

IChO 1997

Problemas teóricos y soluciones · Montreal, Canadá · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1997/

Problema 1: Estructura de un trisacárido de la harina de semillas de algodón

El compuesto **X** es un trisacárido que se encuentra principalmente en la harina de semillas de algodón.

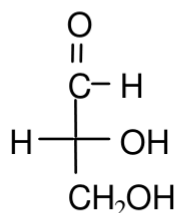
El compuesto **X** no reacciona con las disoluciones de Benedict ni de Fehling, ni presenta mutarrotación.

La hidrólisis catalizada por ácido produce tres D-hexosas diferentes, **A**, **B** y **C**. Los compuestos **A** y **B**, así como el compuesto **1** (véase más abajo), dan la misma osazona al reaccionar con un exceso de fenilhidrazina en medio ácido. El compuesto **C** reacciona con ácido nítrico para dar un compuesto **D** ópticamente inactivo. Se utiliza el método de Kiliani-Fischer para establecer la relación configuracional entre el D-gliceraldehído y **C**. La aldotetrosa intermedia que conduce a **C** no da un compuesto meso al oxidarse con ácido nítrico. Cuando **A** se trata con ácido nítrico, el ácido dicarboxílico (ácido aldárico) producido es ópticamente activo. Tanto **A** como **B** reaccionan con 5 moles de HIO_4 ; un mol de **A** da 5 moles de ácido metanoico (fórmico) y un mol de metanal (formaldehído), mientras que un mol de **B** da 3 moles de ácido metanoico (fórmico), 2 moles de metanal (formaldehído) y un mol de dióxido de carbono. Tanto **A** como **B** están relacionados con la misma aldotetrosa, que es el diastereoisómero de aquella con la que está relacionado **C**. La metilación de **X** seguida de hidrólisis da una 2,3,4-tri-O-metil-D-hexosa (**E**) (derivada de **A**), una 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-hexosa (**F**) (derivada de **B**) y una 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-hexosa (**G**) (derivada de **C**).

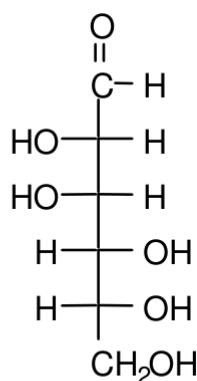
1.1 En la hoja de respuestas, dibuje las fórmulas de proyección de Fischer de **A**, **B**, **C** y **D**.

1.2 En la hoja de respuestas, complete las fórmulas de proyección de Haworth correspondientes para mostrar claramente el tamaño del anillo y la estereoquímica absoluta de **E**, **F** y **G**. Cualquiera de las formas anoméricas es aceptable como respuesta.

1.3 En la hoja de respuestas, subraye la representación correcta de la secuencia de conectividad de los tres monosacáridos presentes en el trisacárido **X**.



D-Glyceraldehyde



Compound 1

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** Las asignaciones previstas son **A = D-glucosa**, **B = D-fructosa**, **C = D-galactosa** y **D = ácido meso-galactárico (ácido mícico)**. Sus proyecciones de Fischer y sus SMILES estereoquímicos se especifican más abajo.
- **1.2:** **E = 2,3,4-tri-O-metil-D-glucopiranos**, **F = 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fructofuranosa** y **G = 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranos**. Más abajo se dan representaciones explícitas de los anómeros β y sus SMILES.
- **1.3:** **C – A – B**, o, de forma equivalente, **B – A – C**: **galactosa–glucosa–fructosa**, con la glucosa en el centro. Esta es la secuencia de monosacáridos de la rafinosa.

Solución

1.1 — Identificación de los monosacáridos y dibujo de sus proyecciones de Fischer

El compuesto **1** proporcionado es **D-manosa**, cuyos grupos hidroxilo en C2–C5 están dispuestos en la proyección de Fischer según la secuencia izquierda–izquierda–derecha–derecha:



La formación de la osazona modifica C1 y C2, mientras que conserva las configuraciones de C3, C4 y C5. Por consiguiente, la D-glucosa, la D-manosa y la D-fructosa dan la misma osazona. La secuencia de grupos hidroxilo que se conserva en C3–C5 en la proyección de Fischer es izquierda–derecha–derecha.

