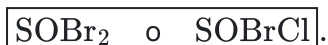
Sea su composición SO_aX_b , donde X representa halógenos monovalentes. Con el oxígeno en -2 y los halógenos en -1 ,

$$2a + b = 4.$$

Deben estar presentes tanto oxígeno como halógeno, por lo que $a \geq 1$ y $b \geq 1$. La única solución entera es

$$a = 1, \quad b = 2.$$

Por consiguiente, el compuesto es un dihaluro de tionilo. Como debe contener bromo, puede contener cloro y se excluyen el flúor y el yodo, las posibilidades son:



Sus nombres y SMILES son bromuro de tionilo $\text{O}=\text{S}(\text{Br})\text{Br}$ y bromuro cloruro de tionilo $\text{O}=\text{S}(\text{Cl})\text{Br}$. El análisis no determina una configuración absoluta en el azufre del haluro mixto.

3.5 — Identificación cuantitativa

La masa de sustancia original contenida en la alícuota es

$$m_{\text{alícuota}} = 7.190 \text{ g} \left(\frac{25.00 \text{ cm}^3}{250.0 \text{ cm}^3} \right) = 0.7190 \text{ g}.$$

El problema no proporciona masas atómicas. Utilizando masas atómicas estándar redondeadas en g mol^{-1} ,

$$\begin{aligned} M(\text{S}) &= 32.06, & M(\text{O}) &= 16.00, \\ M(\text{Cl}) &= 35.45, & M(\text{Br}) &= 79.90, & M(\text{Ag}) &= 107.87, \end{aligned}$$

se obtiene

$$\begin{aligned} M(\text{AgCl}) &= 143.32 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{AgBr}) &= 187.77 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Para el **bromuro de tionilo**, cada mol produce dos moles de bromuro de plata:

$$m_{\text{precipitado}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{207.86 \text{ g mol}^{-1}} (2 \times 187.77 \text{ g mol}^{-1}) = 1.299 \text{ g}.$$

Para el **bromuro cloruro de tionilo**, cada mol produce un mol de bromuro de plata y un mol de cloruro de plata:

$$m_{\text{precipitado}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{163.41 \text{ g mol}^{-1}} (187.77 + 143.32) \text{ g mol}^{-1} = 1.457 \text{ g}.$$

Candidato	Masa prevista del precipitado
SOBr_2	1.299 g
SOBrCl	1.457 g
Valor experimental	1.452 g

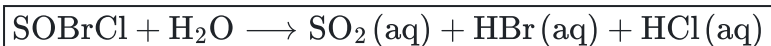
El valor indicado identifica claramente el haluro mixto como la respuesta prevista:



No obstante, su masa prevista difiere del valor impreso en aproximadamente 0.0048 g, o un 0.33%. El redondeo habitual de las masas atómicas no explica esa diferencia.

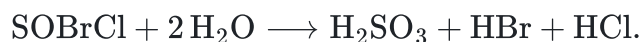
3.6 — Hidrólisis

El bromuro cloruro de tionilo se hidroliza para dar dióxido de azufre, bromuro de hidrógeno Br y cloruro de hidrógeno Cl :



La indicación de estado acuoso respeta la afirmación del enunciado de que todos los productos se disolvieron.

Utilizando la representación convencional mediante ácido sulfuroso, ácido sulfuroso $\text{O}=\text{S}(\text{O})\text{O}$, la misma hidrólisis suele escribirse:



Aquí H_2SO_3 denota el sistema acuoso de azufre(IV). El azufre permanece en el estado de oxidación +4, por lo que la hidrólisis no implica ningún cambio redox.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Química del platino y oxidación catalítica del monóxido de carbono

El óxido de platino(IV) no se encuentra en la naturaleza, pero puede prepararse en el laboratorio. El óxido de platino(IV) sólido está en equilibrio con el platino metálico y el oxígeno gaseoso a 1 atm ($= 1.01325 \times 10^5$ Pa) y 650 °C.

4.1 Esto sugiere que las condiciones en la Tierra, cuando se formaron los minerales que conocemos, eran:

- [1] $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}, t = 650 \text{ °C};$
- [2] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, t < 650 \text{ °C};$
- [3] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}, t < 650 \text{ °C};$
- [4] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, t > 650 \text{ °C};$
- [5] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}, t > 650 \text{ °C}$

Marque la alternativa más probable [1] – [5] en la hoja de respuestas. Tenga en cuenta que solo se aceptará que se marque una alternativa.

4.2 ¿Cuáles son los valores de ΔG y K_p para la formación de óxido de platino(IV) a una presión de oxígeno de 1 atm y una temperatura de 650 °C?

La preparación del óxido de platino(IV) consiste en hervir una disolución que contiene iones hexacloroplatinato(IV) con carbonato de sodio. En este proceso se forma $\text{PtO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, que a su vez se convierte en óxido de platino(IV) mediante una posterior filtración y un tratamiento térmico. En lo que sigue suponemos que $n = 4$.

El $\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ puede disolverse en ácidos y bases fuertes.

4.3 Escriba las ecuaciones ajustadas de la preparación del óxido de platino(IV) según el procedimiento indicado anteriormente.

4.4 Escriba las ecuaciones ajustadas de la disolución de $\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ tanto en ácido clorhídrico como en hidróxido de sodio.

El platino se encuentra en la naturaleza principalmente como metal (en mezcla o aleado con otros metales preciosos). El platino se disuelve en agua regia con formación de iones hexacloroplatinato(IV). El agua regia es una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados en proporción 3 : 1, y del cloruro de nitrosilo (NOCl) y el cloro atómico que se forman al mezclarlos. Se considera que este último es el componente activo que provoca la disolución.

Los iones hexacloroplatinato(IV) pueden precipitarse como hexacloroplatinato(IV) de diamonio y, mediante la descomposición térmica de este compuesto, se forman platino finamente pulverizado y productos gaseosos.

4.5 Escriba las ecuaciones ajustadas de la formación del agua regia y de su reacción con el platino.

4.6 Escriba la ecuación ajustada de la descomposición térmica del hexacloroplatinato(IV) de diamonio a temperatura elevada.

A partir del hexacloroplatinato(IV) de diamonio podemos preparar $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, que se presenta en las formas cis ($\Delta_f H^0 = -467.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -228.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) y trans ($\Delta_f H^0 = -480.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -222.8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.7 La existencia de estos isómeros muestra que $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ tiene geometría:

- [1] lineal,
- [2] plana,
- [3] tetraédrica,
- [4] octaédrica.

Marque la alternativa correcta [1] – [4] en la hoja de respuestas.

4.8 ¿Es termodinámicamente más estable la forma cis o la forma trans?

El platino se utiliza como catalizador en los automóviles modernos. En el catalizador, el monóxido de carbono ($\Delta_f H^0 = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -137.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) reacciona con el oxígeno para formar dióxido de carbono ($\Delta_f H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.9 ¿Es espontánea la reacción a 25 °C?

- [1] sí, o
- [2] no.

¿Es la reacción:

- [3] endotérmica, o
- [4] exotérmica?

Calcule ΔS° para la reacción.

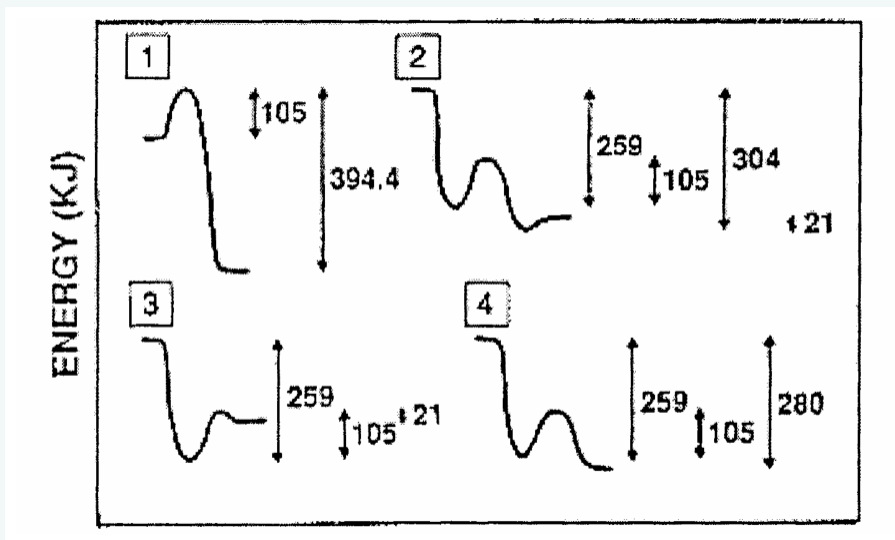
Determine si la entropía del sistema de reacción

- [5] aumenta, o
- [6] disminuye.

