

IChO 1996

Problemas teóricos y soluciones · Moscú, Federación de Rusia · 7 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1996/

Problema 1: Cloroaluminatos de telurio del sistema Te - TeCl₄/AlCl₃

La polimerización estereorregular de hidrocarburos insaturados suele considerarse uno de los procesos más importantes de la química orgánica industrial. Como catalizadores de estos procesos suelen utilizarse sales de cationes grandes no lineales que poseen una carga suficientemente elevada como para atacar la densidad electrónica distribuida a lo largo de los enlaces π de las moléculas de olefina. Como aniones suelen utilizarse aniones cloroaluminato (como AlCl_4^-), que poseen una carga negativa muy deslocalizada. La necesidad de desarrollar nuevos catalizadores de este tipo impulsó a los químicos a estudiar la interacción en el sistema A - B, donde $A = \text{Te}(\text{cryst} \cdot)$ y $B = (\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3)$. El segundo componente, B, se consideró un análogo del cloroaluminato de Te(IV), $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$, que, sin embargo, no puede aislarse como compuesto individual. Se descubrió que la interacción de los componentes A y B puede dar lugar a la formación de tres nuevos compuestos (**I**, **II** y **III**) en los sistemas que contienen inicialmente un 77.8, un 87.5 y un 91.7 % molar del componente A, respectivamente. También se observó que, mientras que en el caso de los compuestos **II** y **III** no se formaban productos secundarios, la formación de **I** iba acompañada del desprendimiento de 1 mol de TeCl_4 volátil por cada dos moles de **I**.

Los compuestos **I** y **II** despertaron un interés especial entre los investigadores. Ambos tienen un color púrpura rosado y ambos se disocian en tres iones, como mostraron los estudios de conductividad en NaAlCl_4 fundido. Las medidas crioscópicas en NaAlCl_4 fundido permitieron determinar las masas molares de estos compuestos, que resultaron ser $1126 \pm 43 \text{ g mol}^{-1}$ y $867 \pm 48 \text{ g mol}^{-1}$ para **I** y **II**, respectivamente. En los espectros IR de ambos compuestos solo se observa una banda que puede atribuirse a un modo de vibración de un enlace formado por un átomo de Te. Esta banda se encuentra a 133 cm^{-1} y, por tanto, tiene una energía tan baja que este enlace es, sin duda, algún tipo de interacción Te - Te. Los datos de RMN de ^{27}Al de los complejos **I** y **II** muestran que en cada compuesto solo hay un tipo de aluminio con coordinación tetraédrica. Sin embargo, los desplazamientos químicos del aluminio observados para los compuestos **I** y **II** son distintos, lo que pone de manifiesto que los átomos de Al son diferentes en ellos.

1.1 Determine la proporción atómica mínima Te : Al : Cl de los complejos **I**, **II** y **III**.

1.2 Escriba las fórmulas moleculares de los compuestos **I** y **II**.

1.3 Escriba las fórmulas de los aniones y cationes de los compuestos **I** y **II**.

1.4 Dibuje las fórmulas estereoquímicas de los cationes y aniones de las estructuras de **I** y **II**, suponiendo que los cationes de **I** y **II** son ejemplos de sistemas aromáticos inorgánicos.

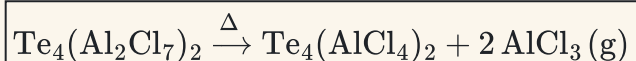
1.5 ¿Qué compuesto tiene mayor estabilidad térmica, I o II, teniendo en cuenta que AlCl_3 es un compuesto extremadamente volátil?

1.6 Si uno de los compuestos I o II puede transformarse en el otro mediante calentamiento, escriba la ecuación de reacción correspondiente.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1** Las proporciones mínimas Te : Al : Cl son I: 2 : 2 : 7; II: 2 : 1 : 4; III: 3 : 1 : 4.
- **1.2 I:** $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$, equivalentemente $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$. **II:** $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$, equivalentemente $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$.
- **1.3** Ambos contienen el **dicatión ciclotetratelurio**, Te_4^{2+} , SMILES $[\text{Te}+]1=[\text{Te}+][\text{Te}][\text{Te}]1$. Los aniones son:
 - **I: heptaclorodialuminato(1-)**, Al_2Cl_7^- , SMILES $\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
 - **II: tetracloroaluminato(1-)**, AlCl_4^- , SMILES $[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
- **1.4** El catión común es un **anillo aromático plano cuadrado con seis electrones π** . El anión de II es tetraédrico; el anión de I consta de **dos tetraedros que comparten un vértice ocupado por un cloruro**.
- **1.5** II tiene mayor estabilidad térmica según el criterio de volatilidad indicado.
- **1.6**



Los SMILES representan la conectividad y las cargas formales localizadas. El catión real presenta enlaces deslocalizados; su geometría y las geometrías de coordinación de los aniones se describen en el apartado 1.4, más abajo.

Solución

1.1 — Proporciones atómicas mínimas

Las proporciones de los componentes se obtienen a partir de

$$n_A : n_B = x_A : (1 - x_A).$$

Teniendo en cuenta el redondeo de los valores indicados,

$$\begin{aligned} \text{I} : 77.8 : 22.2 &\simeq 7 : 2, \\ \text{II} : 87.5 : 12.5 &= 7 : 1, \\ \text{III} : 91.7 : 8.3 &\simeq 11 : 1. \end{aligned}$$

Un mol del componente B, $\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3$, aporta 1 mol de átomos de Te, 4 mol de átomos de Al y 16 mol de átomos de Cl.

Los reactivos moleculares son **tetracloruro de telurio**, TeCl_4 , SMILES $\text{Cl}[\text{Te}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, y **tricloruro de aluminio**, AlCl_3 , SMILES del monómero $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$.

Para I, debe incluirse el subproducto volátil. Supongamos que su fórmula contiene t átomos de Te, a átomos de Al y c átomos de Cl. Por cada mol de I:

- El balance de aluminio requiere $a/4$ mol de B.
- La proporción inicial requiere $7a/8$ mol de A.
- El subproducto indicado es $1/2$ mol de TeCl_4 .

Por consiguiente,

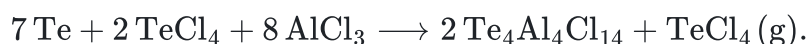
$$t = \frac{7a}{8} + \frac{a}{4} - \frac{1}{2} = \frac{9a-4}{8}, \quad c = 16\frac{a}{4} - 4\frac{1}{2} = 4a - 2.$$

Para que los números de átomos sean enteros, se requiere $a = 4, 12, 20, \dots$. La posibilidad más pequeña es

$$(t, a, c) = (4, 4, 14),$$

cuya masa molar concuerda con el experimento, como se comprueba en 1.2. La siguiente posibilidad, $\text{Te}_{13}\text{Al}_{12}\text{Cl}_{46}$, tendría una masa molar superior a 3600 g mol^{-1} , por lo que queda descartada.

La ecuación de formación ajustada correspondiente es



Reproduce tanto la proporción 7 : 2 de los componentes como el desprendimiento de un mol de TeCl_4 por cada dos moles de I. Por tanto,

$$\boxed{\text{I : Te : Al : Cl} = 2 : 2 : 7.}$$

Para II y III, todos los átomos de los reactivos iniciales se incorporan a los productos:

Compuesto	Reactivos iniciales	Átomos de Te	Átomos de Al	Átomos de Cl	Proporción mínima
II	$7A + B$	$7 + 1 = 8$	4	16	2 : 1 : 4
III	$11A + B$	$11 + 1 = 12$	4	16	3 : 1 : 4

Por lo tanto,

$$\boxed{\text{II : 2 : 1 : 4, III : 3 : 1 : 4.}}$$

1.2 — Fórmulas moleculares

Utilizando las masas molares atómicas estándar

$$M_{\text{Te}} = 127.60, \quad M_{\text{Al}} = 26.98, \quad M_{\text{Cl}} = 35.45 \quad (\text{g mol}^{-1}),$$

las masas molares de las fórmulas empíricas son

$$\begin{aligned} M_{\text{emp,I}} &= 2(127.60) + 2(26.98) + 7(35.45) \\ &= 557.31 \text{ g mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{emp,II}} &= 2(127.60) + 26.98 + 4(35.45) \\ &= 423.98 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Los cocientes entre las masas medidas y las de las fórmulas empíricas son

$$\frac{1126 \pm 43}{557.31} = 2.02 \pm 0.08, \quad \frac{867 \pm 48}{423.98} = 2.04 \pm 0.11.$$

Ambos indican un factor multiplicador entero de 2. Por tanto,

$$\boxed{\text{I} = \text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}, \quad \text{II} = \text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8.}$$

Sus masas molares calculadas son

$$M_I = 1114.62 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{II} = 847.96 \text{ g mol}^{-1},$$

ambas dentro de los respectivos intervalos experimentales.

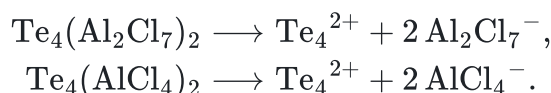
1.3 — Identificación de los iones

Con el aluminio en el estado de oxidación +3 y el cloro en el estado de oxidación −1, la carga total que debe tener la unidad de telurio es

$$\begin{aligned} \text{I} : 14 - 4(3) &= +2, \\ \text{II} : 8 - 2(3) &= +2. \end{aligned}$$

La banda IR de baja frecuencia respalda la existencia de un agregado de átomos de telurio enlazados entre sí. Por tanto, ambos compuestos contienen el catión Te_4^{2+} identificado anteriormente.

Cada unidad fórmula produce tres iones. Por tanto, un catión Te_4^{2+} debe ir acompañado de dos aniones cloroaluminato con una sola carga negativa:



Las cargas de los aniones también se obtienen directamente:

$$2(+3) + 7(-1) = -1, \quad (+3) + 4(-1) = -1.$$

Así, las sales completas, con los SMILES de sus iones desconectados, son:

- **I — bis(heptaclorodialuminato) de tetratelurio(2+),** $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$:
 $[\text{Te}+]1=[\text{Te}][\text{Te}][\text{Te}][\text{Te}]1.\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}.\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$
- **II — bis(tetracloroaluminato) de tetratelurio(2+),** $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$:
 $[\text{Te}+]1=[\text{Te}][\text{Te}][\text{Te}][\text{Te}]1.[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}.[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$

1.4 — Estructuras estereoquímicas y aromaticidad

Para el **dicatión ciclotetratelurio** común, dibuje cuatro átomos de Te en los vértices de un cuadrado, conecte los vértices sucesivos y coloque un círculo dentro del anillo para indicar la deslocalización. Encierre el anillo entre corchetes con una carga global de 2+. Los cuatro átomos son coplanares y los cuatro enlaces del anillo son equivalentes.

El recuento de electrones de valencia es

$$4(6) - 2 = 22.$$

Los cuatro enlaces σ del anillo representan 8 electrones, y un par de electrones no enlazantes en el plano del anillo sobre cada Te representa otros 8. Los

$$22 - 8 - 8 = 6$$

electrones restantes ocupan el sistema conjugado de cuatro orbitales p perpendiculares. Esto satisface la condición de aromaticidad de Hückel:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

La elevada simetría es coherente con la única banda de tensión Te–Te observada. El doble enlace localizado en el SMILES representa una de las estructuras contribuyentes de resonancia.

Para **II**, dibuje el **anión tetracloroaluminato**, AlCl_4^- , como un tetraedro: Al en su centro y cuatro átomos de Cl en sus vértices. Una representación con cuñas y trazos tiene dos enlaces en el plano de la página, una cuña sólida y una cuña discontinua. Enciérrelo entre corchetes con carga -1 .

Para **I**, dibuje el **anión heptaclorodialuminato**, Al_2Cl_7^- , como dos tetraedros que comparten un vértice:

- Un único cloruro forma un puente entre los dos átomos de Al.
- Cada Al tiene además tres cloruros terminales.
- Por tanto, cada Al tiene cuatro cloruros vecinos en una coordinación tetraédrica.

Esto da un total de $3 + 1 + 3 = 7$ cloruros. Los dos centros de Al son equivalentes, lo que explica el único entorno del aluminio en I. Su entorno contiene un cloruro puente, mientras que II tiene cuatro cloruros terminales alrededor del Al; esto explica los distintos desplazamientos químicos de ^{27}Al .

1.5 — Estabilidad térmica relativa

El anión heptaclorodialuminato puede liberar tricloruro de aluminio volátil:



En comparación con II, I contiene dos unidades adicionales de AlCl_3 por catión de telurio. El calentamiento permite que estas unidades se desprendan, dejando II. Por tanto, según el criterio de volatilidad indicado,

II tiene mayor estabilidad térmica.

1.6 — Conversión térmica

Al aplicar la conversión del anión dos veces por unidad fórmula, se obtiene



La ecuación conserva cuatro átomos de Te, cuatro átomos de Al y catorce átomos de Cl. Por tanto, **I se transforma en II al perder tricloruro de aluminio.**

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Límite de detección del bismuto: métodos gravimétrico y multiplicativo

El límite de detección es uno de los parámetros básicos del análisis cuantitativo de cantidades traza de elementos. El límite de detección se expresa como la masa mínima de un elemento que puede determinarse mediante un método dado con una exactitud determinada.

Como ejemplo, consideraremos el método utilizado para determinar cantidades microscópicas de bismuto. En 1927, el químico alemán Berg propuso precipitar el bismuto en forma de una sal prácticamente insoluble: tetrayodobismutato de 8-hidroxiquinolinio $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$ ($M_r = 862.7$).

2.1 a) Dibuje las fórmulas estructurales del catión y del anión de esta sal.

b) ¿Cuál es el estado de oxidación del átomo de Bi en este compuesto?