La **D-glucosazona** común, dejando sin especificar las geometrías de las hidrazonas, tiene el siguiente SMILES:

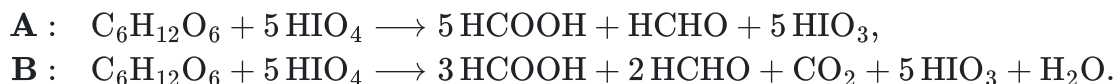


La reacción neta ajustada es



Aquí, la fenilhidrazina es NNc1ccccc1, la anilina es Nc1ccccc1, el amoníaco es N y el agua es O.

Los resultados con el periodato permiten distinguir la aldosa **A** de la cetosa **B**. Las reacciones ajustadas son



El ácido peryódico es OI(=O)(=O)=O; el ácido yódico es OI(=O)=O. Los productos que contienen carbono son el ácido metanoico O=CO, el metanal C=O y el dióxido de carbono O=C=O.

La escisión exhaustiva rompe los cinco enlaces carbono-carbono:

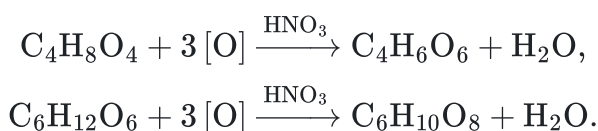
- Para **A**, el carbono aldehídico y los cuatro carbonos de los grupos alcohol secundarios dan 5 mol de ácido metanoico por mol de azúcar. El único grupo alcohol primario terminal da 1 mol de metanal.
- Para **B**, dos grupos alcohol primarios terminales dan 2 mol de metanal, tres carbonos de grupos alcohol secundarios dan 3 mol de ácido metanoico y el carbono cetónico da 1 mol de dióxido de carbono.

Por tanto, **B es D-fructosa**. Si se considera que el compuesto **1**, identificado por separado, es distinto de **A**, la asignación prevista es **A = D-glucosa**.

Para identificar **C**, considérese el alargamiento de la cadena a partir del **D-gliceraldehído**, O=C[C@H](O)CO. El alargamiento de Kiliani-Fischer añade un carbono en el extremo aldehídico y conserva los estereocentros existentes. Las dos D-aldotetrosas posibles se comportan de manera diferente frente a la oxidación:

Aldotetrosa	Posiciones de los OH en Fischer, C2-C3	SMILES	Producto de la oxidación con ácido nítrico
D-Eritrosa	Derecha, derecha	<chem>O=C[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>	Ácido meso-tartárico , <chem>O=C(O)[C@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem>
D-Treosa	Izquierda, derecha	<chem>O=C[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>	Ácido (2S,3S)-tartárico , <chem>O=C(O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem> , que es quiral

El ácido nítrico, O=[N+]([O-])O, oxida ambos grupos terminales a grupos carboxilo. Las ecuaciones de oxidación ajustadas, utilizando [O] para representar un equivalente de oxígeno oxidante, son



Como la tetrosa que conduce a **C** da un ácido que no es meso, debe ser **D-treosa**. Su configuración izquierda-derecha pasa a ser la configuración de C4-C5 de **C**.

El ácido aldárico **D** debe ser meso. Al tener grupos carboxilo idénticos en ambos extremos, la secuencia simétrica de grupos hidroxilo requerida en la proyección de Fischer es, por tanto,

C2-C5: derecha-izquierda-izquierda-derecha.

Esto identifica **C como D-galactosa** y **D como ácido galactárico**, llamado habitualmente ácido místico.

Las proyecciones de Fischer solicitadas se especifican por completo en la siguiente tabla. Dibuje el esqueleto carbonado verticalmente, con C1 en la parte superior. En cada estereocentro, coloque el hidrógeno en el lado opuesto al grupo hidroxilo indicado.