4.10 Obtenga una expresión para la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura en este caso.

La reacción catalítica global es sencilla, mientras que el mecanismo de reacción en fase homogénea es muy complicado, con un gran número de etapas de reacción, y su transcurso es difícil de controlar debido a su marcado carácter de reacción en cadena. Con platino como catalizador, las etapas de reacción significativas son: (i) la adsorción de CO y la adsorción/disociación de O₂ ($\Delta H = -259$ kJ por mol de CO + O), (ii) su activación (105 kJ por mol de CO + O) y (iii) la reacción y la desorción de CO₂ ($\Delta H = 21$ kJ por mol de CO₂).

Un diagrama de energía unidimensional de la oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono catalizada por platino puede representarse como:



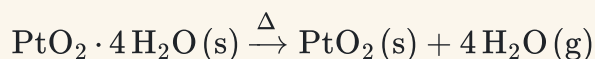
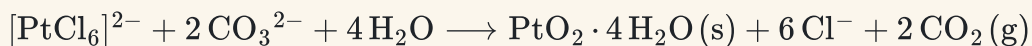
4.11 Marque la alternativa correcta [1] – [4] en la hoja de respuestas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

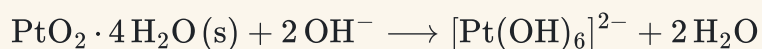
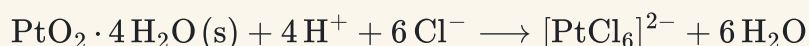
Respuestas

Los nombres de las especies y sus SMILES se recogen en la Solución.

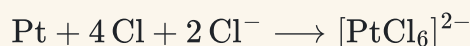
- **4.1:** [4], $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}$, $t > 650^\circ \text{C}$, utilizando el argumento cualitativo previsto sobre la estabilidad del óxido.
- **4.2:** $\Delta_r G = 0$, $K_p = 1$, tomando $p^\circ = 1 \text{ atm}$.
- **4.3:**



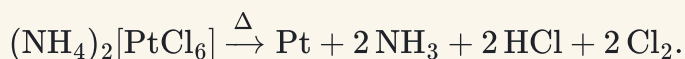
- **4.4:**



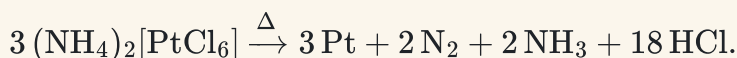
- **4.5:** Según la descripción en términos de cloro atómico especificada en el problema,



- **4.6:** Una descomposición primaria formal es



Si se tiene en cuenta la reacción posterior entre el amoníaco y el cloro, se obtiene el balance neto con formación de nitrógeno



La falta de especificación de los productos gaseosos exige la salvedad que se comenta más adelante.

- **4.7:** **[2]**, concretamente **plana cuadrada**.
- **4.8:** **Cis**, porque su energía de Gibbs estándar de formación es menor.
- **4.9:** **[1] sí; [4] exotérmica; [6] la entropía disminuye**. Para $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$,

$$\Delta_r H^\circ = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -257.1 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Para $2 \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2$, estos valores se duplican.

- **4.10:** Para la reacción que produce un mol de dióxido de carbono, suponiendo que la entalpía y la entropía de reacción son independientes de la temperatura,

$$K_p(T) \simeq \exp\left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45\right).$$

Por tanto, K_p disminuye al aumentar la temperatura.

- **4.11:** **[2]**. Los niveles de energía relativos son 0, -259, -154, -304, -283 kJ mol⁻¹, en el orden de la reacción.

Solución

Nombres químicos y SMILES

Los siguientes identificadores abarcan las especies utilizadas en las respuestas. Los enlaces dativos se escriben con →. Los complejos de platino(IV) son octaédricos; la estereoquímica plana cuadrada de los dos isómeros de platino(II) se especifica explícitamente.

El platino metálico y los óxidos son sólidos con estructuras extendidas, por lo que sus entradas representan un átomo o la composición formal de una unidad fórmula, no una estructura molecular discreta. Los SMILES tampoco especifican los estados de espín de los gases ni los sitios de adsorción sobre el catalizador.

Especie y nombre	SMILES
Pt, platino	[Pt]
PtO ₂ , óxido de platino(IV), composición formal	[Pt+4].[O-2].[O-2]
PtO ₂ · 4 H ₂ O, óxido de platino(IV) hidratado, composición formal	[Pt+4].[O-2].[O-2].O.O.O.O
[PtCl ₆] ²⁻ , ion hexacloroplatinato(IV)	[Cl-]→[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])
[Pt(OH) ₆] ²⁻ , ion hexahidroxoplatinato(IV)	[OH-]→[Pt+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])

Especie y nombre	SMILES
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, hexacloroplatinato(IV) de diamonio	<chem>[NH4+] . [NH4+] . [Cl-] -> [Pt+4] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-])</chem>
cis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, cis-diamminodicloridoplatino(II), cisplatino	<chem>[NH3] -> [Pt@SP1+2] (<- [NH3]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]</chem>
trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, trans-diamminodicloridoplatino(II), transplatino	<chem>[NH3] -> [Pt@SP2+2] (<- [NH3]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]</chem>
Na_2CO_3 , carbonato de sodio	<chem>[Na+] . [Na+] . [O-] C(=O) [O-]</chem>
NaOH , hidróxido de sodio	<chem>[Na+] . [OH-]</chem>
CO_3^{2-} , ion carbonato	<chem>[O-] C(=O) [O-]</chem>
H^+ , ion hidrógeno	<chem>[H+]</chem>
Cl^- , ion cloruro	<chem>[Cl-]</chem>
OH^- , ion hidróxido	<chem>[OH-]</chem>
NH_4^+ , ion amonio	<chem>[NH4+]</chem>
NH_4Cl , cloruro de amonio	<chem>[NH4+] . [Cl-]</chem>
H_2O , agua	<chem>O</chem>
HCl , cloruro de hidrógeno; ácido clorhídrico cuando está disuelto en agua	<chem>Cl</chem>
HNO_3 , ácido nítrico	<chem>O[N+] (=O) [O-]</chem>
NOCl , cloruro de nitrosilo	<chem>O=NC1</chem>
Cl , cloro atómico	<chem>[Cl]</chem>
Cl_2 , cloro molecular	<chem>ClCl</chem>
NH_3 , amoníaco	<chem>N</chem>
N_2 , nitrógeno	<chem>N#N</chem>
O_2 , oxígeno	<chem>O=O</chem>
O , oxígeno atómico	<chem>[O]</chem>
CO , monóxido de carbono	<chem>[C-]#[O+]</chem>
CO_2 , dióxido de carbono	<chem>O=C=O</chem>

4.1

Considere el equilibrio



La disminución de la presión parcial de oxígeno favorece la descomposición, que produce oxígeno. Bajo el supuesto previsto de que la formación del óxido es exotérmica, el aumento de la temperatura también favorece la descomposición.

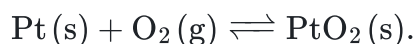
Por tanto, la combinación que favorece más claramente al platino nativo frente a su óxido es

$$p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, \quad t > 650^\circ\text{C},$$

es decir, [4].

4.2

Para la formación,



La energía de Gibbs de reacción es cero en el equilibrio:

$$\boxed{\Delta_r G = 0}.$$

Las actividades de los sólidos puros son iguales a la unidad. Definiendo una constante de equilibrio adimensional con $p^\circ = 1 \text{ atm}$,

$$K_p = \frac{a(\text{PtO}_2)}{a(\text{Pt})[p(\text{O}_2)/p^\circ]} = \frac{p^\circ}{p(\text{O}_2)}.$$

Como la presión de oxígeno en el equilibrio es 1 atm,

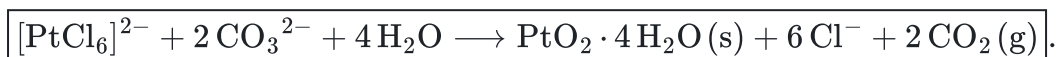
$$\boxed{K_p = 1}.$$

Con esta convención para la presión estándar, también se cumple $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$.

Si, en cambio, se utiliza un cociente de presiones dimensional sin normalizar, su valor es 1 atm^{-1} .

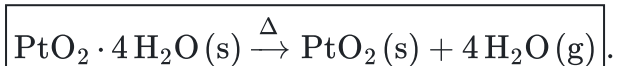
4.3

El carbonato actúa como base, permitiendo la precipitación del óxido hidratado mientras se libera dióxido de carbono. La ecuación iónica neta es



Ambos miembros tienen una carga de -6 , y todos los átomos están balanceados. Los iones sodio son espectadores. El platino permanece en el estado de oxidación $+IV$, por lo que no se trata de una reacción redox.