2.2 Calcule la masa mínima de bismuto (en mg) que puede determinarse de manera fiable mediante el método de Berg, si la masa mínima de precipitado que puede medirse de manera fiable es de 50.0 mg.

Para determinar cantidades traza de bismuto, R. Belcher y sus colaboradores de Birmingham desarrollaron un método multiplicativo. Según este método, se lleva a cabo una cadena de reacciones seguida de una valoración del producto final. A continuación se presenta una descripción detallada.

Paso 1: A un pequeño volumen dado ($\approx 2 \text{ cm}^3$) de una disolución acidificada fría que contiene cantidades traza de Bi^{3+} se le añaden, en frío, 50 mg de hexatiocianatocromato(III) de potasio ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$), lo que provoca la precipitación prácticamente cuantitativa del bismuto.

2.3 Escriba una ecuación iónica neta ajustada de esta reacción.

Paso 2: El precipitado se separa por filtración, se lava con agua fría y se trata con 5 cm^3 de una disolución de hidrogenocarbonato de sodio al 10 %. Mediante este tratamiento, el precipitado inicial se transforma en un precipitado de carbonato de oxobismuto(III), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, y se liberan iones hexatiocianatocromato(III) a la disolución.

2.4 Escriba una ecuación iónica neta ajustada de esta reacción.

Paso 3: Al filtrado ligeramente acidificado, transferido a un embudo de decantación, se le añaden 0.5 cm^3 de una disolución saturada de yodo en cloroformo, y la mezcla se agita enérgicamente. El yodo oxida el ligando del ion complejo a ICN^- e ion sulfato.

2.5 Escriba una ecuación iónica neta ajustada de esta reacción.

Paso 4: Transcurridos 5 minutos, se añaden a la mezcla 4 cm^3 de una disolución de H_2SO_4 2 M. La acidificación provoca una reacción de comproporción con liberación de yodo molecular.

2.6 Escriba una ecuación iónica neta ajustada de la reacción que se produce al acidificar.

Paso 5: El yodo se extrae cuantitativamente con 4 porciones de cloroformo. La fase acuosa se transfiere a un matraz, al que se añade 1 cm^3 de agua de bromo, y la mezcla se agita durante 5 minutos.

2.7 Escriba las ecuaciones iónicas netas ajustadas de las reacciones que se producen al añadir agua de bromo. Tenga en cuenta que un exceso de bromo puede reaccionar con el cianuro de hidrógeno para dar BrCN , y que el yoduro se oxida a IO_3^- .

Paso 6: Para eliminar el exceso de bromo molecular, se añaden a la mezcla 3 cm^3 de ácido metanoico (fórmico) al 90 %.

2.8 Escriba una ecuación iónica neta ajustada de esta reacción.

Paso 7: A la disolución ligeramente ácida se le añade un exceso (1.5 g) de yoduro de potasio.

2.9 Escriba las ecuaciones iónicas netas ajustadas de las reacciones que se producen al añadir KI, teniendo en cuenta que el yoduro reacciona con BrCN de manera similar a como lo hace con ICN , para formar yodo molecular.

Paso 8: La disolución resultante se valora con una disolución patrón de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.00200 M. Los resultados así obtenidos se utilizan para calcular el contenido de bismuto en la muestra tomada para el análisis.

2.10 a) ¿Cuántos moles de tiosulfato equivalen a 1 mol de bismuto en la muestra inicial?

b) ¿Cuál es la masa mínima de bismuto que puede determinarse mediante este método (suponga que una determinación fiable requiere al menos 1 cm^3 de disolución patrón de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.00200 M)?

2.11 ¿Cuántas veces es más sensible el método multiplicativo que se acaba de describir que el método gravimétrico de Berg?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

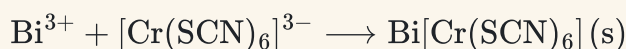
Respuestas

- **2.1(a)** Catión: **8-hidroxiquinolinio**, $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^+$, Oc1cccc2ccc[nH+]c12: quinolina protonada en el nitrógeno de su anillo, con un grupo OH en la posición 8. Anión: **tetrayodobismutato(III)**, $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{Bi}-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$: Bi central unido a cuatro átomos de yodo, con una carga global de -1 .

- **2.1(b)** El estado de oxidación del Bi es $+3$.

- **2.2** 12.1 mg Bi .

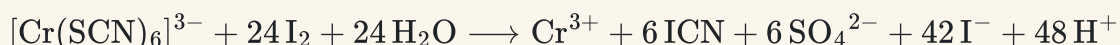
- **2.3**



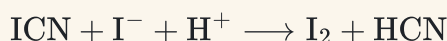
- **2.4**



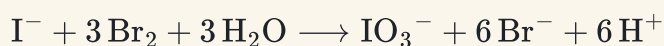
- **2.5**



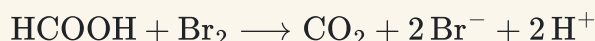
- **2.6**



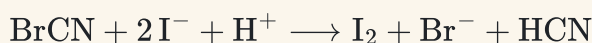
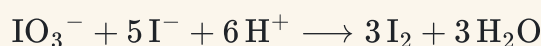
- **2.7**



- **2.8**



- **2.9**



- **2.10(a)** $228 \text{ mol thiosulphate per mol Bi}$.

- **2.10(b)** $1.83 \times 10^{-3} \text{ mg Bi} = 1.83 \mu\text{g Bi}$.

- **2.11** $6.61 \times 10^3 \text{ veces}$.

Los nombres y los SMILES de las especies que aparecen en estas ecuaciones se recopilan al final de la solución.

Solución

En los cálculos se utiliza $M(\text{Bi}) = 209.0 \text{ g mol}^{-1}$. La masa fórmula relativa indicada corresponde a una masa molar del precipitado de 862.7 g mol^{-1} .

2.1(a) Estructuras de los iones

El catión es el **8-hidroxiquinolinio**, Oc1cccc2ccc[nH+]c12.

Para representarlo, dibuje los dos anillos aromáticos fusionados de seis miembros de la quinolina. El nitrógeno ocupa la posición 1 en el anillo de piridina; una un hidrógeno a este nitrógeno y asígnele una carga positiva. Una un grupo hidroxilo neutro al carbono 8 del anillo de benceno. El esqueleto aromático fusionado es plano. La protonación tiene lugar en el nitrógeno; el oxígeno fenólico conserva su hidrógeno.

El anión es el **tetrayodobismutato(III)**, [Bi-](I)(I)(I)I.

Su conectividad de Lewis consiste en un átomo central de Bi con cuatro enlaces simples Bi-I, un par de electrones no enlazantes en el Bi y una carga global de -1 . Cada yodo tiene tres pares de electrones no enlazantes. Encierre el ion entre corchetes y coloque la carga negativa fuera de ellos. Esto describe la conectividad y el cómputo de electrones; la fórmula empírica no permite establecer la geometría de coordinación detallada de la sal en estado sólido.

La carga formal negativa asignada al Bi en esta representación covalente mediante SMILES **no** es su estado de oxidación.

2.1(b) Estado de oxidación del bismuto

Cada ligando yoduro tiene un estado de oxidación de -1 . Si el estado de oxidación del Bi es x ,

$$x + 4(-1) = -1,$$

por tanto,

$$\boxed{x = +3}.$$

2.2 Límite de detección gravimétrico

Hay un átomo de Bi por unidad fórmula del precipitado. Por tanto, su fracción másica de bismuto es

$$w_{\text{Bi}} = \frac{209.0}{862.7} = 0.2423.$$

Así, una masa mínima medible de precipitado de 50.0 mg contiene

$$m_{\text{Bi,min}} = (50.0 \text{ mg}) \frac{209.0}{862.7} = \boxed{12.1 \text{ mg}}.$$

2.3 Precipitación con hexatiocianatocromato(III)

El cromo tiene un estado de oxidación de $+3$, y cada uno de los seis ligandos tiocianato tiene una carga de -1 . Por tanto, el complejo tiene una carga de

$$+3 + 6(-1) = -3.$$

Se combina con Bi^{3+} en una proporción 1 : 1 para formar la sal neutra e insoluble:



En consecuencia, cada mol de bismuto precipitado lleva **seis moles de ligandos tiocianato** a las reacciones posteriores. El lavado elimina el exceso de reactivo precipitante soluble.

2.4 Conversión en carbonato de oxobismuto(III)

El hidrogenocarbonato transforma el sólido que contiene bismuto en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, mientras que el complejo de cromo pasa a la disolución sin alterarse. El exceso de hidrogenocarbonato también neutraliza la acidez asociada a la formación de las unidades de oxobismuto.

Al ajustar el bismuto, los iones complejos, el hidrógeno, el oxígeno, el carbono y la carga, se obtiene



Ambos miembros tienen una carga total de -6 . Dos moles del precipitado original liberan dos moles del anión complejo, lo que conserva la relación 1 : 1 entre el Bi inicial y el complejo de cromo recuperado.

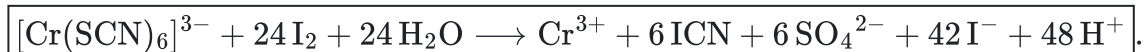
2.5 Oxidación de los ligandos tiocianato por el yodo

En cada ligando tiocianato, el azufre se transforma en sulfato, mientras que el carbono y el nitrógeno forman yoduro de cianógeno.

Primero se ajusta la reacción para un ligando. Cuatro moléculas de agua aportan los cuatro átomos de oxígeno del sulfato, y ocho protones ajustan el hidrógeno. El balance de carga requiere entonces siete iones yoduro. Junto con el átomo de yodo del yoduro de cianógeno, estos requieren cuatro moléculas de yodo:



Hay seis ligandos por complejo, y el cromo permanece en el estado de oxidación $+3$. Por tanto,

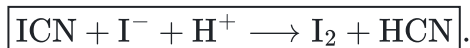


Por cada mol de bismuto inicial, se producen



2.6 Reacción al acidificar

El yoduro de cianógeno reacciona con el yoduro y libera yodo molecular. El ácido transforma el fragmento cianuro en cianuro de hidrógeno:



Por tanto, los seis moles de yoduro de cianógeno consumen seis de los 42 moles de yoduro. Por cada mol de Bi inicial, la disolución acuosa contiene ahora

$$42 - 6 = 36 \text{ mol iodide}$$

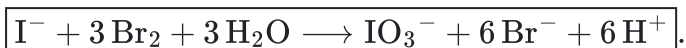
y



El yodo molecular formado aquí, junto con cualquier exceso de yodo del Paso 3, se extrae posteriormente con cloroformo. Por tanto, **no se incluye en la valoración final**.

2.7 Reacciones con agua de bromo

El yoduro se oxida desde el estado de oxidación -1 hasta $+5$ en el yodato, perdiendo seis electrones. Tres moléculas de bromo aceptan estos seis electrones:



El cianuro de hidrógeno también reacciona con el bromo y forma bromuro de cianógeno:



En consecuencia, por cada mol de bismuto inicial, los productos analíticos son ahora
36 mol iodate y 6 mol cyanogen bromide.

2.8 Eliminación del exceso de bromo

El ácido fórmico se oxida a dióxido de carbono. Su carbono cambia de estado de oxidación de $+2$ a $+4$, aportando los dos electrones necesarios para reducir una molécula de bromo:



La eliminación del exceso de bromo evita que este libere yodo adicional cuando se añade yoduro de potasio.

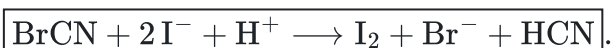
2.9 Liberación de yodo por el yoduro añadido

El yodato reacciona con el yoduro en disolución ácida:



Así, cada mol de yodato produce tres moles de yodo molecular.

El bromuro de cianógeno también oxida el yoduro. Su bromo se transforma en bromuro, y su fragmento cianuro se transforma en cianuro de hidrógeno:



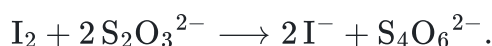
Por tanto, cada mol de bromuro de cianógeno produce un mol de yodo molecular.

2.10(a) Equivalente de tiosulfato del bismuto

El balance completo por cada mol de bismuto inicial es:

Etapas	Cantidades derivadas de 1 mol de Bi inicial
Recuperación del complejo de cromo	1 mol $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, que contiene seis ligandos tiocianato
Oxidación por el yodo	6 mol $\text{ICN} + 42 \text{ mol I}^-$
Acidificación y extracción del yodo	Quedan 6 mol $\text{HCN} + 36 \text{ mol I}^-$
Tratamiento con bromo	6 mol $\text{BrCN} + 36 \text{ mol IO}_3^-$
Adición de yoduro en exceso	$6 + 3(36) = 114 \text{ mol I}_2$

La reacción de valoración del yodo con tiosulfato es



Cada mol de yodo consume dos moles de tiosulfato. Por tanto,

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{n(\text{Bi})} = 2[6 + 3(36)] = \boxed{228}.$$

De forma equivalente, cada ligando tiocianato da finalmente 19 moléculas de yodo y consume 38 iones tiosulfato; seis ligandos dan $6(38) = 228$.