Etiqueta y nombre	Grupos superior e inferior	Posiciones de los OH en Fischer	SMILES estereoquímico
A: D-Glucosa	Arriba CHO; abajo CH ₂ OH	C2 derecha; C3 izquierda; C4 derecha; C5 derecha	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
B: D-Fructosa	Arriba CH ₂ OH; C2 es C=O; abajo CH ₂ OH	C3 izquierda; C4 derecha; C5 derecha	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
C: D-Galactosa	Arriba CHO; abajo CH ₂ OH	C2 derecha; C3 izquierda; C4 izquierda; C5 derecha	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D: Ácido meso-galactárico (ácido mónico)	Ambos extremos COOH	C2 derecha; C3 izquierda; C4 izquierda; C5 derecha	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem>

Como comprobación de coherencia, la oxidación de **A** da **ácido D-glucárico (ácido sacárico)** quiral:



Su secuencia de grupos hidroxilo carece de la simetría de **D**. Las configuraciones de C4–C5 tanto de **A** como de **B** corresponden a la D-eritrosa, el diastereoisómero requerido de la D-treosa.

1.2 — Análisis por metilación y proyecciones de Haworth

La metilación exhaustiva convierte los grupos hidroxilo libres de **X** en éteres metílicos. Los átomos de oxígeno que ya participan en enlaces glucosídicos o que constituyen el oxígeno del anillo no se metilan. La hidrólisis restablece posteriormente los grupos hidroxilo en las posiciones de unión glucosídica.

Producto	Posiciones metiladas	Interpretación en X
E , a partir de A	C2, C3, C4	C5 aporta el oxígeno del anillo de piranosa; C1 y C6 participan en enlaces glucosídicos
F , a partir de B	C1, C3, C4, C6	C5 aporta el oxígeno del anillo de furanosa; C2 participa en un enlace glucosídico
G , a partir de C	C2, C3, C4, C6	C5 aporta el oxígeno del anillo de piranosa; C1 participa en un enlace glucosídico

Por tanto, **E** y **G** tienen anillos de piranosa de seis miembros, mientras que **F** tiene un anillo de furanosa de cinco miembros.

Para las siguientes descripciones precisas de Haworth:

- Dibuje cada piranosa con O5 en la parte superior derecha y C1 a la derecha, continuando en sentido horario por C2, C3, C4 y C5.
- Dibuje la furanosa con O5 en la parte superior y C2 a la derecha, continuando en sentido horario por C3, C4 y C5.

- «Arriba» y «abajo» significan por encima y por debajo del plano del anillo. Los hidrógenos no enumerados apuntan en sentido opuesto al sustituyente indicado.

Al elegir los **anómeros** β permitidos, se obtiene:

Producto y nombre	Sustituyentes hacia arriba	Sustituyentes hacia abajo	SMILES estereoquímico
E: 2,3,4-tri-O-metil-β-D-glucopiranososa	C1-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OH	C2-OMe; C4-OMe	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F: 1,3,4,6-tetra-O-metil-β-D-fructofuranosa	C2-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃ , que contiene C6	C2-CH ₂ OCH ₃ , que contiene C1; C4-OMe	<chem>COC[C@@]1(O)O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
G: 2,3,4,6-tetra-O-metil-β-D-galactopiranososa	C1-OH; C3-OMe; C4-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃	C2-OMe	<chem>COC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>

Aquí, OMe representa OCH₃. Para dibujar el anómero α correspondiente, invierta únicamente los dos sustituyentes del carbono anomérico. Las proyecciones de Haworth especifican orientaciones relativas; no implican que los anillos reales sean planos.

1.3 — Secuencia de conectividad

La ausencia de comportamiento reductor y de mutarrotación muestra que los tres centros anoméricos están bloqueados en enlaces glucosídicos.

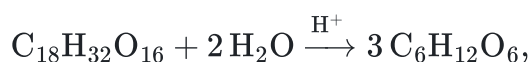
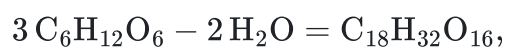
La metilación identifica dos posiciones de unión en **A**, C1 y C6, pero solo una en cada uno de **B** y **C**, respectivamente C2 y C1. Por tanto, **A debe ser el residuo central**, lo que da



o, utilizando las etiquetas del problema,



La formación de dos enlaces glucosídicos elimina dos moléculas de agua, de modo que la fórmula molecular y la hidrólisis ajustada son



donde las tres moléculas de producto son **A**, **B** y **C**.