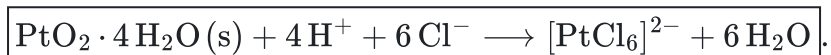
Tras la filtración, el calentamiento elimina el agua:



4.4

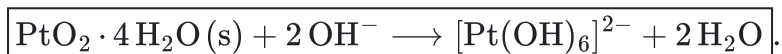
El óxido hidratado es anfótero.

En ácido clorhídrico, los protones convierten los grupos óxido/hidróxido en agua, y el cloruro se coordina al platino:



La carga total es -2 en cada miembro.

En hidróxido de sodio, el producto soluble es el ion hexahidroxoplatinato(IV):



De nuevo, ambos miembros tienen una carga de -2 . El platino permanece en $+IV$ en ambas reacciones.

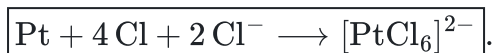
4.5

Siguiendo la descripción explícita del problema en términos de cloro atómico, al mezclar los ácidos se obtiene



El nitrógeno se reduce de $+V$ en el ácido nítrico a $+III$ en el cloruro de nitrosilo. En correspondencia, dos iones cloruro se oxidan a dos átomos de cloro neutros.

El platino reacciona entonces según

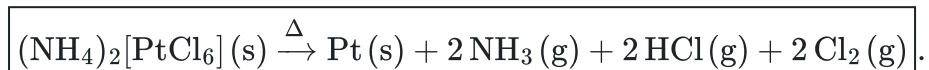


El platino pierde cuatro electrones y se convierte en platino(IV); cada uno de los cuatro átomos de cloro gana un electrón. Otros dos iones cloruro completan el complejo octaédrico de número de coordinación seis.

Estas ecuaciones utilizan el modelo de cloro atómico indicado en la pregunta; no establecen un mecanismo detallado de disolución.

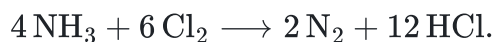
4.6

Una ecuación ajustada de descomposición formal en platino, amoníaco, cloruro de hidrógeno y cloro es

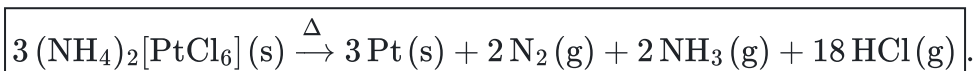


Aquí el platino se reduce de $+IV$ a cero, y cuatro ligandos cloruro se oxidan a dos moléculas de cloro. Los átomos restantes forman amoníaco y cloruro de hidrógeno.

Sin embargo, el amoníaco y el cloro pueden seguir reaccionando. Un balance con formación de nitrógeno es

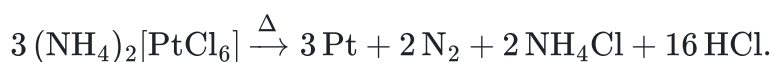


Al sumar esta ecuación a tres veces la descomposición formal anterior, se obtiene



En esta reacción neta, cuatro átomos de nitrógeno se oxidan de $-III$ a cero y proporcionan los doce electrones necesarios para reducir tres centros de platino(IV).

Al agrupar dos moléculas de amoníaco y dos de cloruro de hidrógeno como cloruro de amonio, se obtiene el balance correspondiente en unidades fórmula



A temperatura elevada, el cloruro de amonio volátil puede representarse mediante su disociación en amoníaco y cloruro de hidrógeno. Estas ecuaciones distinguen la descomposición primaria de la química secundaria de los gases; el enunciado no especifica la composición gaseosa final.

4.7

Hay cuatro ligandos alrededor del platino. En una disposición tetraédrica, todos los pares de posiciones de los ligandos son equivalentes, por lo que un complejo que contiene dos ligandos de cada tipo no puede tener formas cis y trans distintas.

Una disposición plana cuadrada permite:

- **Cisplatino:** los dos ligandos cloruro son adyacentes, con un ángulo Cl–Pt–Cl de aproximadamente 90° ; los ligandos amoníaco también son adyacentes.
- **Transplatino:** los ligandos cloruro están en posiciones opuestas, con un ángulo Cl–Pt–Cl de 180° ; los ligandos amoníaco también están en posiciones opuestas.

Los cuatro átomos donadores y el átomo de platino se encuentran en un mismo plano. Por tanto, la respuesta es **[2], plana**, concretamente **plana cuadrada**. Los SMILES estereoquímicos se indican en la tabla de identificadores.

4.8

La estabilidad termodinámica a temperatura y presión fijas viene determinada por la energía de Gibbs. Para la conversión de cis a trans,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{trans}) - \Delta_f G^\circ(\text{cis}) \\ &= -222.8 - (-228.7) \\ &= +5.9 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

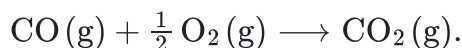
Por tanto, la conversión a trans es desfavorable en las condiciones estándar de los datos proporcionados:

La forma cis es termodinámicamente más estable.

Aunque la forma trans tiene una entalpía de formación menor, su contribución entrópica hace que su energía de Gibbs sea mayor.

4.9

Utilice la reacción normalizada a un mol de monóxido de carbono:



La entalpía y la energía de Gibbs estándar de formación del oxígeno elemental en su estado estándar son cero.

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -393.5 - (-110.5) \\ &= \boxed{-283.0 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -394.4 - (-137.3) \\ &= \boxed{-257.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Como $\Delta_r G^\circ < 0$, la reacción directa es espontánea en condiciones estándar a 25°C : **[1]**. Como $\Delta_r H^\circ < 0$, es exotérmica: **[4]**.

Utilizando

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

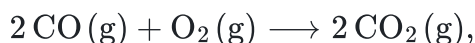
a $T = 298.15 \text{ K}$,

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= \frac{-283.0 - (-257.1)}{298.15} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.\end{aligned}$$

La entropía del sistema disminuye: **[6]**, de acuerdo con la reducción de 1.5 moles de gas a 1 mol de gas.

Esto no contradice la espontaneidad: el calor liberado aumenta la entropía del entorno en una cantidad mayor que la disminución de la entropía del sistema.

Para la ecuación con coeficientes enteros



los valores correspondientes son

$$\Delta_r H^\circ = -566.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -514.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -173.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

donde «por mol» se refiere ahora a un mol de reacción tal como está escrita.

4.10

Para la reacción con un mol de monóxido de carbono,

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\circ}{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}.$$

La relación exacta de van 't Hoff es

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}}.$$

Si $\Delta_r H^\circ$ se considera constante, la integración da

$$\boxed{\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_0)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}.$$

De manera equivalente, considerando que tanto la entalpía como la entropía de reacción son independientes de la temperatura,

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

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

$$\ln K_p(T) = \frac{283000}{8.314 T} - \frac{86.869}{8.314},$$

por lo que

$$\boxed{K_p(T) \simeq \exp \left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45 \right)}.$$

A 298.15 K, esto da aproximadamente

$$K_p = 1.1 \times 10^{45}.$$

Como la reacción es exotérmica, $d \ln K_p / dT < 0$: al aumentar la temperatura disminuye la constante de equilibrio.

Si la reacción se escribe, en cambio, como $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$, su constante de equilibrio es el cuadrado de la anterior:

$$K_{p,2}(T) \simeq \exp\left(\frac{6.808 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 20.90\right).$$

4.11

Tome los reactivos gaseosos y la superficie libre de platino como el cero de energía, por mol de monóxido de carbono oxidado.

1. La adsorción y la disociación del oxígeno disminuyen la energía en 259 kJ mol^{-1} :

$$E_{\text{reactivos adsorbidos}} = -259 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2. La barrera de activación se encuentra 105 kJ mol^{-1} por encima de esos reactivos adsorbidos:

$$E_{\text{estado de transición}} = -259 + 105 = -154 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3. El producto gaseoso final debe situarse en el nivel correspondiente a la entalpía de reacción global calculada en 4.9:

$$E_{\text{producto gaseoso}} = -283 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. La desorción requiere 21 kJ mol^{-1} , por lo que el dióxido de carbono adsorbido se sitúa por debajo del producto gaseoso:

$$E_{\text{producto adsorbido}} = -283 - 21 = -304 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El perfil requerido comienza, por tanto, en cero, desciende a -259 , asciende a -154 , desciende a -304 y finalmente asciende a -283 kJ mol^{-1} .

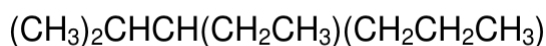
Este es el **diagrama [2]**. El catalizador proporciona una vía de reacción con intermedios superficiales, pero no modifica la entalpía de reacción global ni la constante de equilibrio.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Preguntas de opción múltiple sobre química orgánica

Solo hay una respuesta correcta para cada pregunta

5.1 ¿Cuál es el nombre sistemático correcto (nombre IUPAC) del compuesto que se muestra a continuación?