2.10(b) Límite de detección del método multiplicativo

El volumen mínimo de valorante es

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ L.}$$

La cantidad de tiosulfato correspondiente es

$$n_{\min}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00200 \text{ mol L}^{-1})(1 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.00 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

Por tanto,

$$n_{\min}(\text{Bi}) = \frac{2.00 \times 10^{-6}}{228} = 8.77 \times 10^{-9} \text{ mol.}$$

La masa mínima de bismuto es

$$\begin{aligned} m_{\min}(\text{Bi}) &= (8.77 \times 10^{-9} \text{ mol})(209.0 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.83 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= \boxed{1.83 \times 10^{-3} \text{ mg} = 1.83 \mu\text{g}}. \end{aligned}$$

2.11 Sensibilidad relativa

Aquí se compara la sensibilidad mediante los inversos de los límites de detección. El factor de mejora es

$$F = \frac{m_{\min, \text{Berg}}}{m_{\min, \text{multiplicative}}}.$$

Utilizando las masas calculadas sin redondear,

$$F = \frac{12.1131 \text{ mg}}{0.00183333 \text{ mg}} = 6607.16.$$

Por tanto, el método multiplicativo es

$$\boxed{6.61 \times 10^3 \text{ veces más sensible}}.$$

Nombres y SMILES de las especies de las reacciones

Los SMILES de coordinación del cromo que aparecen a continuación utilizan la representación octaédrica convencional con enlace a través del N: seis átomos de nitrógeno donadores de los tiocianatos rodean al cromo. Las flechas codifican los enlaces del donador al metal, pero no la geometría octaédrica. Los SMILES separados por puntos de los sólidos iónicos describen la composición de la unidad fórmula, no sus redes cristalinas.

Especie	Nombre	SMILES
$[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$	Tetrayodobismutato(III) de 8-hidroxiquinolinio	<chem>Oc1cccc2ccc[nH+]c12.[Bi-](I)(I)(I)I</chem>
Bi^{3+}	Ion bismuto(III)	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+}	Ion cromo(III)	<chem>[Cr+3]</chem>
SCN^-	Ion tiocianato	<chem>N#[S-]</chem>
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	Ion hexatiocianatocromato(III)	<chem>[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>

Especie	Nombre	SMILES
$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$	Hexatiocianatocromato(III) de bismuto(III)	<chem>[Bi+3].[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>
HCO_3^-	Ion hidrogenocarbonato	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	Carbonato de oxobismuto(III)	<chem>[Bi+3].[Bi+3].[O-2].[O-2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
CO_2	Dióxido de carbono	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>
I_2	Yodo molecular	<chem>II</chem>
I^-	Ion yoduro	<chem>[I-]</chem>
H^+	Ion hidrógeno	<chem>[H+]</chem>
SO_4^{2-}	Ion sulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
ICN	Yoduro de cianógeno	<chem>IC#N</chem>
HCN	Cianuro de hidrógeno	<chem>C#N</chem>
Br_2	Bromo molecular	<chem>BrBr</chem>
Br^-	Ion bromuro	<chem>[Br-]</chem>
BrCN	Bromuro de cianógeno	<chem>BrC#N</chem>
IO_3^-	Ion yodato	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
HCOOH	Ácido metanoico (fórmico)	<chem>C(=O)O</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Ion tiosulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Ion tetratiónato	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
CHCl_3	Cloroformo	<chem>ClC(Cl)Cl</chem>
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
K^+	Ion potasio, un contraión espectador	<chem>[K+]</chem>
Na^+	Ion sodio, un contraión espectador	<chem>[Na+]</chem>

Los haluros de cianógeno y el cianuro de hidrógeno presentan disposiciones lineales de los átomos pesados. No se necesita ninguna especificación estereoquímica para las especies utilizadas aquí.

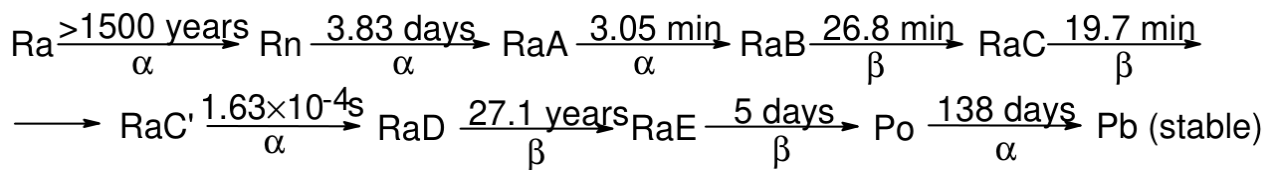
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: El número de Avogadro a partir de la desintegración del radio

En 1908, Rutherford, junto con H.Geiger, midió la tasa de emisión de partículas α (x) del radio (en la naturaleza, este elemento está representado por un único nucleido, $^{226}_{88}\text{Ra}$) y encontró que 1.00 g de radio emite $x = 3.42 \times 10^{10}$ partículas α por segundo.

En 1911, Rutherford y el fisicoquímico estadounidense B. Boltwood midieron la tasa de formación de helio a partir del radio. Este experimento permite obtener el valor más preciso del número de Avogadro disponible en aquella época, dado que el valor del volumen molar de un gas ideal estaba bien establecido. Para lograr este objetivo, se introdujo en un dispositivo una muestra de una sal de radio, purificada para eliminar los productos de desintegración y que contenía $m = 192$ mg de Ra, y se midió el volumen de helio desprendido. Tras 83 días ($t = 83.0$ días) de experimento, se recogieron 6.58 mm^3 de He ($V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3$, corregido a 0°C y 1 atm).

Para comprender los resultados de este experimento, necesitaremos el esquema cinético de la desintegración radiactiva del Ra, que se presenta a continuación (los períodos de semidesintegración figuran sobre las flechas y el tipo de desintegración, debajo de ellas).



(RaA - RaE son productos intermedios de la desintegración del radón).

3.1 Escriba las seis primeras desintegraciones radiactivas utilizando la notación moderna e indicando los números atómicos y másicos de todos los núcleos implicados.

Como primera aproximación, de carácter preliminar, puede suponerse que los períodos de semidesintegración de todos los productos de desintegración del radio, excepto los de RaD y Po, son despreciables en comparación con el tiempo de medida t . Utilizando esta aproximación, realice los siguientes cálculos.

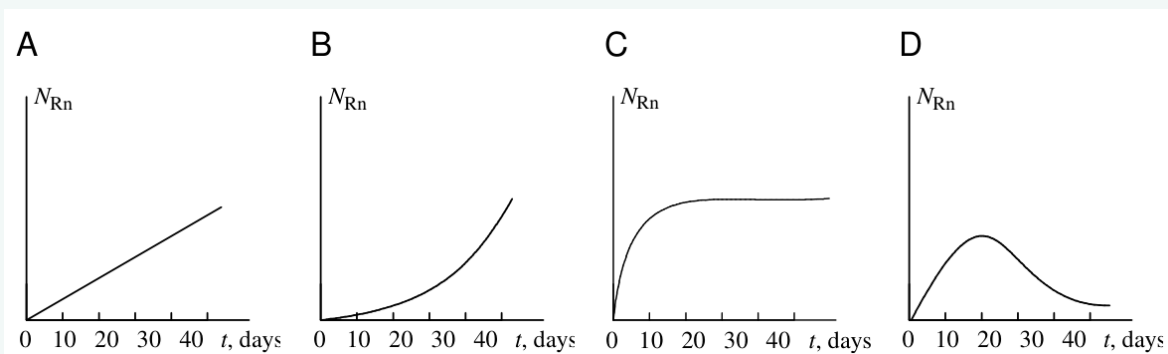
3.2 a) ¿Cuántos átomos de helio se habían formado por cada átomo de radio desintegrado al cabo de 83 días?

b) ¿Cuántos átomos de helio se formaron en total durante el experimento?

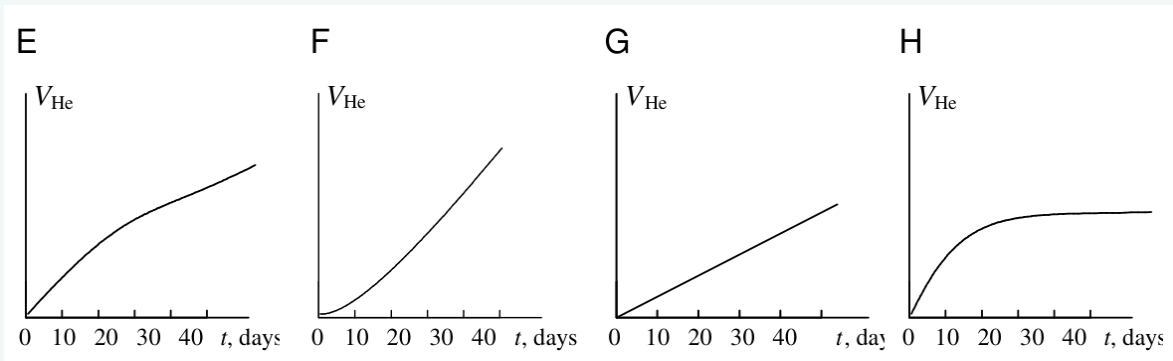
3.3 Calcule un valor aproximado del número de Avogadro a partir de los datos anteriores.

Para calcular el número de Avogadro con mayor precisión, no puede despreciarse el período de semidesintegración del radón, $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$ días, ya que es comparable con la duración del experimento t y no todos los átomos de radón se habían desintegrado al finalizar el experimento.

3.4 Elija cuál de las gráficas siguientes representa la dependencia temporal del número N_{Rn} de átomos de radón durante el experimento.

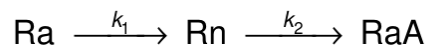


3.5 Elija cuál de las gráficas siguientes muestra la dependencia temporal del volumen de helio durante el experimento.



3.6 Elija la relación entre la constante de desintegración k de un nucleido cualquiera y su período de semidesintegración $T_{1/2}$.

3.7 a) Utilizando el esquema cinético simplificado



(donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de las reacciones correspondientes) y la gráfica que ha seleccionado en la pregunta 4, escriba una relación entre el número de átomos de radón al finalizar el experimento, N'_{Rn} , y el número de átomos de radio, N_{Ra} .

b) Calcule N'_{Rn} utilizando la tasa de desintegración del radio indicada anteriormente ($x = 3.42 \times 10^{10}$ partículas α por gramo de radio y por segundo).

3.8 ¿Cuántos átomos de helio podrían formarse a partir de los átomos de radón restantes al finalizar el experimento, N'_{Rn} , si todos estos átomos se hubieran desintegrado hasta RaD?

3.9 Utilizando las soluciones de las preguntas anteriores, calcule una mejor aproximación de:

- el número de átomos de helio formados;
- el número de Avogadro.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1:** Las seis primeras desintegraciones son $\alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha$, y producen sucesivamente $^{222}_{86}\text{Rn}$, $^{218}_{84}\text{Po}$, $^{214}_{82}\text{Pb}$, $^{214}_{83}\text{Bi}$, $^{214}_{84}\text{Po}$ y $^{210}_{82}\text{Pb}$. Las ecuaciones ajustadas se presentan a continuación.
- 3.2(a):** 4 átomos de helio por átomo de radio desintegrado.
- 3.2(b):** 1.88×10^{17} átomos de helio.
- 3.3:** $N_A \approx 6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 3.4:** Gráfica **C**.
- 3.5:** Gráfica **F**.
- 3.6:** $k = \ln 2 / T_{1/2}$.
- 3.7(a):** $k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}$, por lo que $N'_{\text{Rn}} \approx (k_1 / k_2) N_{\text{Ra}}$.

- **3.7(b):** $N'_{\text{Rn}} = 3.13 \times 10^{15}$ átomos de radón.
- **3.8:** $3N'_{\text{Rn}} = 9.40 \times 10^{15}$ átomos de helio adicionales.
- **3.9(a):** 1.79×10^{17} átomos de helio.
- **3.9(b):** $N_A \approx 6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Los valores numéricos de la constante de Avogadro se calculan utilizando $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ a 0°C y 1 atm.

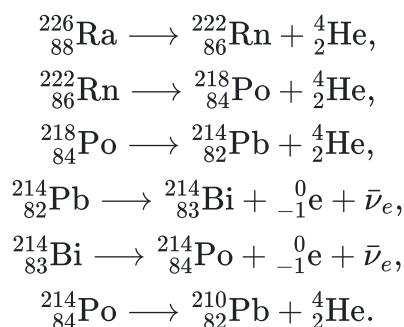
Solución

3.1 — Las seis primeras desintegraciones radiactivas

En una desintegración α , el número másico disminuye en cuatro y el número atómico disminuye en dos. En una desintegración β^- , el número másico permanece invariable y el número atómico aumenta en uno. La aplicación sucesiva de estas reglas da:

Designación histórica	Nucleido en notación moderna	Nombre
Ra	$^{226}_{88}\text{Ra}$	Radio-226
Rn	$^{222}_{86}\text{Rn}$	Radón-222
RaA	$^{218}_{84}\text{Po}$	Polonio-218
RaB	$^{214}_{82}\text{Pb}$	Plomo-214
RaC	$^{214}_{83}\text{Bi}$	Bismuto-214
RaC'	$^{214}_{84}\text{Po}$	Polonio-214
RaD	$^{210}_{82}\text{Pb}$	Plomo-210

Las ecuaciones nucleares ajustadas son



Aquí, $\bar{\nu}_e$ es un antineutrino electrónico. Cada ecuación conserva el número másico y la carga eléctrica.

Una partícula α es un núcleo de helio-4, $^4\text{He}^{2+}$, SMILES [4He+2]. Tras adquirir dos electrones, se convierte en un átomo neutro de helio-4, ^4He , SMILES [4He]. Por tanto, cada partícula α emitida aporta un átomo de helio recogido.

3.2(a) — Átomos de helio por átomo de radio desintegrado

En la primera aproximación, las transformaciones del radio hasta RaD se producen de forma prácticamente inmediata. En esta parte de la cadena tienen lugar cuatro desintegraciones α :

- De radio-226 a radón-222.
- De radón-222 a polonio-218.
- De polonio-218 a plomo-214.

- De polonio-214 a plomo-210.