Una conectividad compatible es el **patrón de enlaces de la rafinosa**, D-galactopiranosil-(1→6)-D-glucopiranosil-(1↔2)-D-fructofuranósido. Dejando deliberadamente sin especificar sus tres configuraciones anoméricas, su SMILES es:

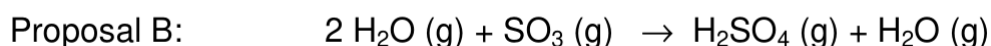
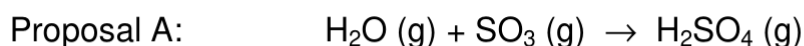
```
OC[C@H]1OC(OC[C@H]2OC(OC3(CO)O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@@H]3O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O
```

La **secuencia** solicitada se deduce directamente de los datos. La asignación de este emparejamiento concreto de posiciones de unión requiere una identificación adicional: el emparejamiento alternativo C1(**C**)–C1(**A**) y C2(**B**)–C6(**A**) también conserva los mismos resultados de metilación y el comportamiento no reductor.

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

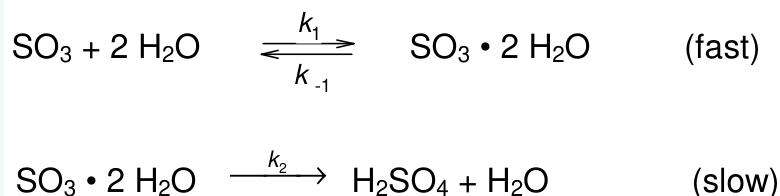
Problema 2: Formación atmosférica de ácido sulfúrico: cinética

El profesor Molina, del Massachusetts Institute of Technology, ganó el Premio Nobel de Química de 1995 por su trabajo sobre química atmosférica. Una reacción que ha estudiado en detalle es la reacción de la lluvia ácida que produce H_2SO_4 en la atmósfera. Ha propuesto dos posibles reacciones estequiométricas:



2.1 Utilizando la teoría simple de colisiones, ¿qué órdenes de reacción se esperarían para la propuesta A y para la propuesta B?

Se considera que la propuesta B transcurre mediante el siguiente proceso de dos etapas:



($\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ es un complejo estabilizado por enlaces de hidrógeno y $k_2 \ll k_1$ o k_{-1})

2.2 Aplicando el principio del estado estacionario, deduzca la ley de velocidad apropiada y, a partir de ella, el orden de reacción del mecanismo de dos etapas de la propuesta B.

2.3 Cálculos recientes de química cuántica han mostrado que las energías de activación de la reacción global para las dos propuestas son:

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ para la propuesta A}$$

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ para la propuesta B}$$

Indique la relación entre la constante de velocidad y la temperatura (relación de Arrhenius) para cada propuesta y prediga la dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura para cada propuesta.

2.4 La formación de H_2SO_4 es más rápida en la atmósfera superior ($T = 175 \text{ K}$) que en la superficie terrestre ($T = 300 \text{ K}$). ¿Cuál de las vías propuestas debe predominar en la atmósfera superior, dadas las energías de activación del apartado (iii) y su conocimiento de la ecuación de Arrhenius?

Respuestas

- **2.1:** Propuesta A: primer orden respecto de cada reactivo, **segundo orden global**.
Propuesta B: primer orden respecto de SO_3 , segundo orden respecto de H_2O , **tercer orden global**.
- **2.2:**

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

El mecanismo es de **tercer orden global**.

- **2.3:**

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right), \quad k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Al aumentar la temperatura, k_A aumenta y k_B disminuye.

- **2.4:** La **propuesta B** es la vía predominante que indica el aumento señalado de la velocidad a menor temperatura.

Solución

Las especies químicas utilizadas a continuación son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Agua	H_2O	<chem>O</chem>
Trióxido de azufre	SO_3	<chem>O=S(=O)=O</chem>
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Complejo de trióxido de azufre con dos moléculas de agua	$\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	<chem>O=S(=O)=O.O.O</chem>

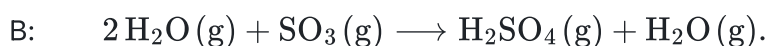
La representación SMILES con componentes desconectados del complejo especifica sus componentes moleculares; no codifica sus enlaces de hidrógeno ni su disposición espacial.