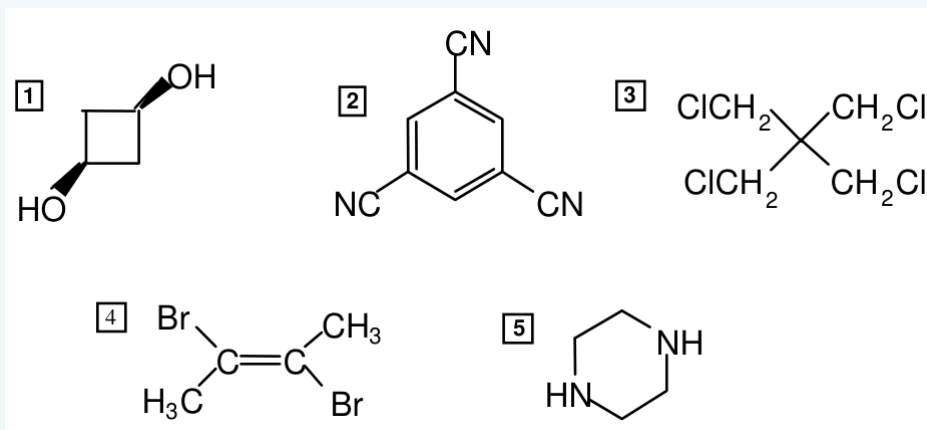


1. 3-Isopropilhexano
2. 2-Metil-3-propilpentano
3. Etil isopropil propil metano
4. 3-Hexilpropano
5. 3-Etil-2-metilhexano

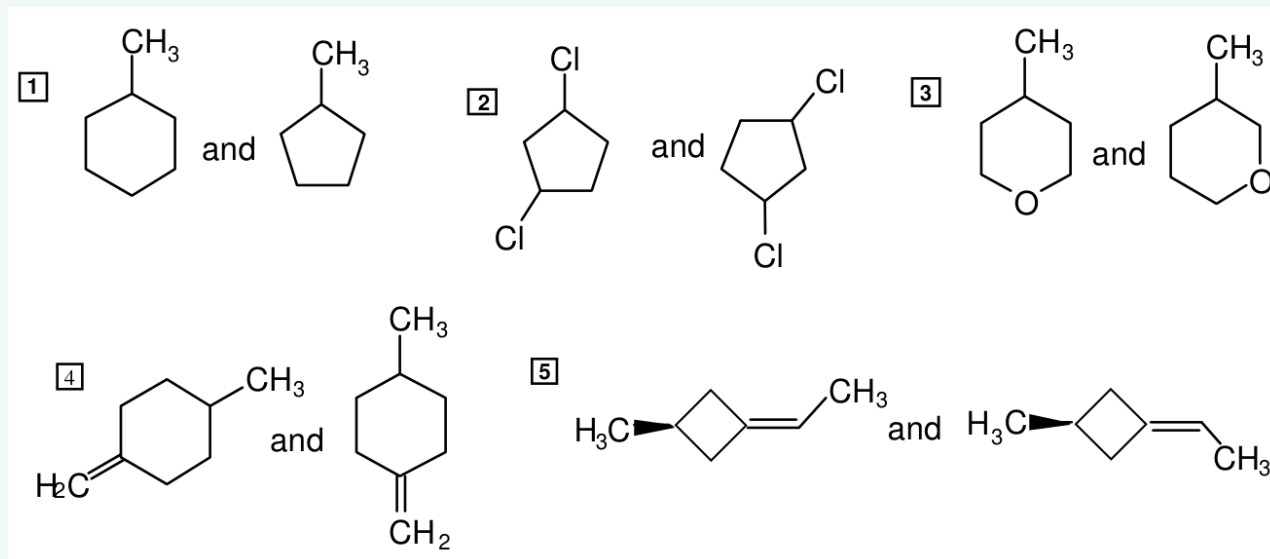
5.2 ¿Cuántos isómeros, incluidos los estereoisómeros, que contengan únicamente átomos de carbono saturados existen para C_5H_{10} ?

1. 4 isómeros
2. 5 isómeros
3. 6 isómeros
4. 7 isómeros
5. 8 isómeros

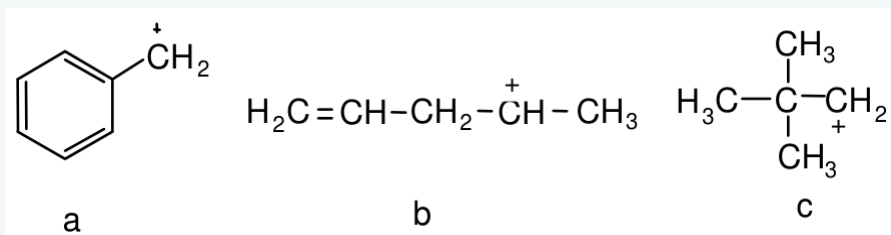
5.3 ¿Cuál de los siguientes compuestos tiene un momento dipolar significativamente distinto de cero?



5.4 ¿Cuál de las siguientes opciones es un par de isómeros estructurales?

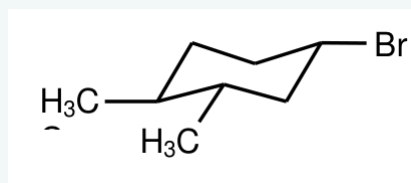


5.5 ¿Cuál de las siguientes cinco opciones indica el orden correcto de estabilidad relativa de los cationes a, b y c tal como se representan a continuación (el más estable primero)?



1. $a > b > c$
2. $b > c > a$
3. $c > a > b$
4. $a > c > b$
5. $b > a > c$

5.6 ¿Cuál es el descriptor estereoquímico correcto del compuesto ópticamente activo representado a continuación?



1. $1R, 3R, 4R$
2. $1R, 3R, 4S$
3. $1R, 3S, 4R$
4. $1S, 3S, 4R$
5. $1S, 3S, 4S$

5.7 Todas las moléculas representadas a continuación son compuestos neutros. ¿Cuál de ellas **no** contiene una carga formal positiva y una carga formal negativa?

- | | | |
|--|---|--|
| <input type="text" value="1"/> $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$ | <input type="text" value="2"/> $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{CH}_3$ | <input type="text" value="3"/> $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}$ |
| <input type="text" value="4"/> $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{O}$ | <input type="text" value="5"/> $\text{F}_3\text{B}-\text{O}(\text{CH}_3)_2$ | |

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

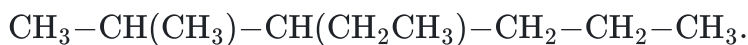
Respuestas

- **5.1 — Opción 5:** 3-etil-2-metilhexano, CC(C)C(CC)CCC.
- **5.2 — Opción 4:** 7 isómeros.
- **5.3 — Opción 1:** cis-ciclobutano-1,3-diol, O[C@H]1C[C@@H](O)C1.
- **5.4 — Opción 3:** 4-metiloxano, CC1CCOCC1, y 3-metiloxano, CC1COCCC1.
- **5.5 — Opción 1:** $a > b > c$.
- **5.6 — Opción 5:** $(1S, 3S, 4S)$, utilizando la numeración implícita en las opciones.
- **5.7 — Opción 2:** N,N,O-trimetilhidroxilamina, CN(C)OC.

Solución

5.1 — Selección y numeración de la cadena principal

La cadena continua de carbonos más larga contiene seis átomos de carbono. Entre las posibles cadenas de seis carbonos, se elige la que presenta el mayor número de sustituyentes:



Esta cadena tiene un grupo metilo y un grupo etilo. La numeración desde el extremo más cercano da los localizadores 2, 3, en lugar de 4, 5.

Los nombres de los sustituyentes se escriben en orden alfabético, por lo que etil precede a metil. Por tanto, el nombre es **3-etil-2-metilhexano**, opción **5**.

La cadena alternativa de seis carbonos en la que se basa «3-isopropilhexano» tiene un solo sustituyente y no es la elección correcta de la cadena principal.

5.2 — Recuento de los isómeros saturados

El grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1.$$

Como todos los átomos de carbono deben estar saturados, este grado de insaturación debe corresponder a un anillo, en lugar de a un doble enlace. Por tanto, los compuestos son cicloalcanos monocíclicos.

Las posibilidades son:

Isómero	SMILES
Ciclopentano	<chem>C1CCCC1</chem>
Metilciclobutano	<chem>CC1CCC1</chem>
Etilciclopropano	<chem>CCC1CC1</chem>
1,1-Dimetilciclopropano	<chem>CC1(C)CC1</chem>
cis-(1R,2S)-1,2-Dimetilciclopropano	<chem>C[C@H]1[C@@H](C)C1</chem>
trans-(1R,2R)-1,2-Dimetilciclopropano	<chem>C[C@H]1[C@H](C)C1</chem>
trans-(1S,2S)-1,2-Dimetilciclopropano	<chem>C[C@@H]1[C@@H](C)C1</chem>

El compuesto cis-1,2-dimetilado es meso: su imagen especular es superponible. El compuesto trans existe en forma de dos enantiómeros distintos.