RaD tiene un período de semidesintegración de 27.1 años, mucho mayor que 83 días, por lo que, con este grado de precisión, se desprecia su desintegración posterior. En consecuencia,

$$\boxed{4 \text{ átomos de helio por átomo de radio desintegrado.}}$$

3.2(b) — Número total de átomos de helio en la primera aproximación

El período de semidesintegración del radio supera los 1500 años, por lo que su actividad es prácticamente constante durante 83 días. La tasa de desintegración del radio de la muestra es

$$R = mx = (0.192 \text{ g})(3.42 \times 10^{10} \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}) = 6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

La duración es

$$t = 83.0 \times 24 \times 3600 = 7.1712 \times 10^6 \text{ s}.$$

Por tanto, el número de átomos de radio que se desintegran es

$$D = Rt = (6.5664 \times 10^9)(7.1712 \times 10^6) = 4.708896768 \times 10^{16}.$$

Multiplicando por cuatro,

$$N_{\text{He}}^{(0)} = 4D = 1.8835587072 \times 10^{17},$$

o, con tres cifras significativas,

$$\boxed{N_{\text{He}}^{(0)} = 1.88 \times 10^{17} \text{ átomos.}}$$

3.3 — Primera aproximación del número de Avogadro

Utilizando el volumen molar estándar de un gas ideal en las condiciones indicadas,

$$V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}, \quad V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3 = 6.58 \times 10^{-6} \text{ L}.$$

La cantidad de sustancia de helio recogido es

$$n_{\text{He}} = \frac{V_{\text{He}}}{V_m} = \frac{6.58 \times 10^{-6}}{22.4} = 2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$N_{\text{A}}^{(0)} = \frac{N_{\text{He}}^{(0)}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.8835587072 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

3.4 — Dependencia temporal del número de átomos de radón

Inicialmente, la muestra purificada no contiene radón. El radio produce radón a una tasa aproximadamente constante R , mientras que el radón se desintegra a una tasa $k_2 N_{\text{Rn}}$. Por tanto,

$$\frac{dN_{\text{Rn}}}{dt} = R - k_2 N_{\text{Rn}}, \quad N_{\text{Rn}}(0) = 0.$$

La solución es

$$N_{\text{Rn}}(t) = \frac{R}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

El número de átomos de radón parte de cero, aumenta con una pendiente que disminuye progresivamente y se aproxima a una meseta de valor R/k_2 . Así, la gráfica correcta es

$$\boxed{\text{C}}.$$

3.5 — Dependencia temporal del volumen de helio

Cada desintegración del radio aporta inmediatamente un átomo de helio. Cada desintegración del radón, seguida de las de los productos intermedios de vida corta hasta RaD, aporta tres más. Así,

$$\frac{dN_{\text{He}}}{dt} = R + 3k_2 N_{\text{Rn}} = R (4 - 3e^{-k_2 t}).$$

La tasa de producción de helio aumenta desde R inicialmente hasta $4R$ una vez que el número de átomos de radón alcanza el equilibrio. En particular,

$$\frac{d^2 N_{\text{He}}}{dt^2} = 3Rk_2 e^{-k_2 t} > 0.$$

El volumen de helio es proporcional a N_{He} , por lo que aumenta con una curvatura hacia arriba y finalmente su evolución se vuelve casi lineal. La gráfica correspondiente es

$$\boxed{\text{F}}.$$

La curva idealizada tiene una pendiente inicial distinta de cero porque el propio radio emite partículas α desde el principio.

3.6 — Constante de desintegración y período de semidesintegración

La desintegración radiactiva sigue la ley

$$N(t) = N(0)e^{-kt}.$$

Al cabo de un período de semidesintegración,

$$\frac{N(T_{1/2})}{N(0)} = \frac{1}{2} = e^{-kT_{1/2}}.$$

Tomando logaritmos se obtiene

$$\boxed{k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}}.$$

3.7(a) — Relación entre los números de átomos de radón y de radio

La tasa de producción de radón es

$$R = k_1 N_{\text{Ra}}.$$

Bajo la aproximación de que el número de átomos del nucleido progenitor es constante, la relación para un tiempo finito es

$$N'_{\text{Rn}} = \frac{k_1 N_{\text{Ra}}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

Al cabo de 83.0 días,

$$e^{-k_2 t} = 2^{-83.0/3.83} = 2.99 \times 10^{-7},$$

por lo que el radón se encuentra prácticamente en su meseta de equilibrio. En consecuencia, las tasas de producción y desintegración son iguales:

$$\boxed{k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}},$$

o bien

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{k_1}{k_2} N_{\text{Ra}}.$$

3.7(b) — Número de átomos de radón restantes

La constante de desintegración del radón es

$$k_2 = \frac{\ln 2}{3.83 \times 86400 \text{ s}} = 2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

Por tanto,

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{R}{k_2} = \frac{6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} = \boxed{3.13 \times 10^{15} \text{ átomos}}.$$

La inclusión del factor correspondiente al tiempo finito no modifica este resultado redondeado.

3.8 — Helio que aún puede obtenerse del radón restante

Entre el radón-222 y RaD se producen tres desintegraciones α . Por tanto, cada átomo de radón restante produciría tres átomos de helio adicionales al transformarse en RaD.

Utilizando el número de átomos de radón sin redondear,

$$N_{\text{He,additional}} = 3N'_{\text{Rn}} = 3(3.13483 \times 10^{15}) = \boxed{9.40 \times 10^{15} \text{ átomos}}.$$

La partícula α inicial de la transformación del radio en radón ya se ha emitido, por lo que no se incluye en esta producción adicional.

3.9(a) — Valor mejorado del número de átomos de helio formados

La primera aproximación contabilizaba cuatro átomos de helio por cada desintegración del radio. Por tanto, incluía tres átomos de helio aún no producidos por cada átomo de radón que seguía presente al finalizar el experimento.

Restando esta producción pendiente,

$$N_{\text{He}} = 4Rt - 3N'_{\text{Rn}}.$$

Numéricamente,

$$N_{\text{He}} = 1.8835587072 \times 10^{17} - 9.4044986 \times 10^{15} = 1.7895137 \times 10^{17}.$$

Así,

$$\boxed{N_{\text{He}} = 1.79 \times 10^{17} \text{ átomos.}}$$

3.9(b) — Valor mejorado de la constante de Avogadro

La cantidad de sustancia de helio medida sigue siendo $2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}$. Por tanto,

$$N_{\text{A}} = \frac{N_{\text{He}}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.7895137 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

Este resultado incorpora el tiempo de vida finito del radón y mantiene las aproximaciones del problema para los demás productos de desintegración.

La solución se comprobó con la solución oficial.

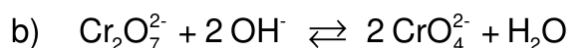
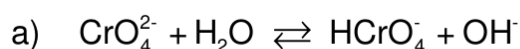
Problema 4: Equilibrios cromato-dicromato y precipitación

La precipitación se utiliza ampliamente en los métodos clásicos de análisis cuantitativo y cualitativo para la separación de iones. La posibilidad de separación está determinada por las concentraciones de equilibrio de todas las especies en la disolución que se va a analizar.

El dicromato de potasio es uno de los reactivos precipitantes más utilizados. En las disoluciones acuosas de Cr(VI) se establecen los siguientes equilibrios.



4.1 Calcule las constantes de equilibrio



El producto iónico del agua es $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$.

4.2 ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio 1b al añadir los siguientes reactivos a la disolución acuosa de dicromato de potasio?

- a) KOH
- b) HCl
- c) BaCl₂
- d) H₂O

El producto de solubilidad del BaCrO₄ es 1.2×10^{-10} . El BaCr₂O₇ es muy soluble en agua.

4.3 Calcule el valor del pH de las siguientes disoluciones

- a) 0.010 M K₂CrO₄
- b) 0.010 M K₂Cr₂O₇
- c) 0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH

La constante de disociación del ácido acético es $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

4.4 Calcule las concentraciones de equilibrio de los siguientes iones en la disolución de 0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH

- a) CrO₄²⁻
- b) Cr₂O₇²⁻

El Pb²⁺ y el Ag⁺ forman compuestos poco solubles con los iones cromato y dicromato.

Los productos de solubilidad de estos compuestos se indican a continuación.



Ag_2CrO_4	$K_{s2} = 1.3 \times 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$K_{s3} = 1.1 \times 10^{-10}$

A la disolución acuosa de la mezcla de $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ y $2.0 \times 10^{-4} \text{ M AgNO}_3$ se añadió un volumen igual de una disolución 0.020 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en $0.200 \text{ M CH}_3\text{COOH}$.

4.5 a) ¿Precipitará el Pb^{2+} ?

b) ¿Precipitará el Ag^+ ?

c) ¿Se logrará así una separación cuantitativa de los iones Pb^{2+} y Ag^+ ?

La precipitación cuantitativa se alcanza si la concentración residual del ion que precipita no es superior a $1 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1(a): $K = 3.2 \times 10^{-8}$.
- 4.1(b): $K = 4.4 \times 10^{13}$.
- 4.2(a): Hacia la derecha, hacia el cromato.
- 4.2(b): Hacia la izquierda, hacia el dicromato.
- 4.2(c): Hacia la derecha, al precipitar el cromato de bario.
- 4.2(d): Hacia la derecha; la dilución eleva el pH y aumenta la fracción de cromo presente como cromato.
- 4.3(a): $\text{pH} = 9.25$.
- 4.3(b): $\text{pH} = 4.20$.
- 4.3(c): $\text{pH} = 2.87$.
- 4.4(a): $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- 4.4(b): $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- 4.5(a): Sí, como cromato de plomo(II), PbCrO_4 .
- 4.5(b): No; no precipita ni el cromato de plata ni el dicromato de plata.
- 4.5(c): Sí. La concentración residual es $[\text{Pb}^{2+}] \approx 4.9 \times 10^{-9} \text{ M}$, incluido el efecto de la precipitación sobre los equilibrios de la disolución; la plata permanece disuelta.

Solución

Se supone un comportamiento ideal de las concentraciones, con una actividad del agua igual a la unidad. Todos los logaritmos son decimales.

Las identidades moleculares e iónicas utilizadas a continuación son:

Especie	Nombre	SMILES
CrO_4^{2-}	Ion cromato	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
HCrO_4^-	Ion hidrogenocromato	<chem>O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Ion dicromato	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
H^+	Ion hidrógeno, que representa el protón acuoso	<chem>[H+]</chem>

Especie	Nombre	SMILES
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
H_2O	Agua	O
CH_3COOH	Ácido acético	CC(=O)O
CH_3COO^-	Ion acetato	CC(=O)[O-]
K^+	Ion potasio	[K+]
Ba^{2+}	Ion bario(II)	[Ba+2]
Pb^{2+}	Ion plomo(II)	[Pb+2]
Ag^+	Ion plata(I)	[Ag+]
Cl^-	Ion cloruro	[Cl-]
NO_3^-	Ion nitrato	[O-][N+](=O)[O-]

Los SMILES de los oxoaniones de cromo especifican la conectividad y una representación localizada de los enlaces. Cada átomo de cromo presenta una coordinación tetraédrica de oxígeno; el dicromato consta de dos tetraedros que comparten un oxígeno. Los SMILES no especifican estas geometrías ni la solvatación acuosa del protón. Los SMILES de las sales que aparecen más adelante, con componentes separados por puntos, especifican la composición de la unidad fórmula, no la estructura cristalina.

Escribimos

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{HCrO}_4^-], \quad y = [\text{CrO}_4^{2-}], \quad z = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

Los equilibrios proporcionados son

$$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}, \quad K_1 = \frac{hy}{x} = 10^{-6.50} = 3.1623 \times 10^{-7},$$

y

$$2 \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}, \quad K_2 = \frac{z}{x^2} = 10^{1.36} = 22.9087.$$

El balance de cromo es

$$C_{\text{Cr}} = x + y + 2z,$$

donde C_{Cr} contabiliza los moles de átomos de cromo por litro.

4.1(a)

La reacción solicitada es



Al sumar el inverso del primer equilibrio proporcionado a



se obtiene

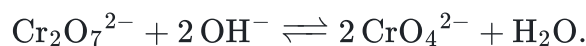
$$K_b = \frac{K_W}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-6.50}} = 10^{-7.50}.$$

Por tanto,

$$\boxed{K_b = 3.2 \times 10^{-8}}.$$

4.1(b)

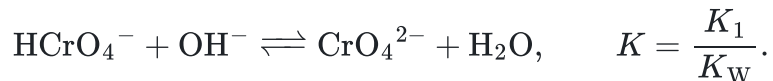
La reacción solicitada es



Combinamos



con el doble de



Por lo tanto,

$$K = \frac{1}{K_2} \left(\frac{K_1}{K_w} \right)^2,$$

de modo que

$$\log K = -1.36 + 2(-6.50 + 14.00) = 13.64,$$

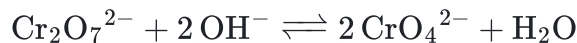
y

$$\boxed{K = 4.4 \times 10^{13}}.$$

4.2(a)

Los sentidos se refieren a la reacción tal como está escrita en **4.1(b)**.

La adición de hidróxido de potasio aumenta $[\text{OH}^-]$, desplazando



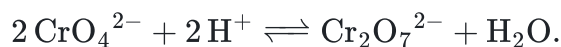
hacia la derecha.

4.2(b)

El ácido clorhídrico aporta iones hidrógeno, que consumen hidróxido:

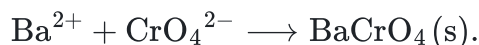


El equilibrio se desplaza **hacia la izquierda**. Su forma impulsada por el ácido es



4.2(c)

Los iones bario eliminan cromato por precipitación:



El sólido es **cromato de bario**, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$.