2.1

Las reacciones propuestas ajustadas son



y



Según el modelo simple de colisiones, la frecuencia de un encuentro determinado es proporcional al producto de las concentraciones de todas las moléculas participantes.

En A, una molécula de agua se encuentra con una molécula de trióxido de azufre:

$$v_A = k_A [\text{H}_2\text{O}] [\text{SO}_3].$$

La reacción es de primer orden respecto de cada reactivo, lo que da un orden global de $1 + 1 = \boxed{2}$.

En B, participan dos moléculas de agua y una molécula de trióxido de azufre:

$$v_B = k_B [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{SO}_3].$$

La reacción es de segundo orden respecto del agua y de primer orden respecto del trióxido de azufre, lo que da un orden global de $2 + 1 = \boxed{3}$.

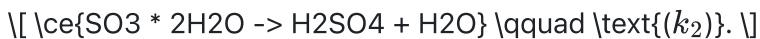
Aunque en B se regenera una molécula de agua, ambas moléculas de agua participan en el encuentro propuesto. Por tanto, cancelar el agua en la ecuación neta no elimina su función cinética. Estos órdenes se deducen del modelo de colisiones supuesto; la estequiometría global por sí sola no determina, en general, el orden de reacción.

2.2

Las etapas elementales propuestas son



y



Sea $c = [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. El complejo se forma en la etapa de asociación directa y desaparece tanto por disociación como por formación de productos:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1} c - k_2 c.$$

Al aplicar la aproximación del estado estacionario,

$$\frac{dc}{dt} \simeq 0,$$

se obtiene

$$c \simeq \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

El ácido sulfúrico se forma a través de la segunda etapa, por lo que

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2 c.$$

En consecuencia,

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

En el límite indicado de conversión lenta, $k_2 \ll k_{-1}$, esta expresión se convierte en

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Así, la constante de velocidad efectiva es

$$k_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}},$$

y la reacción es de **primer orden respecto del trióxido de azufre, segundo orden respecto del agua y tercer orden global**.

Con las concentraciones en mol L^{-1} y el tiempo en segundos, k_B tiene unidades de $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, mientras que k_A tiene unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

2.3

La ecuación de Arrhenius es

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

donde A es el factor preexponencial y R es la constante de los gases. Considerando que A es independiente de la temperatura en el intervalo estudiado,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Para la propuesta A,

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} = +80\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

por lo que

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Como $E_A > 0$, $d \ln k_A / dT > 0$: k_A **aumenta con la temperatura**.

Para la propuesta B,

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = -20\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

por lo que

$$k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Como $E_B < 0$, $d \ln k_B / dT < 0$: k_B **disminuye con la temperatura**, o aumenta al enfriar.

El valor negativo es una energía de activación efectiva del mecanismo global. Es coherente con que una temperatura menor favorezca la formación del complejo unido por enlaces de hidrógeno lo suficiente como para compensar la ralentización de su posterior conversión.

2.4

Para cualquiera de las dos vías, la ecuación de Arrhenius da

$$\frac{k(175 \text{ K})}{k(300 \text{ K})} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}}\right)\right].$$

La diferencia entre los inversos de las temperaturas es

$$\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} = \frac{1}{420} \text{ K}^{-1}.$$

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

$$\frac{k_A(175 \text{ K})}{k_A(300 \text{ K})} = \exp\left(-\frac{80\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 1.1 \times 10^{-10},$$

mientras que

$$\frac{k_B(175\text{ K})}{k_B(300\text{ K})} = \exp\left(+\frac{20\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 3.1 \times 10^2.$$