En consecuencia,

$$N = 4 + 1 + 2 = \boxed{7}.$$

Las conformaciones que se interconvierten mediante movimientos ordinarios del anillo no se cuentan por separado. La respuesta es la opción **4**.

5.3 — Dipolos moleculares

En la opción **1**, ambos grupos hidroxilo se representan con cuñas sólidas, por lo que se encuentran en la misma cara del anillo. La molécula es **cis-ciclobutano-1,3-diol**.

Las componentes de los dipolos de los dos grupos hidroxilo perpendiculares al anillo se refuerzan mutuamente. Por tanto, producen un dipolo resultante considerable.

Las demás opciones ilustran la cancelación en disposiciones moleculares simétricas:

Opción	Compuesto y SMILES	Argumento de simetría
2	Benceno-1,3,5-tricarbonitrilo, <chem>N#Cc1cc(C#N)cc(C#N)c1</chem>	Los dipolos de los tres grupos nitrilo equivalentes están dispuestos a 120° y se cancelan.
3	Tetrakis(clorometil)metano, <chem>C1CC(CC1)(CC1)CC1</chem>	Una disposición simétrica de los cuatro brazos equivalentes permite que sus dipolos se cancelen.
4	(E)-2,3-Dibromobut-2-eno, <chem>C/C(Br)=C(Br)/C</chem>	La disposición trans da lugar a dipolos de enlace opuestos y a un esqueleto molecular centrosimétrico.
5	Piperazina, <chem>N1CCNCC1</chem>	Su conformación de silla simétrica presenta grupos amina opuestos y un centro de inversión.

Por tanto, la respuesta prevista es la **opción 1**. Las conformaciones utilizadas para los compuestos 3 y 5 no están especificadas por sus SMILES.

5.4 — Isomería constitucional

Los isómeros estructurales, o constitucionales, tienen la misma fórmula molecular, pero distintas conexiones entre los átomos.

En la opción **3**, ambos compuestos tienen la fórmula molecular $C_6H_{12}O$. Al numerar el heterociclo de seis miembros a partir del oxígeno, al que se asigna la posición 1:

- La estructura de la izquierda tiene su grupo metilo en la posición 4: **4-metiloxano**, CC1CCOCC1.
- La estructura de la derecha tiene su grupo metilo en la posición 3: **3-metiloxano**, CC1COCCC1.

Trasladar el punto de unión del metilo de la posición 4 a la posición 3 cambia la conectividad. Por tanto, estos compuestos son isómeros constitucionales.

Los dos miembros de la opción 1 tienen fórmulas moleculares distintas. Las opciones 2, 4 y 5 mantienen la misma conectividad dentro de cada par. La respuesta es la **opción 3**.

5.5 — Estabilidad de los carbocationes

Los tres cationes son:

Catión	Identificación y SMILES	Estabilización principal
<i>a</i>	Catión bencilo, <chem>[CH2+]c1ccccc1</chem>	Deslocalización por resonancia hacia el anillo aromático
<i>b</i>	Catión pent-4-en-2-ilo, <chem>C=CC[CH+]C</chem>	Un carbocatión secundario, estabilizado por los grupos alquilo adyacentes
<i>c</i>	Catión neopentilo, <chem>CC(C)(C)[CH2+]</chem>	Un carbocatión primario sin enlaces carbono–hidrógeno adyacentes que permitan la hiperconjugación C–H ordinaria

El catión bencilo es el más estable porque su orbital *p* vacío está conjugado con el anillo aromático, lo que distribuye la carga positiva entre varios átomos.

El catión b es **homoalílico**, no alílico: un grupo metileno saturado separa el doble enlace del carbono con carga positiva. Por ello, carece de la estabilización por resonancia alílica ordinaria, pero su sustitución secundaria hace que siga siendo más estable que c .

La expresión «tal como se representan» excluye la estabilización obtenida al transponer un catión para dar una estructura diferente. Por tanto,

$$a > b > c,$$

que corresponde a la opción 1.

5.6 — Configuración absoluta

Se utiliza la numeración implícita en las opciones: el carbono que lleva el bromo es C1; al avanzar por el borde inferior de la silla se encuentran C2, C3, que lleva un metilo, y C4, que lleva otro metilo.

Los tres sustituyentes representados son **ecuatoriales**. El bromo en C1 y el metilo en C3 están en la misma cara; el metilo en C4 está en la cara opuesta.

Las prioridades de Cahn–Ingold–Prelog son:

Centro	Prioridades, de mayor a menor	Configuración
C1	Br > recorrido del anillo por C2 > recorrido del anillo por C6 > H	<i>S</i>
C3	Recorrido del anillo por C4 > recorrido del anillo por C2 > metilo > H	<i>S</i>
C4	Recorrido del anillo por C3 > recorrido del anillo por C5 > metilo > H	<i>S</i>

En C1, los dos recorridos del anillo empatan inicialmente. El recorrido por C2 llega primero a C3, sustituido con un metilo, y por tanto tiene prioridad sobre el recorrido por C6.

En C3, el C4 adyacente está unido a otros dos átomos de carbono y a un hidrógeno, mientras que C2 está unido a otro carbono y a dos hidrógenos. Por tanto, el recorrido por C4 tiene mayor prioridad. La comparación análoga en C4 favorece el recorrido por C3.

Para hacer explícita la asignación espacial, un hexágono plano equivalente, numerado en sentido horario con C1 a la derecha, presenta:

- un enlace al bromo de trazos discontinuos en C1;
- un enlace al metilo de trazos discontinuos en C3;
- un enlace al metilo en cuña sólida en C4.

En C1 y C3, la secuencia de prioridades proyectada sigue el sentido horario, pero el hidrógeno apunta hacia el observador, por lo que la asignación se invierte a *S*. En C4, el hidrógeno apunta en dirección opuesta al observador y la secuencia sigue el sentido antihorario, lo que también da *S*.

Por tanto,

$$(1S, 3S, 4S),$$

opción 5.

Con la numeración de localizadores más bajos utilizada para su nombre sistemático, la molécula es **(1S,2S,4S)-4-bromo-1,2-dimetilciclohexano**, Br[C@@H]1C[C@H](C)[C@@H](C)CC1. Este SMILES especifica la configuración; el dibujo especifica además la conformación de silla con los tres sustituyentes ecuatoriales.

5.7 — Cargas formales

Para un átomo,

$$FC = V - N_{\text{nonbonding}} - \frac{N_{\text{bonding}}}{2},$$

donde V es el número de electrones de valencia del átomo neutro.

En la **N,N,O-trimetilhidroxilamina**, CN(C)OC , el nitrógeno tiene tres enlaces sencillos y un par solitario, mientras que el oxígeno tiene dos enlaces sencillos y dos pares solitarios:

$$FC(\text{N}) = 5 - 2 - 3 = 0, \quad FC(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

Ninguno de los dos átomos tiene carga formal.

Como comparación, la asignación de cargas formales a las cinco estructuras da:

Opción	Compuesto y SMILES con cargas explícitas	Cargas formales
1	Aducto trimetilamina-trimetilborano, $\text{C}[\text{N}^+](\text{C})(\text{C})[\text{B}^-](\text{C})(\text{C})\text{C}$	Nitrógeno +1, boro -1
2	N,N,O-Trimetilhidroxilamina, CN(C)OC	Todos los átomos sin carga
3	Diazometano, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	Nitrógeno central +1, nitrógeno terminal -1
4	N-óxido de trimetilamina, $\text{C}[\text{N}^+](\text{C})(\text{C})[\text{O}^-]$	Nitrógeno +1, oxígeno -1
5	Aducto trifluoruro de boro-éter dimetilíco, $\text{F}[\text{B}^-](\text{F})(\text{F})[\text{O}^+](\text{C})\text{C}$	Boro -1, oxígeno +1

En los aductos 1 y 5, el par solitario del nitrógeno o del oxígeno se dona al boro. Al representar ese enlace donador-aceptor como el enlace sencillo dibujado, el boro tetracoordinado tiene una carga formal de -1; el átomo donador tiene una carga formal de +1.

Por tanto, la única estructura sin cargas formales separadas es la **opción 2**.

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

Problema 6: Estructura de un compuesto ópticamente activo $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$

Un compuesto ópticamente activo **A** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$) presenta, entre otras, una absorción intensa en el IR a $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, y dos señales de intensidad media a 1580 y 1500 cm^{-1} . El compuesto no reacciona con la 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-D). Al tratarlo con I_2/NaOH , **A** se oxida y da una reacción del yodoformo positiva.

La ozonólisis de **A** (1. O_3 ; 2. Zn , H^+) da **B** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$) y **C** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$). Tanto **B** como **C** forman un precipitado al tratarlos con 2,4-D, y solo **C** da una reacción positiva con el reactivo de Tollens. La nitración de **B** ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) puede dar dos compuestos mononitrados **D** y **E**, pero en la práctica solo se forma **D**.