La eliminación de cromato desplaza el equilibrio **hacia la derecha**. La solubilidad indicada del dicromato de bario excluye una precipitación competitiva de dicromato en este tratamiento.

4.2(d)

La dilución desplaza el equilibrio **hacia la derecha**.

La disolución de dicromato de potasio es ácida. La dilución disminuye h , eleva el pH y, por tanto, aumenta

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{h}.$$

Esta conclusión también puede comprobarse directamente a partir de los balances acoplados. Para el dicromato de potasio solo,

$$[\text{K}^+] = C_{\text{Cr}} = x + y + 2z.$$

La electroneutralidad da

$$[\text{K}^+] + h = x + 2y + 2z + [\text{OH}^-],$$

por lo que

$$h = y + \frac{K_W}{h}.$$

Así, $y = h - K_W/h$. Junto con

$$x = \frac{hy}{K_1}, \quad z = K_2 x^2,$$

el balance de cromo muestra que una disminución de C_{Cr} disminuye h e y . Sin embargo,

$$\frac{y}{z} = \frac{K_1^2}{K_2 h^2 y}$$

aumenta. Por tanto, la relación cromato/dicromato aumenta. La dilución disminuye la concentración absoluta de cromato, a la vez que aumenta su fracción del cromo total.

4.3(a)

Para el cromato de potasio 0.010 M, la hidrólisis produce concentraciones aproximadamente iguales de hidrocromato e hidróxido:



Sea $t = [\text{OH}^-]$. Despreciando inicialmente la pequeña disminución de concentración debida a la hidrólisis,

$$K_b \simeq \frac{t^2}{0.010}.$$

Por lo tanto,

$$t \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-8})(0.010)} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

En consecuencia,

$$\text{pOH} = 4.75, \quad \boxed{\text{pH} = 9.25}.$$

La fracción hidrolizada es de solo aproximadamente el 0.18%. Además,

$$z \simeq K_2 t^2 \approx 7.2 \times 10^{-9} \text{ M},$$

por lo que la formación de dicromato es despreciable en este caso. La resolución de los balances completos da $\text{pH} = 9.2498$.

4.3(b)

Para el dicromato de potasio 0.010 M,

$$C_{\text{Cr}} = 0.020 \text{ M}.$$

Como se mostró en 4.2(d),

$$h = y + [\text{OH}^-] \simeq y.$$

Por tanto, el equilibrio ácido da

$$h^2 \simeq K_1 x.$$

Como y es pequeña en comparación con la concentración total de cromo, resolvemos primero

$$x + 2K_2 x^2 \simeq 0.020.$$

La raíz positiva es

$$x \simeq \frac{\sqrt{1 + 8K_2(0.020)} - 1}{4K_2} = 1.2658 \times 10^{-2} \text{ M.}$$

Por consiguiente,

$$h \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-7})(1.2658 \times 10^{-2})} = 6.33 \times 10^{-5} \text{ M,}$$

y

$$\boxed{\text{pH} = 4.20}.$$

Al mantener todas las especies en los balances se obtiene $h = 6.3196 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $\text{pH} = 4.1993$.

4.3(c)

El ácido acético se disocia según



Su concentración total es $C_A = 0.100 \text{ M}$, por lo que

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a C_A}{K_a + h}.$$

Las concentraciones de cromo y potasio se mantienen en

$$C_{\text{Cr}} = [\text{K}^+] = 0.020 \text{ M.}$$

La combinación de sus balances de materia y de carga da

$$h = y + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_W}{h}.$$

La estimación habitual para un ácido débil es

$$h \simeq \sqrt{K_a C_A} = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})(0.100)} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Para realizar una comprobación que incluya la especiación del cromo, resolvemos

$$\begin{aligned} x + \frac{K_1 x}{h} + 2K_2 x^2 &= 0.020, \\ h &= \frac{K_1 x}{h} + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}. \end{aligned}$$

Estas ecuaciones dan

$$h = 1.33418 \times 10^{-3} \text{ M,} \quad x = 1.26570 \times 10^{-2} \text{ M,}$$

y, por tanto,

$$\boxed{\text{pH} = 2.87}.$$

4.4(a)

Utilizando los valores de equilibrio de 4.3(c),

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_1 x}{h} = \frac{(3.1623 \times 10^{-7})(1.26570 \times 10^{-2})}{1.33418 \times 10^{-3}}.$$

Por tanto,

$$\boxed{[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

4.4(b)

Análogamente,

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2 x^2 = 22.9087(1.26570 \times 10^{-2})^2 = 3.66998 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Por tanto,

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

4.5(a)

La mezcla de volúmenes iguales reduce a la mitad cada concentración analítica. Antes de la precipitación,

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Las concentraciones formales de dicromato y ácido acético pasan a ser 0.010 M y 0.100 M, respectivamente, coincidiendo con las de 4.4.

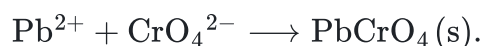
Para el cromato de plomo, el producto iónico inicial es

$$Q_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{CrO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-4})(3.0 \times 10^{-6}) = 1.5 \times 10^{-9}.$$

Como

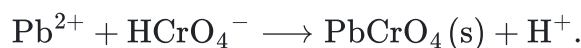
$$Q_{\text{Pb}} \gg K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14},$$

el plomo precipita:



El sólido es **cromato de plomo(II)**, $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$.

Los equilibrios del cromo reponen el cromato a medida que se consume. Por ejemplo, la reacción neta utilizando hidrogenocromato es

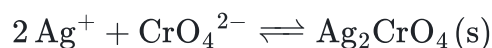


4.5(b)

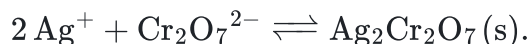
Los dos posibles precipitados de plata son:

- **Cromato de plata(I)**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$.
- **Dicromato de plata(I)**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) \text{O} [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$.

Sus equilibrios de precipitación son



y



Para el cromato de plata,

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.0 \times 10^{-6}) = 3.0 \times 10^{-14} < 1.3 \times 10^{-12}.$$

Para el dicromato de plata,

$$Q_{\text{Ag,Di}} = [\text{Ag}^+]_0^2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2 (3.670 \times 10^{-3}) = 3.67 \times 10^{-11} < 1.1 \times 10^{-10}.$$

Por tanto, **no precipita ninguna de las dos sales de plata**. La comprobación del equilibrio final que se presenta a continuación confirma esto tras la precipitación del plomo.

4.5(c)

Utilizando la aproximación de reactivo en exceso, la concentración residual de plomo es

$$[\text{Pb}^{2+}] \simeq \frac{K_{s1}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}.$$

Este valor ya está muy por debajo del límite exigido de $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Para una comprobación más completa, tenemos en cuenta tanto la eliminación de cromo como la acidez liberada durante la precipitación. Sean

$$p = [\text{Pb}^{2+}], \quad s = 5.0 \times 10^{-4} - p,$$

donde s es la cantidad de cromato de plomo precipitado por litro.

El balance final de cromo y la condición de solubilidad del plomo son

$$x + y + 2z = 0.020 - s, \quad py = K_{s1}.$$

La electroneutralidad, incluidos los iones espectadores, da

$$h = s + y + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}.$$

Junto con $y = K_1 x/h$ y $z = K_2 x^2$, estas ecuaciones dan

$$\begin{aligned} h &= 1.609 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ y &= 2.442 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad z = 3.536 \times 10^{-3} \text{ M}, \end{aligned}$$

y

$$\boxed{p = 4.9 \times 10^{-9} \text{ M} < 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

Como la plata permanece a $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, sus productos iónicos finales son

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = 2.44 \times 10^{-14} < K_{s2}, \quad Q_{\text{Ag,Di}} = 3.54 \times 10^{-11} < K_{s3}.$$

Por lo tanto, **el plomo precipita cuantitativamente mientras que la plata permanece disuelta**, con lo que se logra la separación especificada.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Potenciometría y espectrofotometría del hierro y sus complejos con cianuro

Los métodos potenciométricos y espectrofotométricos se utilizan ampliamente para determinar concentraciones y constantes de equilibrio en disolución. Ambos métodos se emplean con frecuencia de forma combinada para lograr la determinación simultánea de varias especies.

La disolución I contiene una mezcla de $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ y $\text{FeCl}_3(\text{aq})$, y la disolución II contiene una mezcla de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Las concentraciones de las especies que contienen hierro satisfacen las relaciones $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{II}}$ y $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{II}}$. El potencial de un electrodo de platino sumergido en la disolución I es de 0.652 V, mientras que el potencial de un electrodo de platino sumergido en la disolución II es de 0.242 V. La transmitancia de la disolución II, medida con respecto a la disolución I a 420 nm, es del 10.7 % (longitud del trayecto óptico $l = 5.02 \text{ mm}$). Los complejos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ no absorben luz a 420 nm.

La absorptividad molar a esta longitud de onda es $\varepsilon([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]) = 1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El potencial redox estándar de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ es de 0.771 V.

El factor que precede al logaritmo en la ecuación de Nernst es 0.0590.

5.1 Escriba las ecuaciones de Nernst para los sistemas redox de

- a) la disolución I,
- b) la disolución II.

5.2 ¿Cuáles son las unidades del factor 0.0590 que precede al logaritmo en la ecuación de Nernst?

5.3 Calcule el cociente de las constantes de estabilidad $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$.

5.4 ¿Cuál es el intervalo absoluto de variación de las siguientes magnitudes físicas?

- a) transmitancia T ;
- b) absorbancia A .

5.5 Esboce las gráficas de la dependencia con la concentración que satisfacen la ley de Lambert-Beer para

- a) la absorbancia A ;
- b) la transmitancia T ;
- c) la absorptividad molar ε .

5.6 Calcule las concentraciones de

- a) Fe^{2+} en la disolución I;
- b) Fe^{3+} en la disolución II.

5.7 Al mezclar las disoluciones I y II se obtiene un color azul intenso. ¿Qué especie se caracteriza por este color? Escriba la ecuación de la reacción.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1(a)

$$E_I = 0.771 \text{ V} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I}.$$

- 5.1(b)

$$E_{II} = E_{\text{CN}}^\circ + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{II}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{II}}, \quad E_{\text{CN}}^\circ = 0.361 \text{ V}.$$

- 5.2 Voltios, V.

- 5.3

$$\frac{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 8.90 \times 10^6.$$

- 5.4(a) $0 \leq T \leq 1$, o del 0% al 100%.
- 5.4(b) $0 \leq A < \infty$; $A \rightarrow +\infty$ cuando $T \rightarrow 0^+$.
- 5.5(a) $A = \varepsilon lc$: una recta que pasa por el origen, con pendiente εl .
- 5.5(b) $T = 10^{-\varepsilon lc}$: una curva exponencial decreciente, convexa hacia arriba, que comienza en $T = 1$ y se aproxima a cero.
- 5.5(c) ε es independiente de la concentración: una recta horizontal.
- 5.6(a)

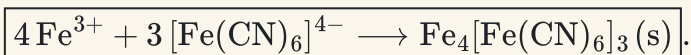
$$[\text{Fe}^{2+}]_I = 0.183 \text{ M}.$$

- 5.6(b) La concentración de ferricianuro determinada es

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{II} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Esta es la concentración de hierro(III) **unido en el ferricianuro**. La concentración de ion libre $[\text{Fe}^{3+}]_{II}$, interpretada literalmente, no puede determinarse a partir de los datos proporcionados.

- 5.7 Azul de Prusia, hexacianidoferrato(II) de hierro(III), representado convencionalmente como $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



Solución

Se utilizan logaritmos en base 10 y la forma de la ecuación de Nernst expresada en concentraciones que presupone el problema. En disolución acuosa, la notación abreviada Fe^{2+} y Fe^{3+} designa iones hidratados.

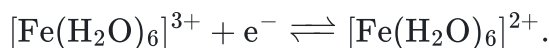
Los nombres y los SMILES de las especies utilizadas a continuación son:

Especie	Nombre	SMILES
Fe^{2+}	Ion hierro(II)	[Fe+2]
Fe^{3+}	Ion hierro(III)	[Fe+3]
H_2O	Agua	O
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Ion hexaaquahierro(II)	[Fe+2] (<- [OH2]) (<- [OH2]) (<- [OH2]) (<- [OH2]) (<- [OH2]) <- [OH2]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Ion hexaaquahierro(III)	[Fe+3] (<- [OH2]) (<- [OH2]) (<- [OH2]) (<- [OH2]) (<- [OH2]) <- [OH2]
CN^-	Ion cianuro	[C-]#N
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Hexacianidoferrato(II), ferrocianuro	[Fe+2] (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) <- [C-]#N
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Hexacianidoferrato(III), ferricianuro	[Fe+3] (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) (<- [C-]#N) <- [C-]#N

Estos SMILES de coordinación utilizan flechas para los enlaces dativos. Los complejos de número de coordinación seis son octaédricos; los ligandos cianuro se unen al hierro central a través del carbono. Los SMILES mostrados no especifican la geometría octaédrica.

5.1 — Ecuaciones de Nernst

(a) Disolución I. La semirreacción de reducción es

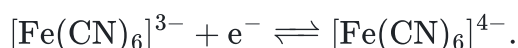


Se transfiere un electrón, por lo que

$$E_{\text{I}} = E_{\text{aq}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}},$$

donde $E_{\text{aq}}^{\circ} = 0.771 \text{ V}$.