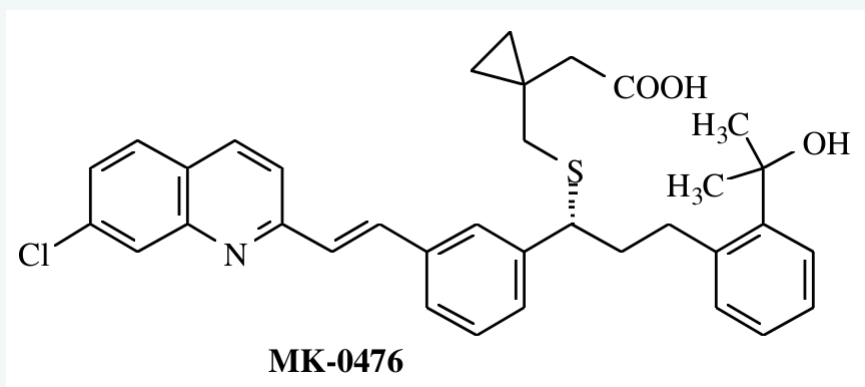
Por tanto, el enfriamiento inhibe fuertemente la vía A, pero favorece la vía B. En la comparación que plantea el problema, en la que el efecto de la temperatura se evalúa a concentraciones fijas de los reactivos, la formación más rápida a 175 K requiere

Que la propuesta B predomine en la atmósfera superior.

La solución se comprobó con la solución oficial.

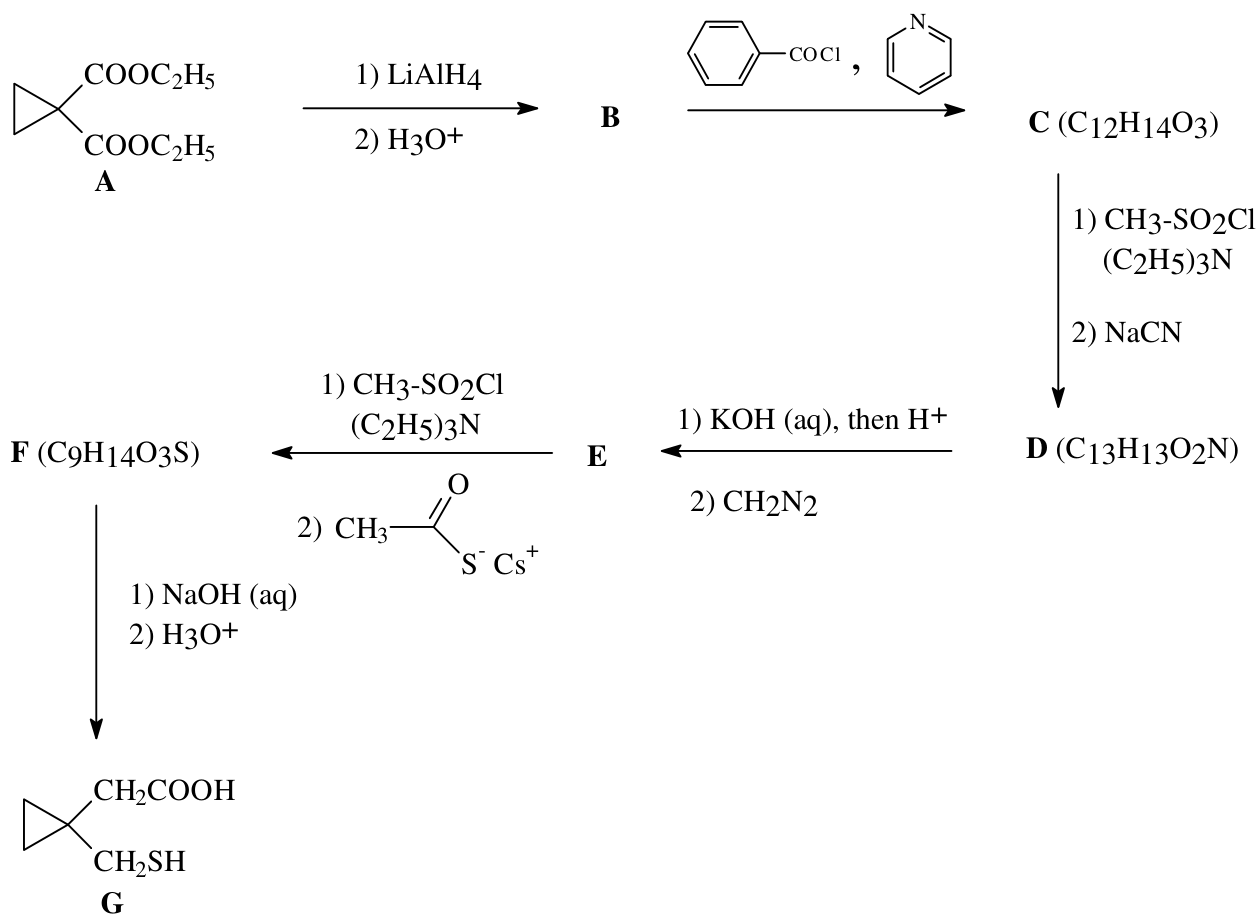
Problema 3: Síntesis de la cadena lateral tiólica del fármaco antiasmático MK-0476