La acidificación seguida del calentamiento del producto formado por la reacción de Tollens sobre **C** da el compuesto **F** ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$). El compuesto no presenta absorción en el IR por encima de 3100 cm^{-1} .

6.1 Basándose en la información anterior, dibuje la fórmula o las fórmulas estructurales de los compuestos **A – F** e indique el esquema global de reacciones, incluyendo la (2,4-D) y los productos de las reacciones de Tollens y del yodoformo.

6.2 Dibuje **C** con configuración R. Transforme esta representación en una fórmula de proyección de Fischer e indique si tiene configuración D o L.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 6.1.** Las estructuras constitucionales son:

Compuesto	Nombre y descripción de la estructura	SMILES
A	4-(4-Metilfenil)pent-3-en-2-ol; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, con los sustituyentes del anillo en posición para	<chem>CC(O)C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
B	4-Metilacetofenona, o 1-(4-metilfenil)etan-1-ona	<chem>CC(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
C	2-Hidroxiopropanal, comúnmente llamado lactaldehído	<chem>CC(O)C=O</chem>
D	1-(4-Metil-3-nitrofenil)etan-1-ona; el producto de nitración observado	<chem>CC(=O)c1cc([N+](=O)[O-])c(C)cc1</chem>
E	1-(4-Metil-2-nitrofenil)etan-1-ona; el producto de nitración alternativo	<chem>CC(=O)c1c([N+](=O)[O-])cc(C)cc1</chem>
F	Lactida, o 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona; un diéster cíclico	<chem>CC1OC(=O)C(C)OC1=O</chem>

No se especifican la configuración absoluta ni la geometría del alqueno de **A**. Por tanto, la tabla deja sin asignar la estereoquímica; las posibilidades estereoquímicas explícitas se analizan más adelante.

Los productos de reacción solicitados son:

Reacción	Nombre del producto	SMILES
B con 2,4-D	2,4-Dinitrofenilhidrazona de la 4-metilacetofenona	<chem>CC(=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])c1ccc(C)cc1</chem>
C con 2,4-D	2,4-Dinitrofenilhidrazona del lactaldehído	<chem>CC(O)C=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>
Oxidación de C con el reactivo de Tollens	Lactato, o 2-hidroxiopropanoato	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Acidificación del lactato	Ácido láctico, o ácido 2-hidroxiopropanoico	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
Reacción del yodoformo de A	3-(4-Metilfenil)but-2-enoato de sodio	<chem>[Na+].O=C([O-])C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
Precipitado de yodoformo	Triyodometano, o yodoformo	<chem>IC(I)I</chem>

- **6.2.** El enantiómero solicitado es el **(2R)-2-hidroxiopropanal**, $C[C@H](O)C=O$. Su proyección de Fischer tiene CHO arriba, CH₃ abajo, OH a la derecha y H a la izquierda. Es el **D-lactaldehído**.

Solución

6.1

Identificación de los grupos funcionales y de los fragmentos de ozonólisis.

El grado de insaturación de **A** es

$$DBE = \frac{2(12) + 2 - 16}{2} = 5.$$

Las absorciones a 1580 y 1500 cm⁻¹ indican la presencia de un anillo aromático, que corresponde a cuatro grados de insaturación. El grado restante corresponde al alqueno que se escinde mediante ozonólisis.

La absorción intensa a 3000–3500 cm⁻¹ indica la presencia de un grupo alcohol. El resultado negativo del ensayo con 2,4-D es compatible con la ausencia de un aldehído o una cetona. La oxidación seguida de una reacción del yodoformo positiva identifica una unidad de alcohol secundario con un grupo metilo:



Ambos productos de ozonólisis contienen un grupo carbonilo, como muestran sus ensayos positivos con 2,4-D. **B**, que no reduce el reactivo de Tollens, es una cetona. Por tanto, su único átomo de oxígeno es el oxígeno del carbonilo, de modo que el grupo alcohol original debe estar en **C**.

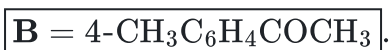
Con solo tres átomos de carbono, **C** debe contener tanto la unidad $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ conservada como un carbono carbonílico. En consecuencia,



que es el lactaldehído y da la reacción de Tollens observada.

Identificación de **B** y de sus productos de nitración.

La cetona aromática **B** tiene la fórmula C₉H₁₀O. La existencia de solo dos productos distintos de mononitración aromática identifica un anillo disustituido en para con sustituyentes diferentes. Por tanto, **B** es la 4-metilacetofenona:

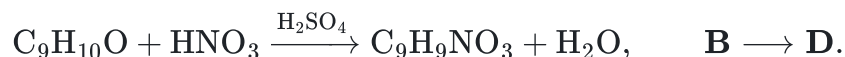


Numérese como posición 1 el carbono del anillo que lleva el grupo acetilo; el grupo metilo está en la posición 4. Las posiciones restantes forman dos pares equivalentes:

- Las posiciones 3 y 5 están en **meta respecto al acetilo y en orto respecto al metilo**.
- Las posiciones 2 y 6 están en **orto respecto al acetilo y en meta respecto al metilo**.

El grupo acetilo orienta la sustitución electrófila hacia meta, mientras que el metilo la orienta hacia orto/para. Por tanto, ambos favorecen las posiciones 3 y 5, dando **D**, la 1-(4-metil-3-nitrofenil)etan-1-ona. La sustitución en la posición 2 o 6 daría **E**.

La ecuación ajustada de la nitración es



Reconstrucción de A.

Inviértase la ozonólisis uniendo los carbonos carbonílicos de **B** y **C** mediante un doble enlace y eliminando sus oxígenos carbonílicos. Esto da

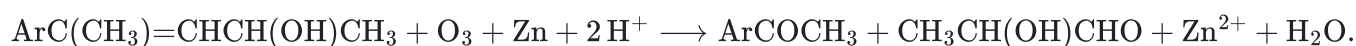


El carbono que lleva el grupo alcohol es estereogénico. Sus dos configuraciones posibles se representan mediante:

- **(2R)-4-(4-metilfenil)pent-3-en-2-ol:** C[C@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1
- **(2S)-4-(4-metilfenil)pent-3-en-2-ol:** C[C@@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1

La información no permite elegir ninguna de las dos configuraciones absolutas ni ninguna de las dos geometrías del alqueno.

Para las ecuaciones de reacción siguientes, sea **Ar** el **grupo 4-metilfenilo**, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Una ecuación neta ajustada de la ozonólisis con tratamiento reductor posterior es

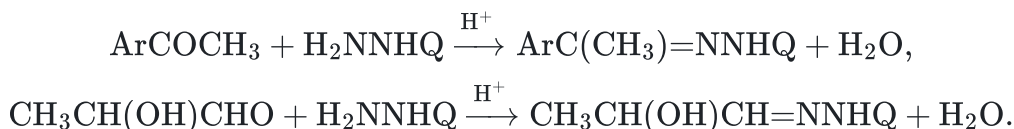


Así, los dos productos orgánicos son **B** y **C**, respectivamente.

Las reacciones con 2,4-D.

El reactivo es la **2,4-dinitrofenilhidrazina**, NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-].

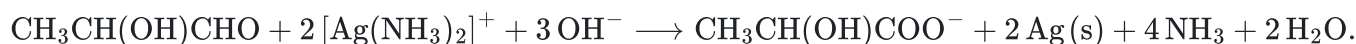
Sea **Q** su **grupo 2,4-dinitrofenilo**, $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, de modo que el reactivo se escribe H_2NNHQ . Los compuestos carbonílicos experimentan una condensación catalizada por ácido:



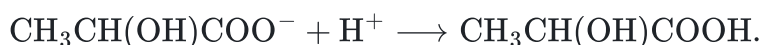
Estas reacciones dan las dos hidrazonas precipitadas indicadas en las Respuestas. El problema no especifica las geometrías de sus grupos imina. **A** no tiene ningún grupo carbonilo y, por tanto, no experimenta esta condensación.

Oxidación con el reactivo de Tollens y formación de F.

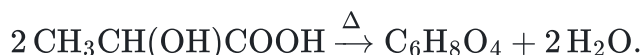
El reactivo de Tollens oxida el grupo aldehído de **C** a carboxilato, al tiempo que se deposita plata:



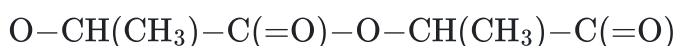
El producto orgánico es el **lactato**. La acidificación da **ácido láctico**:



A continuación, dos moléculas de ácido láctico experimentan una doble esterificación al calentarse:



El producto es **F**, la lactida. Para dibujarlo, forme un anillo de seis miembros con la secuencia



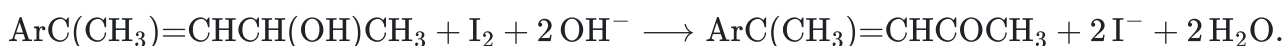
y conecte el último carbono carbonílico con el primer oxígeno para cerrar el anillo.