(b) Disolución II. La semirreacción correspondiente es



Por tanto,

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}}}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]_{\text{II}}}.$$

Las igualdades de concentraciones dadas hacen que los dos cocientes entre las concentraciones de las formas oxidada y reducida sean iguales. Al restar las dos ecuaciones de Nernst se obtiene

$$E_{\text{I}} - E_{\text{II}} = E_{\text{aq}}^{\circ} - E_{\text{CN}}^{\circ},$$

de donde

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.771 - (0.652 - 0.242) = \boxed{0.361 \text{ V}}.$$

5.2 — Unidades del factor que precede al logaritmo

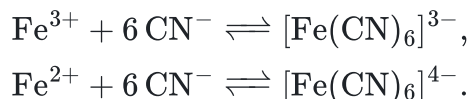
El logaritmo es adimensional, por lo que su coeficiente debe tener las mismas unidades que el potencial del electrodo: **voltios**.

De forma equivalente, para una reacción de un electrón, el coeficiente es $2.303RT/F$, cuyas unidades son

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} = \text{J C}^{-1} = \text{V}.$$

5.3 — Cociente de las constantes de estabilidad

Utilizando la notación abreviada para los iones acuosos, los equilibrios de formación de los complejos son



Sus constantes globales de formación se definen mediante

$$\beta_{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^{-}]^6}, \quad \beta_{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^{-}]^6}.$$

Al dividir y reordenar se obtiene

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{III}}}.$$

La sustitución en la ecuación de Nernst de los iones acuosos muestra que

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = E_{\text{aq}}^{\circ} - (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}}.$$

En consecuencia,

$$\log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = \frac{0.771 - 0.361}{0.0590} = 6.94915,$$

y

$$\boxed{\frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = 8.90 \times 10^6}.$$

Por tanto, el cianuro estabiliza el hierro(III) con respecto a su ion acuoso libre mucho más intensamente de lo que estabiliza el hierro(II), lo que reduce el potencial de reducción del par complejoado.

5.4 — Intervalos de transmitancia y absorbancia

(a) La transmitancia es el cociente entre la intensidad de la luz transmitida y la de la luz incidente:

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

Para una muestra absorbente,

$$\boxed{0 \leq T \leq 1}.$$

Los extremos corresponden a la atenuación completa y a la transmisión completa.

(b) La absorbancia es

$$A = -\log_{10} T.$$

Así, $T = 1$ da $A = 0$, y A aumenta sin límite cuando T se aproxima a cero:

$$\boxed{0 \leq A < \infty}.$$

Cuando la transmisión es exactamente cero, la absorbancia es infinita en el sentido del límite.

5.5 — Gráficas de la dependencia con la concentración

A longitud de onda y longitud del trayecto óptico fijas, la ley de Lambert-Beer es

$$A = \varepsilon l c, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon l c}.$$

En cada gráfica, sitúe la concentración c en el eje horizontal.

(a) Absorbancia. En el eje vertical se representa A , que es adimensional. Dibuje una recta que pase por $(0, 0)$, creciente y con pendiente εl .

(b) Transmitancia. En el eje vertical se representa T , ya sea como fracción o como porcentaje. Dibuje una curva suave decreciente que comience en $(0, 1)$, o en $(0, 100\%)$. Es convexa hacia arriba y se aproxima asintóticamente a $T = 0$, sin alcanzar el cero a ninguna concentración finita.

(c) Absortividad molar. En el eje vertical se representa ε , en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Dibuje una recta horizontal, porque ε es independiente de la concentración en el régimen de validez de la ley de Lambert-Beer. Para el ferricianuro a 420 nm, esta recta se encuentra en

$$\varepsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

5.6 — Concentraciones

Solo el ferricianuro absorbe a la longitud de onda indicada. Por tanto, la disolución I proporciona una referencia no absorbente bajo las hipótesis establecidas.

Se convierten las magnitudes experimentales:

$$T = \frac{10.7}{100} = 0.107, \quad l = 5.02 \text{ mm} = 0.502 \text{ cm}.$$

La absorbancia es

$$A = -\log_{10}(0.107) = 0.970616.$$

Por tanto, la concentración de ferricianuro es

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = \frac{A}{\varepsilon l} = \frac{0.970616}{(1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1})(0.502 \text{ cm})} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Por la igualdad dada,

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

(a) Hierro(II) en la disolución I. Su ecuación de Nernst da

$$\log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = \frac{0.652 - 0.771}{0.0590} = -2.01695,$$

por lo que

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = 9.61725 \times 10^{-3}.$$

Por tanto,

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = \frac{1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}}{9.61725 \times 10^{-3}} = 0.182768 \text{ M},$$

o

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}.$$

(b) Hierro(III) en la disolución II. Cada ion ferricianuro contiene un centro de hierro(III). Por tanto, la concentración de hierro(III) **contenido en el ferricianuro** es

$$1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Sin embargo, esta no es la concentración de Fe^{3+} acuoso libre. Interpretada literalmente, la pregunta del enunciado no dispone de datos suficientes para determinar la respuesta. El potencial de la disolución II fija únicamente el cociente entre los iones libres:

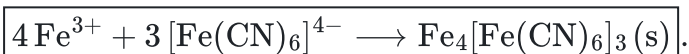
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}} = 10^{(0.242-0.771)/0.0590} = 1.08 \times 10^{-9}.$$

Ninguna de las dos concentraciones de iones libres se especifica de forma independiente. La igualdad dada relaciona $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}$ con el **ferricianuro** de II, no con el $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}$ libre. Para determinar estas últimas concentraciones se necesitaría una constante absoluta de formación del complejo junto con información suficiente sobre el equilibrio del ligando.

Si donde dice «disolución II» se pretendía decir «disolución I», entonces la concentración de hierro(III) libre solicitada también sería $1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$.

5.7 — Identificación del producto azul

Los iones hierro(III) de la disolución I reaccionan con los iones ferrocianuro de la disolución II para formar **azul de Prusia**, hexacianidoferrato(II) de hierro(III). Su fórmula anhidra idealizada convencional es $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



La ecuación está ajustada en cuanto a la carga: $4(+3) + 3(-4) = 0$.

El azul de Prusia es un sólido de coordinación extendido que contiene centros de hierro(II) unidos al carbono y conectados mediante cianuro a centros de hierro(III) unidos al nitrógeno. La transferencia de carga entre estos centros de hierro con distintos estados de oxidación produce el intenso color azul.

Un **SMILES desconectado de la unidad fórmula**, que representa únicamente la composición idealizada, es:

$[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+2] (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) \cdot [\text{Fe}+2] (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N}) (<-[\text{C}-]\#\text{N})$

Esto no es una estructura molecular del sólido: no codifica los puentes de cianuro hacia los centros adicionales de hierro(III), la red extendida, ni su hidratación y sus vacantes.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Dos alquenos isómeros: ozonólisis, oxidación, bromación y epoxidación

Dos hidrocarburos isómeros A y B contienen un 85.7 % en masa de carbono.

6.1 Escriba una fórmula general que satisfaga esta condición.

Los hidrocarburos A y B presentan las siguientes propiedades. La reacción de cada uno de los compuestos con ozono, seguida del tratamiento del producto con polvo de zinc en presencia de ácido, da un único producto orgánico C. La oxidación del compuesto C da un único producto, el ácido carboxílico D. Según los datos espectrales, todos los átomos de hidrógeno de este ácido, excepto el del grupo carboxilo, se encuentran en grupos metilo. La densidad del vapor de D, corregida a condiciones normales (0 °C, 1 atm), es de 9.1 g dm^{-3} .

El compuesto A es más reactivo que el compuesto B en la reacción con permanganato de potasio neutro y frío. A partir de A se forma un único compuesto F, y a partir de B se forma una mezcla 1 : 1 de los isómeros G1 y G2.

6.2 Dibuje las fórmulas estructurales del compuesto D tanto en disolución acuosa como en fase de vapor.

6.3 Escriba la fórmula del compuesto C.

6.4 Dibuje las estructuras de los isómeros A y B.

6.5 a) Escriba las reacciones de transformación de A o B en C y D.

b) Escriba las reacciones de transformación de A y B en F, G1 y G2.

6.6 Los compuestos G1 y G2 reaccionan fácilmente con acetona en presencia de ácidos y forman los compuestos H1 y H2. Dibuje las estructuras de H1 y H2.

6.7 Los compuestos A y B reaccionan con bromo. Uno de los productos de estas reacciones es apolar (el momento dipolar de esta molécula es prácticamente igual a cero) y ópticamente inactivo. Dibuje la fórmula estereoquímica de este producto y escriba la reacción de su formación. Determine la configuración absoluta de los átomos quirales de esta molécula (si los hay) e indíquela según la nomenclatura *R*, *S* mediante las letras *R* o *S*.

Los alquenos reaccionan con peroxoácidos mediante la adición de oxígeno al doble enlace para formar un anillo de tres miembros que contiene oxígeno. Esta reacción de epoxidación es muy estereoespecífica y conserva las posiciones relativas de los sustituyentes del enlace al que se une el átomo de oxígeno.

La epoxidación del compuesto A con ácido peroxoacético da un único compuesto K. En las mismas condiciones, B da una mezcla de los isómeros L1 y L2 (en proporción 1:1).

6.8 ¿Es ópticamente activo el compuesto K? Dibuje la fórmula estereoquímica de K. ¿Son ópticamente activos los compuestos individuales L1 y L2? Dibuje las fórmulas estereoquímicas de L1 y L2.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 6.1:** C_nH_{2n} . Para A y B, $n = 10$.

- **6.2:** D es el **ácido 2,2-dimetilpropanoico (ácido pivalico)**, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$. En disolución acuosa, su forma molecular neutra es CC(C)(C)C(=O)O. En el vapor forma un **dímero cíclico unido por enlaces de hidrógeno**, CC(C)(C)C(=O)O.CC(C)(C)C(=O)O, con dos enlaces de hidrógeno recíprocos $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Estos enlaces de hidrógeno no están codificados en el SMILES cuyos componentes están separados por un punto.
- **6.3:** C es el **2,2-dimetilpropanal (pivaldehído)**, $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, de fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, CC(C)(C)C=O.
- **6.4:**
 - A: (3Z)-2,2,5,5-tetrametilhex-3-eno**, CC(C)(C)/C=C\C(C)(C)C; los dos grupos terc-butilo están en el mismo lado del doble enlace.
 - B: (3E)-2,2,5,5-tetrametilhex-3-eno**, CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C; los dos grupos terc-butilo están en lados opuestos.
- **6.5(a):** La ozonólisis reductora tanto de A como de B da **dos moléculas de C por molécula de alqueno**. La oxidación de C da D. Las ecuaciones ajustadas se presentan a continuación.
- **6.5(b):** La dihidroxilación syn da:

F: meso-(3R,4S)-2,2,5,5-tetrametilhexano-3,4-diol, CC(C)(C)[C@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C, a partir de A.

G1: (3R,4R)-2,2,5,5-tetrametilhexano-3,4-diol, CC(C)(C)[C@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C.

G2: (3S,4S)-2,2,5,5-tetrametilhexano-3,4-diol, CC(C)(C)[C@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C.

B da G1 y G2 en una **mezcla racémica 1:1**.

- **6.6:**
 - H1: (4R,5R)-4,5-di-terc-butyl-2,2-dimetil-1,3-dioxolano**, CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.
 - H2: (4S,5S)-4,5-di-terc-butyl-2,2-dimetil-1,3-dioxolano**, CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

Son acetales cíclicos enantioméricos, con los dos grupos terc-butilo en disposición **trans**.
- **6.7:** La bromación anti de B da **meso-(3R,4S)-3,4-dibromo-2,2,5,5-tetrametilhexano**, CC(C)(C)[C@H](Br)[C@H](Br)C(C)(C)C. Es ópticamente inactivo. Su conformación alternada, con cada par de grupos idénticos en disposición anti, tiene un centro de inversión y un momento dipolar nulo por simetría.
- **6.8:**
 - K: meso-(2R,3S)-2,3-di-terc-butiloxirano**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C. Sus grupos terc-butilo están en disposición **cis**; es **ópticamente inactivo**.
 - L1: (2R,3R)-2,3-di-terc-butiloxirano**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C.
 - L2: (2S,3S)-2,3-di-terc-butiloxirano**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C.

L1 y L2 tienen los grupos terc-butilo en disposición **trans**. Cada enantiómero puro es ópticamente activo; su mezcla 1:1 es ópticamente inactiva.

Solución

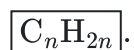
Las etiquetas G1/G2 y L1/L2 se asignan aquí a los enantiómeros indicados. Intercambiar las etiquetas dentro de cualquiera de los pares es igualmente válido, siempre que H1 y H2 sigan correspondiendo a sus respectivos dioles.

6.1 — Fórmula general

Para un hidrocarburo C_xH_y , utilizando las masas atómicas convencionales 12 y 1,

$$\frac{12x}{12x + y} = 0.857, \quad \frac{y}{x} = 12 \left(\frac{1}{0.857} - 1 \right) \simeq 2.00.$$

Por tanto, la fórmula empírica es CH_2 , y la fórmula molecular general es



Su grado de insaturación es

$$DBE = \frac{2n + 2 - 2n}{2} = 1.$$

La ozonólisis establece que esta insaturación es un doble enlace carbono-carbono.

6.2 — Identificación y estructuras de D

En condiciones normales, el volumen molar de un gas ideal es aproximadamente $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Por tanto, la masa molar aparente de las partículas del vapor es

$$\begin{aligned} M_{\text{vapor}} &= \rho V_m \\ &= (9.1 \text{ g dm}^{-3})(22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 203.84 \text{ g mol}^{-1} \simeq 2.0 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Los ácidos carboxílicos se asocian en el vapor mediante dos enlaces de hidrógeno para formar dímeros cíclicos. Si se considera que la especie presente en el vapor es este dímero, se obtiene una masa molar del monómero cercana a 102 g mol^{-1} .