Este diéster cíclico tiene dos grupos carbonilo y un anillo, lo que concuerda con sus tres grados de insaturación. Se han consumido los dos grupos alcohol y los dos grupos ácido carboxílico, lo que explica la ausencia de una absorción O-H por encima de 3100 cm^{-1} . El problema no establece su estereoquímica absoluta.

La reacción del yodoformo de A.

En primer lugar, el alcohol secundario se oxida a **4-(4-metilfenil)pent-3-en-2-ona**,

CC(=O)C=C(C)c1ccc(C)cc1:



La metilcetona resultante experimenta la reacción del haloformo:



Por tanto, la ecuación global en hidróxido de sodio es



El precipitado amarillo es **yodoformo**; el otro producto orgánico es el **3-(4-metilfenil)but-2-enoato de sodio**.

Los coproductos pequeños que aparecen en estas ecuaciones son agua O, ion zinc(II) $[\text{Zn}^{+2}]$, plata $[\text{Ag}]$, amoníaco N, yoduro $[\text{I}^-]$ y yoduro de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

6.2

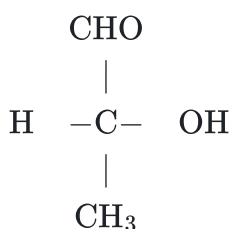
Para el lactaldehído, las prioridades CIP en el carbono estereogénico son



El oxígeno tiene la prioridad más alta. Entre los dos sustituyentes carbonados, el carbono del aldehído se considera unido a O, O, H, mientras que el carbono del metilo está unido a H, H, H. Por tanto, el aldehído tiene mayor prioridad que el metilo.

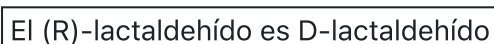
Para representar el **R-lactaldehído**, oriente el enlace con el hidrógeno alejándolo del observador. Mirando en esa dirección, coloque OH a las 12 en punto, CHO a las 4 en punto y CH₃ a las 8 en punto. El orden $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sigue el sentido de las agujas del reloj.

Su proyección de Fischer es



Los enlaces horizontales apuntan hacia el observador; los enlaces verticales se alejan de él. La secuencia proyectada $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sigue el sentido contrario al de las agujas del reloj, pero el hidrógeno apunta hacia el observador, por lo que la inversión da **R**.

Con el aldehído arriba y el grupo hidroxilo a la derecha, esta es la **configuración D**:



con el SMILES estereoquímico C[C@@H](O)C=O.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Expansión de un gas ideal y un ciclo de refrigeración

7.1 Cuando un gas ideal monoatómico se expande reversiblemente desde un volumen V_1 hasta un volumen V_2 , el entorno realiza sobre el sistema un trabajo

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

En esta ecuación, w es el trabajo y p es la presión del gas.

Determine el trabajo realizado cuando un mol de gas ideal se expande isotérmicamente desde $V_1 = 1.00 \text{ dm}^3$ hasta $V_2 = 20.0 \text{ dm}^3$ a la temperatura $T = 300.0 \text{ K}$.

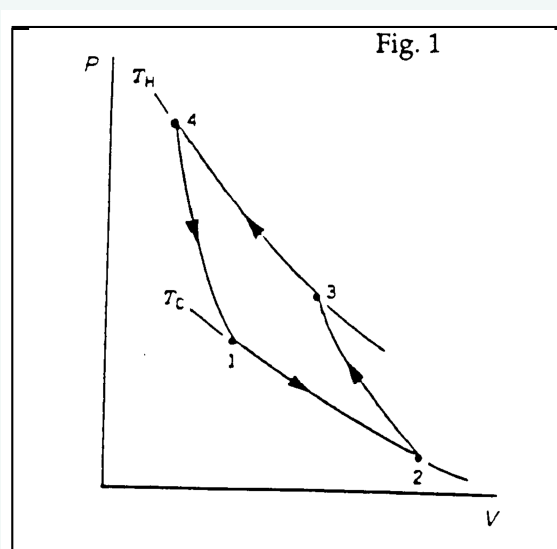
Dato: La constante de los gases es $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.2 Determine cuánto calor debe suministrarse al gas durante el proceso descrito en 7.1.

7.3 El gas realizará menos trabajo en una expansión adiabática que en una expansión isotérmica. ¿Se debe esto a que la expansión adiabática se caracteriza por lo siguiente? (Marque la casilla que considere más importante).

1	El volumen del gas es constante
2	La expansión es siempre irreversible
3	No se suministra calor al gas

7.4 El proceso cíclico representado esquemáticamente en la Figura 1 muestra las cuatro etapas de un sistema de refrigeración que utiliza un gas ideal como fluido de trabajo. Identifique las etapas isotérmicas y adiabáticas del proceso. Aquí, T_H y T_C representan las temperaturas alta y baja, respectivamente. Especifique para cada etapa si es adiabática o isotérmica.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1:** $w = -7.47 \text{ kJ}$, utilizando la convención indicada para el trabajo realizado sobre el gas.
- **7.2:** $q = +7.47 \text{ kJ}$; este calor debe suministrarse al gas.
- **7.3:** Marque la **casilla 3: «No se suministra calor al gas»**.
- **7.4:** $1 \rightarrow 2$: expansión isotérmica a T_C ; $2 \rightarrow 3$: compresión adiabática; $3 \rightarrow 4$: compresión isotérmica a T_H ; $4 \rightarrow 1$: expansión adiabática.

Solución

7.1

Para un gas ideal,

$$pV = nRT.$$

Como la expansión es isotérmica, T es constante, por lo que

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Sustituyendo las magnitudes dadas,

$$\begin{aligned} w &= -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300.0 \text{ K}) \ln \left(\frac{20.0 \text{ dm}^3}{1.00 \text{ dm}^3} \right) \\ &= -7471.96 \text{ J} \\ &= \boxed{-7.47 \text{ kJ}}. \end{aligned}$$

El cociente de los volúmenes es adimensional. El signo negativo significa que el gas realiza trabajo sobre su entorno: el trabajo que entrega el gas es de 7.47 kJ.

7.2

Si el trabajo se define como el trabajo realizado **sobre** el gas, el primer principio de la termodinámica se expresa como

$$\Delta U = q + w.$$

Para un gas ideal monoatómico,

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T.$$

La temperatura permanece constante, por lo que $\Delta U = 0$. Por tanto,

$$q = -w = \boxed{+7.47 \text{ kJ}}.$$

Así pues, deben entrar en el gas 7.47 kJ de calor para reponer la energía transferida al entorno en forma de trabajo.

7.3

La opción correcta es **3: No se suministra calor al gas**.

En un proceso adiabático, $q = 0$. Durante la expansión, el gas realiza trabajo, por lo que su energía interna disminuye:

$$\Delta U = w < 0.$$

En consecuencia, su temperatura disminuye. Al comparar expansiones reversibles desde el mismo estado inicial hasta el mismo volumen final, el gas que se expande adiabáticamente tiene, por tanto, una presión menor en cada volumen intermedio que el gas que se expande isotérmicamente.

Para un gas ideal monoatómico, $\gamma = C_p/C_V = 5/3$. Por tanto, para $V > V_1$,

$$p_{\text{ad}} = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{5/3} < p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right) = p_{\text{iso}}.$$

El área bajo la curva de presión–volumen, $\int p dV$, es, en consecuencia, menor para la expansión adiabática, de modo que el gas entrega menos trabajo.

La opción 1 es incorrecta porque el volumen aumenta durante la expansión. La opción 2 es incorrecta porque una expansión adiabática puede ser reversible.

7.4

La curva inferior que pasa por los estados 1 y 2 es la isoterma a T_C ; la curva superior que pasa por los estados 3 y 4 es la isoterma a T_H . Las ramas que las conectan son adiabáticas.

Etapa	Identificación	Razonamiento
1 $\rightarrow$ 2	Expansión isotérmica a T_C	El volumen aumenta a lo largo de la isoterma fría. El gas absorbe calor mientras realiza trabajo, manteniendo constante la temperatura.
2 $\rightarrow$ 3	Compresión adiabática	El volumen disminuye sin intercambio de calor. El trabajo realizado sobre el gas eleva su temperatura de T_C a T_H .
3 $\rightarrow$ 4	Compresión isotérmica a T_H	El volumen disminuye a lo largo de la isoterma caliente. El gas cede calor para mantener constante la temperatura.
4 $\rightarrow$ 1	Expansión adiabática	El volumen aumenta sin intercambio de calor. El gas realiza trabajo y se enfría de T_H a T_C .

Estas identificaciones también concuerdan con las pendientes: las isothermas obedecen a $pV = \text{constante}$, mientras que las adiabáticas reversibles obedecen a $pV^{5/3} = \text{constante}$ y tienen una pendiente más pronunciada en un estado dado.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Desintegración radiactiva del uranio y del rutenio-97

Número de Avogadro: $6.022 \cdot 10^{23}$

8.1 Un átomo de ^{238}U se desintegra mediante una serie de desintegraciones α y β^- hasta convertirse en ^{206}Pb , que es estable.

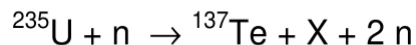
i) ¿Cuántas desintegraciones α y cuántas desintegraciones β^- experimenta un átomo inicialmente de ^{238}U antes de volverse estable?

ii) Uno de los diez núclidos siguientes se forma mediante una serie de desintegraciones que comienza en ^{238}U . ¿Cuál?

^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ac , ^{224}Ra , ^{224}Rn , ^{220}Rn , ^{215}Po , ^{212}Po , ^{212}Pb , ^{211}Pb .

8.2 En un proceso de fisión inducida por neutrones térmicos, el ^{235}U reacciona con un neutrón y se divide en fragmentos de alta energía y (normalmente) 2-3 neutrones nuevos.

Consideramos un único suceso de fisión:



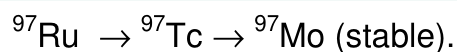
Identifique el fragmento X.

8.3 El período de semidesintegración del ^{238}U es de 4.5×10^9 años, y el del ^{235}U es de 7.0×10^8 años. El uranio natural está compuesto por un 99.28 % de ^{238}U y un 0.72 % de ^{235}U .

i) Calcule la razón entre las velocidades de desintegración de estos dos isótopos de uranio en el U natural.

ii) Un mineral contiene un 50 por ciento en masa de uranio. Calcule la velocidad de desintegración del ^{238}U en 1.0 kg de este mineral.

8.4 Se tiene la siguiente secuencia radiactiva:



Períodos de semidesintegración: ^{97}Ru : 2.7 días; ^{97}Tc : 2.6×10^6 años

En $t = 0$, una fuente radiactiva que contiene únicamente ^{97}Ru tiene una velocidad de desintegración de 1.0×10^9 Bq.

i) ¿Cuál es la velocidad de desintegración total de la fuente en $t = 6.0$ días?

ii) ¿Cuál es la velocidad de desintegración total de la fuente en $t = 6000$ años?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **8.1(i):** 8 desintegraciones α y 6 desintegraciones β^- .
- **8.1(ii):** Uranio-234, ^{234}U .
- **8.2:** Circonio-97, $^{97}_{40}\text{Zr}$.
- **8.3(i):** $R_{238}/R_{235} \approx 21$, o aproximadamente 21 : 1.
- **8.3(ii):** $R_{238} = 6.1 \times 10^6$ Bq.
- **8.4(i):** $R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8$ Bq.
- **8.4(ii):** $R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8$ Bq.

Solución

8.1(i)

Una desintegración α reduce el número másico en 4 y el número atómico en 2. Una desintegración β^- deja el número másico inalterado y aumenta el número atómico en 1.

Por tanto, el número de desintegraciones α es

$$n_{\alpha} = \frac{238 - 206}{4} = \boxed{8}.$$

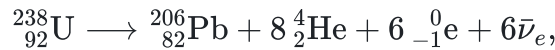
El uranio tiene número atómico 92, y el plomo tiene número atómico 82. Por lo tanto,

$$92 - 2n_{\alpha} + n_{\beta^{-}} = 82,$$

de donde se obtiene

$$n_{\beta^{-}} = 82 - 92 + 16 = \boxed{6}.$$

La ecuación nuclear neta es



donde $\bar{\nu}_e$ representa el antineutrino electrónico emitido en cada desintegración β^{-} .

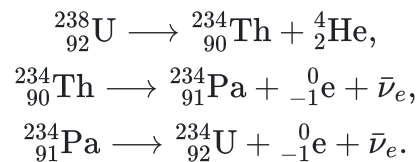
8.1(ii)

Después de cualquier número k de desintegraciones α , el número másico debe ser

$$A = 238 - 4k.$$

Puesto que la desintegración β^{-} no modifica A , todos los miembros de esta serie de desintegración tienen $A \equiv 2 \pmod{4}$. Entre los diez núclidos enumerados, solo el ${}^{234}\text{U}$ satisface esta condición.

Se produce mediante la secuencia



Por consiguiente, la respuesta es **uranio-234**, ${}^{234}\text{U}$.

8.2

La conservación del número másico da

$$235 + 1 = 137 + A_X + 2,$$

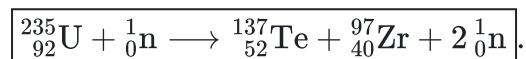
por lo que

$$A_X = 97.$$

El telurio tiene número atómico 52. La conservación de la carga nuclear da

$$92 = 52 + Z_X, \quad Z_X = 40.$$

El elemento 40 es el circonio. Por tanto, X es **circonio-97**, y la ecuación de fisión ajustada es



8.3(i)

La velocidad de desintegración, o actividad, de un isótopo radiactivo es

$$R = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N.$$

Tomando las abundancias isotópicas dadas como fracciones atómicas,

$$\frac{R_{238}}{R_{235}} = \frac{N_{238}}{N_{235}} \frac{T_{1/2,235}}{T_{1/2,238}} = \frac{0.9928}{0.0072} \frac{7.0 \times 10^8}{4.5 \times 10^9} = 21.45.$$

Por lo tanto,

$$R_{238} : R_{235} \approx 21 : 1.$$

8.3(ii)

La masa de uranio en el mineral es

$$m_U = (1.0 \text{ kg})(0.50) = 0.50 \text{ kg} = 500 \text{ g}.$$

Aproximando las masas molares isotópicas mediante sus números másicos, la masa molar media de este uranio es

$$\overline{M}_U = [0.9928(238) + 0.0072(235)] \text{ g mol}^{-1} = 237.9784 \text{ g mol}^{-1}.$$

En consecuencia, el número de átomos de ^{238}U es

$$N_{238} = 0.9928 \frac{500 \text{ g}}{237.9784 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.2561 \times 10^{24}.$$

Utilizando $1 \text{ year} = 365 \times 24 \times 3600 \text{ s}$,

$$R_{238} = \frac{(\ln 2)(1.2561 \times 10^{24})}{(4.5 \times 10^9)(365)(24)(3600) \text{ s}} = 6.1354 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Puesto que $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$,

$$R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}.$$

Esta es la actividad del propio ^{238}U .

8.4 — ecuaciones de desintegración utilizadas en ambos apartados

Sean λ_R y λ_T las constantes de desintegración del ^{97}Ru y del ^{97}Tc , respectivamente:

$$\lambda_R = \frac{\ln 2}{2.7(86400) \text{ s}} = 2.9713 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

$$\lambda_T = \frac{\ln 2}{(2.6 \times 10^6)(365)(86400) \text{ s}} = 8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}.$$

La actividad inicial $R_0 = 1.0 \times 10^9 \text{ Bq}$ corresponde a

$$N_0 = \frac{R_0}{\lambda_R} = 3.3655 \times 10^{14}$$

átomos de rutenio.

Las poblaciones de núcleos padre e hijo obedecen

$$\frac{dN_R}{dt} = -\lambda_R N_R, \quad \frac{dN_T}{dt} = \lambda_R N_R - \lambda_T N_T.$$

Con $N_R(0) = N_0$ y $N_T(0) = 0$, sus actividades son

$$R_R(t) = R_0 e^{-\lambda_R t},$$

$$R_T(t) = R_0 \frac{\lambda_T}{\lambda_R - \lambda_T} (e^{-\lambda_T t} - e^{-\lambda_R t}).$$

Como el ^{97}Mo es estable,

$$R_{\text{total}}(t) = R_R(t) + R_T(t).$$

8.4(i)

Al cabo de 6.0 días, la actividad del rutenio es

$$R_R = (1.0 \times 10^9) 2^{-6.0/2.7} = 2.1431 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

La actividad del núclido hijo obtenida mediante la expresión anterior es de tan solo

$$R_T = 2.2354 \text{ Bq}.$$

Es despreciable a la precisión de los datos proporcionados. Por tanto,

$$\boxed{R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}}.$$

8.4(ii)

Al cabo de 6000 años, prácticamente todo el rutenio original se ha desintegrado. Puesto que su desintegración duró solo unos pocos días, la población de tecnecio es, con una excelente aproximación,

$$N_T(t) \simeq N_0 2^{-t/T_{1/2,T}}.$$

La fracción que permanece sin desintegrarse es

$$2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} = 0.99840.$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} R_{\text{total}} &\simeq \lambda_T N_0 2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} \\ &= (8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1})(3.3655 \times 10^{14})(0.99840) \\ &= 2.8406 \text{ Bq}. \end{aligned}$$

Por consiguiente,

$$\boxed{R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.