Como los hidrocarburos de partida son monoalquenos acíclicos, el ácido formado a partir de un aldehído producido por ozonólisis es un ácido monocarboxílico saturado, de fórmula general $C_mH_{2m}O_2$. En consecuencia,

$$M_D = (14m + 32) \text{ g mol}^{-1},$$

y

$$14m + 32 \simeq \frac{204}{2} = 102, \quad m = 5.$$

Por tanto, D tiene la fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$. Nueve de sus diez átomos de hidrógeno deben pertenecer a grupos metilo. Esos nueve hidrógenos forman tres grupos metilo, todos unidos al carbono restante que no pertenece al grupo carboxilo:



Se trata del **ácido 2,2-dimetilpropanoico**, $CC(C)(C)C(=O)O$.

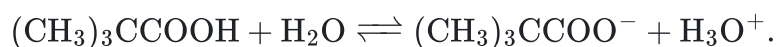
El dímero propuesto tiene una masa molar de 204 g mol^{-1} , lo que da

$$\rho_{\text{calculada}} = \frac{204 \text{ g mol}^{-1}}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 9.11 \text{ g dm}^{-3} \simeq 9.1 \text{ g dm}^{-3},$$

en concordancia con la densidad dada.

Para los dibujos solicitados:

- **Disolución acuosa:** dibuje una unidad solvatada de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$. También se produce la ionización habitual de un ácido débil:



Los iones son el **2,2-dimetilpropanoato (pivalato)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$, y el **hidronio**, $[\text{OH}_3^+]$; el agua es O .

- **Vapor:** dibuje dos moléculas de ácido con sus grupos carboxilo enfrentados. Cada hidrógeno de un grupo hidroxilo apunta hacia el oxígeno carbonílico de la otra molécula. Los dos enlaces de hidrógeno recíprocos forman un anillo de ocho miembros unido por enlaces de hidrógeno, contando los dos átomos de hidrógeno; los grupos terc-butilo apuntan hacia fuera. El SMILES del dímero es $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}.\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Representa los dos componentes moleculares, pero no codifica sus enlaces de hidrógeno ni su conformación.

6.3 — Identificación de C

La oxidación de un aldehído sustituye su hidrógeno aldehídico por un grupo hidroxilo, conservando el esqueleto carbonado:

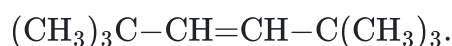


Por tanto, C es el **2,2-dimetilpropanal**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{C}=\text{O}$:



6.4 — Identificación de A y B

La ozonólisis reductora convierte cada carbono del alqueno en un carbono carbonílico. Como el único producto orgánico es $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, cada carbono del alqueno original debía llevar un hidrógeno y un grupo terc-butilo:



La fórmula molecular es $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, en concordancia con

$$100 \frac{10(12)}{10(12) + 20(1)} = 85.7\%.$$

El permanganato neutro y frío adiciona dos grupos hidroxilo en disposición **syn**, es decir, desde la misma cara del doble enlace.

Para este alqueno simétrico:

- El isómero **cis**, o *Z*, da un único diol meso.
- El isómero **trans**, o *E*, da los dioles *R, R* y *S, S* en cantidades iguales.

Por consiguiente,

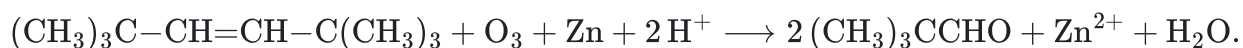


A es el **(3Z)-2,2,5,5-tetrametilhex-3-eno**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$; B es el **(3E)-2,2,5,5-tetrametilhex-3-eno**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$.

Para dibujar A, sitúe los grupos terc-butilo en el mismo lado del doble enlace y los hidrógenos en el otro lado. Para B, sitúe los grupos terc-butilo en lados opuestos. La mayor reactividad de A es coherente con la tensión estérica causada por sus dos grupos voluminosos al ocupar el mismo lado del doble enlace.

6.5(a) — Conversión en C y D

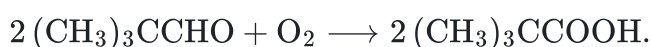
La ecuación iónica neta ajustada de la ozonólisis reductora, incluido el tratamiento posterior con zinc/ácido, es



Esto se aplica tanto a A como a B. Cada molécula de alqueno da **dos moléculas idénticas de C**.

Las especies pequeñas de esta ecuación son el **ozono**, $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$; el **zinc**, $[\text{Zn}]$; el **ion hidrógeno**, $[\text{H}^+]$; el **ion zinc(II)**, $[\text{Zn}^{2+}]$; y el **agua**, O .

No se especifica el oxidante utilizado para convertir C en D. Si se utiliza **dioxígeno**, $\text{O}=\text{O}$, para expresar la estequiometría global de la oxidación, se obtiene

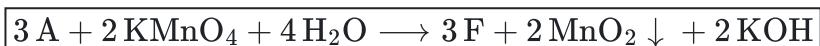


Así, el aldehído C se oxida a ácido piválico D sin modificar el esqueleto carbonado.

6.5(b) — Formación de F, G1 y G2

El permanganato neutro y frío produce un diol vecinal mediante adición syn, a través de un intermedio cíclico que contiene manganeso, seguida de hidrólisis.

Aquí, A y B tienen la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, y F, G1 y G2 tienen cada uno la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Las ecuaciones ajustadas, con estas etiquetas para los compuestos, son

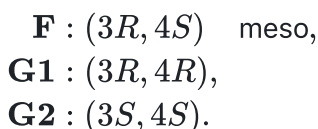


y



Las especies inorgánicas son el **permanganato de potasio**, $[\text{K}^+].[\text{O}^-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; el **óxido de manganeso(IV)**, $[\text{Mn}^{4+}].[\text{O}^{2-}].[\text{O}^{2-}]$; y el **hidróxido de potasio**, $[\text{K}^+].[\text{OH}^-]$. Estos SMILES iónicos representan unidades fórmula, no estructuras cristalinas.

Las configuraciones son



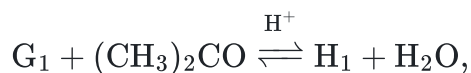
Para obtener proyecciones de Fischer precisas, coloque la secuencia terc-butilo–C3–C4–terc-butilo en vertical, con los enlaces verticales dirigidos hacia atrás, alejándose del observador:

- **F**: ambos grupos hidroxilo a la izquierda y ambos hidrógenos a la derecha.
- **G1**: el grupo hidroxilo de C3 a la izquierda y el grupo hidroxilo de C4 a la derecha.
- **G2**: el grupo hidroxilo de C3 a la derecha y el grupo hidroxilo de C4 a la izquierda.

La adición a cualquiera de las caras de A da la misma molécula meso F. La adición a las dos caras de B da los dos enantiómeros G1 y G2; las condiciones de reacción aquirales los producen en cantidades iguales.

6.6 — Estructuras de H1 y H2

Un diol vecinal reacciona con **acetona**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, bajo catálisis ácida para formar un cetal cíclico de cinco miembros, comúnmente llamado **acetónido**:



Ambas ecuaciones presentan el siguiente balance de fórmulas moleculares:



Los dos átomos de oxígeno del diol se unen al que era el carbono carbonílico de la acetona. Los enlaces de los carbonos estereogénicos originales conservan sus configuraciones.

Para los dibujos, construya el anillo de cinco miembros en el orden O1–C2–O3–C4–C5–O1. Coloque dos grupos metilo en C2, y un grupo terc-butilo y un hidrógeno en cada uno de los carbonos C4 y C5. Los grupos terc-butilo están en disposición **trans**, uno por encima y otro por debajo del anillo.

- **H1:** (4*R*, 5*R*), CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@@H](C(C)(C)C)O1.
- **H2:** (4*S*, 5*S*), CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

Estos son los enantiómeros del **4,5-di-terc-butil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano**.

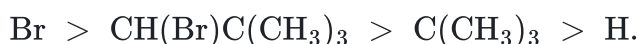
6.7 — Producto de bromación apolar y ópticamente inactivo

La bromación transcurre mediante **adición anti**: a la formación de un intermedio bromonio le sigue el ataque desde la cara opuesta. La adición anti al alqueno *E*, B, da el dibromuro meso:



Aquí, el reactivo es **B**, el bromo es BrBr , y el producto es el **meso-(3*R*,4*S*)-3,4-dibromo-2,2,5,5-tetrametilhexano**, CC(C)(C)[C@@H](Br)[C@H](Br)C(C)(C)C.

En cada estereocentro, el orden de prioridad CIP es



El carbono estereogénico adyacente tiene mayor prioridad que el carbono del grupo terc-butilo porque sus respectivas listas de átomos unidos en el siguiente nivel son (Br, C, H) y (C, C, C).

Una proyección de Fischer precisa tiene la secuencia terc-butilo–C3–C4–terc-butilo en vertical, con **Br a la izquierda y H a la derecha en ambos centros**. Esto asigna



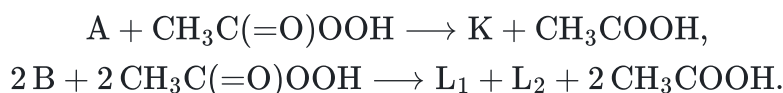
La molécula es meso y, por tanto, ópticamente inactiva, a pesar de contener dos carbonos estereogénicos.

Para representar su conformación apolar, dibuje una proyección de Newman alternada a lo largo de C3–C4, con los dos grupos terc-butilo en disposición anti, los dos átomos de bromo en disposición anti y los dos átomos de hidrógeno en disposición anti. Esta conformación tiene un centro de inversión en el punto medio de C3–C4, de modo que las contribuciones de los dipolos de enlace se cancelan. El SMILES estereoquímico especifica la configuración, pero no impone esta conformación.

6.8 — Epóxidos K, L1 y L2

La epoxidación transfiere oxígeno al doble enlace de forma estereoespecífica, conservando las posiciones relativas de los sustituyentes. Los reactivos y el producto acompañante son el **ácido peroxoacético (ácido peracético)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OOH}$, y el **ácido acético**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

Como K, L1 y L2 tienen cada uno la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, las reacciones ajustadas son



Para obtener dibujos estereoquímicos precisos, sitúe el triángulo del oxirano en el plano de la página, con O arriba, C2 abajo a la izquierda y C3 abajo a la derecha. Una cuña maciza apunta hacia el observador; una cuña discontinua apunta en sentido contrario, alejándose de él.

Compuesto	Grupo terc-butilo en C2	Grupo terc-butilo en C3	Configuración	Actividad óptica
K	Cuña maciza	Cuña maciza	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>), cis, meso	Inactivo
L1	Cuña maciza	Cuña discontinua	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>), trans	Activo como enantiómero puro
L2	Cuña discontinua	Cuña maciza	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>), trans	Activo como enantiómero puro

En cada carbono, el hidrógeno apunta en dirección opuesta a su grupo terc-butilo.

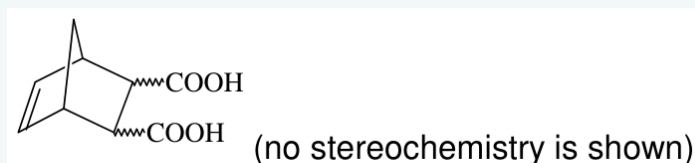
K es el **meso-(2*R*,3*S*)-2,3-di-terc-butiloxirano**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@@\text{H}]1\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$. Su plano de simetría pasa por el oxígeno y el punto medio del enlace carbono-carbono, perpendicularmente al plano del anillo. Por tanto, K es aquiral y ópticamente inactivo.

L1 y L2 son, respectivamente, el **(2*R*,3*R*)-** y el **(2*S*,3*S*)-2,3-di-terc-butiloxirano**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@@\text{H}]1\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$ y $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}]1\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$. Son imágenes especulares no superponibles. Cada enantiómero es ópticamente activo por separado, mientras que la mezcla 1:1 formada a partir de B tiene una rotación óptica neta nula.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Estereoquímica de los ácidos 5-norborneno-2,3-dicarboxílicos

La estereoquímica de los compuestos orgánicos puede determinarse en ocasiones estudiando su comportamiento químico. La configuración estereoquímica de uno de los isómeros de los ácidos 5-norborneno-2,3-dicarboxílicos (compuesto **X**)



se estableció mediante los siguientes experimentos.

Al calentarse, esta sustancia se descompone y produce agua y un nuevo compuesto **Y**. El compuesto **Y** se disuelve lentamente en un exceso de disolución acuosa de NaOH, con formación del producto X_1 , idéntico al que se forma en la reacción de **X** con NaOH. La disolución resultante de X_1 se trata con I_2 para obtener compuestos que contienen yodo. La acidificación de la disolución da lugar a una mezcla de dos compuestos isómeros, **A** y **B**, en una proporción de 3 : 1. La valoración de 0.3913 g del compuesto **A** con una disolución acuosa de NaOH 0.1000 M en presencia de fenolftaleína requiere 12.70 cm³ de álcali. Para valorar 0.3913 g del compuesto **B** se requiere la misma cantidad de disolución de NaOH 0.1000 M. Al calentarse, el compuesto **A** se transforma lentamente en el compuesto **C**, que no contiene yodo y puede reaccionar con agua. En las mismas condiciones, el compuesto **B** no experimenta esta transformación, pero al calentarlo con ácido clorhídrico se transforma lentamente en **A**.

Todas las reacciones deben escribirse como ecuaciones ajustadas. No se requieren mecanismos.

7.1 Marque con asteriscos (*) los átomos de carbono asimétricos en la estructura de los ácidos 5-norborneno-2,3-dicarboxílicos.

7.2 Dibuje las fórmulas estereoquímicas de todos los estereoisómeros del compuesto **X**, así como las estructuras de los productos de su deshidratación en los casos en que esta sea posible.

7.3 Escriba las reacciones de NaOH con un estereoisómero de **X** y un estereoisómero de **Y**.

7.4 Calcule la masa molar del compuesto **A**. Escriba las reacciones que conducen de X_1 a **A**.

7.5 Escriba la reacción de formación de **C** a partir de **A** y la reacción de **C** con agua.

7.6 Dibuje la fórmula estereoquímica del compuesto **X** que satisface todos los datos proporcionados en el problema.

7.7 Escriba las reacciones que conducen de **B** a **A**.

7.8 ¿Son diastereómeros los compuestos **A** y **B**?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1:** Marque **C1, C2, C3 y C4**, incluidos ambos átomos de carbono cabeza de puente.
- **7.2:** Hay **cuatro estereoisómeros**: las formas meso cis-endo,endo y cis-exo,exo, y un par de enantiómeros trans. Cada forma cis da su correspondiente anhídrido cíclico de cinco miembros; ninguna de las formas trans puede hacerlo sin cambiar de configuración. Sus SMILES estereoquímicos se indican más adelante.
- **7.3:** Tanto el diácido como su anhídrido consumen dos equivalentes de hidróxido de sodio para dar el mismo dicarboxilato disódico, X_1 .
- **7.4:** $M(A) = 308.1 \text{ g mol}^{-1}$. **A** es una yodolactona de cinco miembros con un grupo de ácido carboxílico restante.
- **7.5:** **A** pierde yoduro de hidrógeno para formar la **2,6:3,5-dilactona C**. La hidrólisis completa de **C** consume dos moléculas de agua y da el correspondiente diácido endo,endo-dihidroxilado.

- **7.6: X es el ácido cis-endo,endo-5-norborneno-2,3-dicarboxílico**, $O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2$.
- **7.7:** La hidrólisis catalizada por ácido abre la lactona de seis miembros de **B**; la posterior esterificación mediante el otro grupo carboxilo produce la lactona de cinco miembros **A**.
- **7.8: No.** A y B son isómeros constitucionales que difieren en el grupo carboxilo que forma la lactona.

Solución

En todo lo que sigue se utiliza la numeración original del norborneno: las cabezas de puente son **C1 y C4**, y los tres puentes son



Los grupos carboxilo están unidos a C2 y C3. Un grupo carboxilo **endo** está orientado hacia el otro puente de dos carbonos de la estructura de jaula; un grupo **exo** está orientado en sentido opuesto.

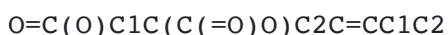
Una **2,6-lactona**, por ejemplo, significa que el grupo carboxilo unido a C2 forma un enlace éster con un oxígeno unido a C6. El carbono del carboxilo es un átomo adicional, no el propio C2.

Para A, B, sus sales sódicas y el intermedio yodohidroxilado que se muestra más adelante, cada SMILES especifica un enantiómero. Las reacciones que parten de X, que es aquiral, dan los correspondientes productos racémicos.

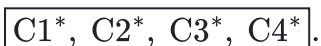
Las moléculas pequeñas y las sales utilizadas en las ecuaciones son: agua O; hidróxido de sodio $[Na^+] \cdot [OH^-]$; yodo I_2 ; yoduro de sodio $[Na^+] \cdot [I^-]$; ácido clorhídrico, representado en forma iónica acuosa, $[H^+] \cdot [Cl^-]$; cloruro de sodio $[Na^+] \cdot [Cl^-]$; y yoduro de hidrógeno I .

7.1 — Átomos de carbono asimétricos

El compuesto de partida es el **ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico**, con estereoquímica sin especificar:



Se colocan asteriscos en



C2 y C3 están unidos, cada uno, a un hidrógeno, un grupo carboxilo y dos recorridos diferentes a través de la estructura de jaula. Cada cabeza de puente, C1 y C4, está unida a un hidrógeno y a tres recorridos carbonados distinguibles.

C5 y C6 son carbonos trigonales del alqueno; C7 está unido a dos átomos de hidrógeno.

7.2 — Todos los estereoisómeros y sus productos de deshidratación

El sistema rígido de puentes restringe las configuraciones de las cabezas de puente; los cuatro carbonos asimétricos no dan lugar a 2^4 configuraciones accesibles de forma independiente.

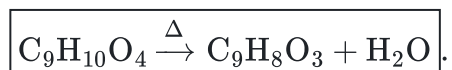
Estereoisómero del ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico	Descripción estereoquímica	SMILES
cis-endo,endo	Ambos grupos carboxilo endo; meso	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@H]1C2</chem>
cis-exo,exo	Ambos grupos carboxilo exo; meso	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
trans-endo,exo	Carboxilo de C2 endo y carboxilo de C3 exo en la estructura de jaula con numeración fija	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
trans-exo,endo	Imagen especular del isómero trans anterior	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>

Por tanto, hay **dos isómeros cis aquirales y dos isómeros trans enantioméricos**.

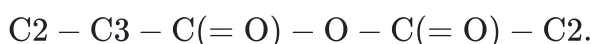
En cualquiera de los isómeros cis, los grupos carboxilo vecinos pueden formar un anhídrido cíclico de cinco miembros. Se conservan las configuraciones originales de C2 y C3.

Ácido de partida	Producto de deshidratación	SMILES
cis-endo,endo	Anhídrido cis-endo,endo-5-norborneno-2,3-dicarboxílico, Y_{endo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@H]1C=C[C@@H]2C1</chem>
cis-exo,exo	Anhídrido cis-exo,exo-5-norborneno-2,3-dicarboxílico, Y_{exo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2C1</chem>

Para cada isómero cis, la ecuación ajustada de deshidratación es



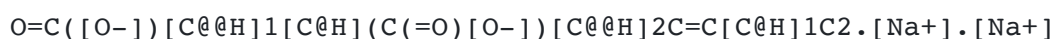
Para dibujar cualquiera de los productos, se conectan los dos carbonos carbonílicos de los grupos carboxilo mediante un único oxígeno de anhídrido, lo que da la siguiente secuencia del anillo:



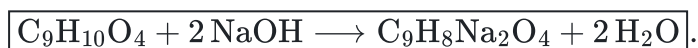
Los grupos carboxilo trans se sitúan en caras opuestas y no pueden formar este pequeño anillo de anhídrido sin un cambio de configuración.

7.3 — Reacciones con hidróxido de sodio

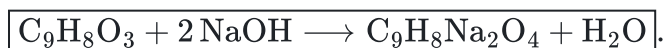
Se eligen el ácido cis-endo,endo y su anhídrido. Ambos producen **cis-endo,endo-5-norborneno-2,3-dicarboxilato disódico, X_1** :



La neutralización del diácido da



La hidrólisis y la neutralización del anhídrido dan



De manera análoga, el ácido exo y el anhídrido exo correspondientes dan ambos el mismo dicarboxilato exo.

7.4 — Masa molar de A y su formación a partir de X_1

La yodación permite la formación intramolecular de una lactona: un grupo carboxilo se convierte en un éster, mientras que el otro permanece disponible para la valoración ácido-base. Por tanto, A y B son yodolactonas monobásicas.

La cantidad de hidróxido de sodio utilizada es

$$n(\text{NaOH}) = (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(12.70 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Como un mol de A consume un mol de hidróxido de sodio en el punto final de la valoración ácido-base,

$$M(A) = \frac{0.3913 \text{ g}}{1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{308.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

En rigor, la valoración proporciona primero la masa equivalente del ácido; su igualdad con la masa molar se deduce de la presencia de **un solo grupo carboxilo libre**.

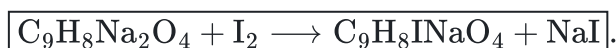
La fórmula es $\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}_4$, coherente con la incorporación de un átomo de yodo al diácido original y la pérdida de un hidrógeno carboxílico durante la yodolactonización.

Las estructuras establecidas mediante los ensayos posteriores de calentamiento e hidrólisis son:

Compuesto	Nombre y conectividad precisa	SMILES
A	2,6-lactona del ácido exo-5-yodo-endo-6-hidroxinorbornano-endo-2,endo-3-dicarboxílico. Una γ -lactona de cinco miembros; el grupo carboxilo de C3 permanece libre.	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@H]1C(=O)O</chem>
B	3,6-lactona del ácido exo-5-yodo-endo-6-hidroxinorbornano-endo-2,endo-3-dicarboxílico. Una δ -lactona de seis miembros; el grupo carboxilo de C2 permanece libre.	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@H]31</chem>
A_{Na}	Carboxilato sódico de A	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@H]1C(=O)[O-].[Na+]</chem>
B_{Na}	Carboxilato sódico de B	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@H]31.[Na+]</chem>

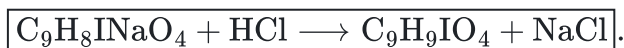
En A, el anillo de lactona contiene C2, C1, C6, el oxígeno del éster y el carbono del carboxilo de C2: **cinco átomos**. En B, el anillo correspondiente que pasa por C3, C2, C1 y C6 contiene **seis átomos**.

La formación de la sal sódica de la yodolactona a partir de X_1 se ajusta como



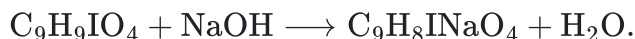
El producto orgánico de la derecha es A_{Na} o B_{Na} , según el grupo carboxilo que cierre el anillo.

Utilizando ácido clorhídrico para expresar explícitamente la acidificación,



La proporción A:B resultante es la indicada, **3:1**.

Para cualquiera de las yodolactonas aisladas, la valoración ácido-base es



Por tanto, ambas tienen la misma masa molar y consumen la misma cantidad de álcali para masas iguales.

7.5 — Formación de C y su reacción con agua

En A, el grupo carboxilo endo restante en C3 está situado adecuadamente para formar una segunda lactona de cinco miembros en la que participa C5. El yodo exo de C5 se sustituye por un oxígeno de éster endo, con pérdida de yoduro de hidrógeno.

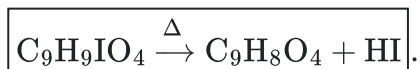
El producto **C** es la **2,6:3,5-dilactona del ácido endo-5,endo-6-dihidroxinorbornano-endo-2,endo-3-dicarboxílico**:



Tiene la fórmula $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$. Sus dos conexiones de lactona son:

- el grupo carboxilo de C2 con el oxígeno endo de C6;
- el grupo carboxilo de C3 con el oxígeno endo de C5.

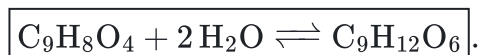
La reacción térmica ajustada es



La hidrólisis completa abre ambos anillos de éster y produce **ácido endo-5,endo-6-dihidroxinorbornano-endo-2,endo-3-dicarboxílico**, denominado **E**:



La ecuación ajustada de hidrólisis es



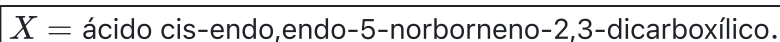
En un dibujo de E, tanto los dos grupos hidroxilo como los dos sustituyentes carboxilo son endo.

7.6 — Identificación de X

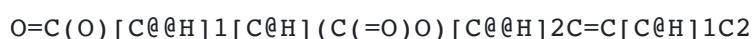
La formación del anhídrido establece que los dos grupos carboxilo son **cis**, lo que deja las posibilidades endo,endo y exo,exo.

La formación de las conexiones de lactona con C5 y C6 requiere que los grupos carboxilo estén orientados hacia el interior, en dirección a ese puente. La formación de la segunda lactona en C establece también la orientación necesaria del grupo carboxilo restante.

En consecuencia,



Su SMILES estereoquímico es



Para dibujar X, se conserva el esqueleto original del norborneno y su doble enlace $\text{C}_5=\text{C}_6$, se colocan **ambos grupos carboxilo endo** y se sitúan los hidrógenos de C2 y C3 exo. Su producto de deshidratación es Y_{endo} del apartado 7.2.

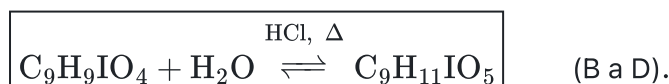
7.7 — Conversión de B en A

B ya contiene la conexión de **3,6-lactona**. Su grupo carboxilo libre de C2 no está situado de modo que pueda dar la segunda lactona de cinco miembros que se forma a partir de A, lo que explica su distinto comportamiento térmico.

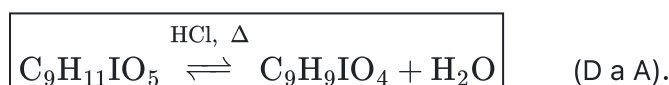
En ácido clorhídrico acuoso caliente, B puede experimentar primero la hidrólisis de la lactona. Esto da **ácido exo-5-yodo-endo-6-hidroxinorbornano-endo-2,endo-3-dicarboxílico**, denominado **D**:



La ecuación ajustada de apertura de B es



El grupo carboxilo de C2 de D puede entonces esterificar el grupo hidroxilo endo de C6, formando la 2,6-lactona de cinco miembros A:



El agua se cancela en la conversión global y el ácido clorhídrico actúa como catalizador. Se conservan la posición del yodo y las configuraciones de los átomos de carbono de la estructura de jaula; cambia el grupo carboxilo que participa en el enlace éster.

7.8 — ¿Son A y B diastereómeros?

No. Los diastereómeros deben tener la misma conectividad atómica.

En A, el grupo carboxilo de **C2** forma el enlace éster con el oxígeno de C6. En B, el grupo carboxilo de **C3** forma ese enlace. Por consiguiente, sus anillos de lactona contienen cinco y seis átomos, respectivamente.

Por tanto, A y B son **isómeros constitucionales**, concretamente yodolactonas regioisoméricas.

La solución se comprobó con la solución oficial.