Los químicos de Merck Frosst Canada en Montréal han desarrollado un fármaco prometedor que es útil contra el asma. La estructura de MK-0476 se muestra a continuación.

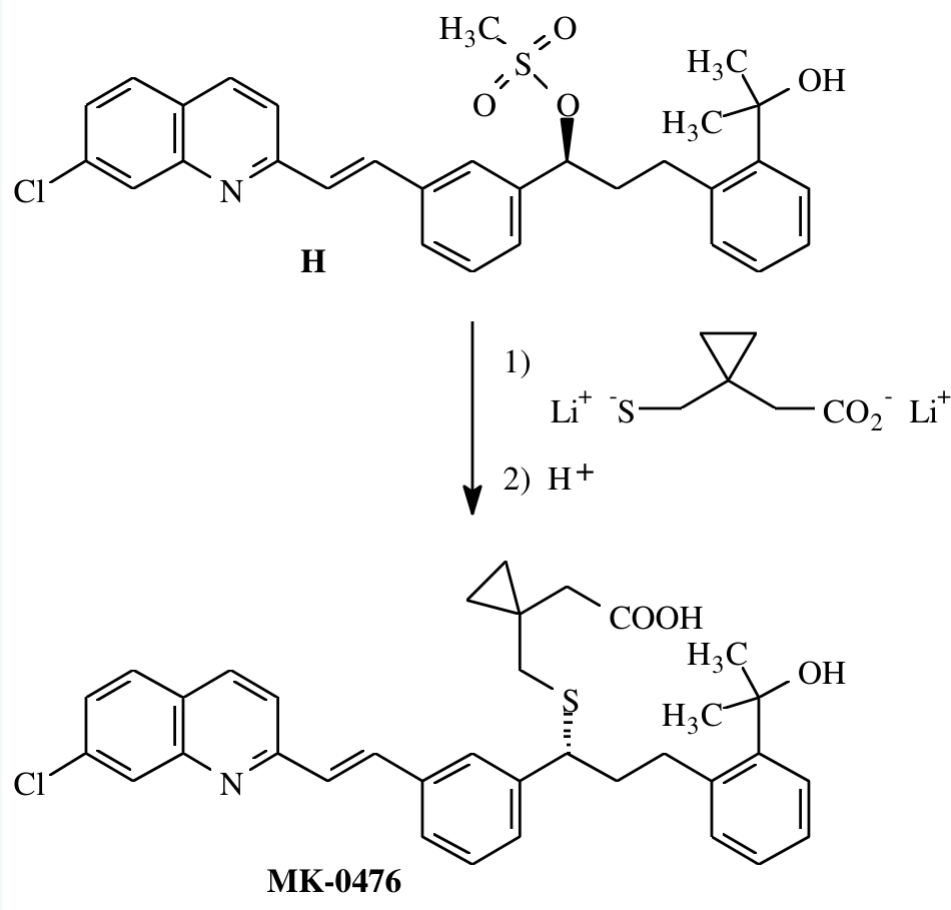


Durante su investigación, idearon una síntesis sencilla y eficiente, representada a continuación, de la porción tiolada de MK-0476 a partir del éster dietílico **A**.

3.1 Indique las estructuras de los productos intermedios **B - F** preparados durante esta síntesis.



En una de las últimas etapas de la síntesis de MK-0476, la sal dilítica del ácido con grupo tiol anterior (**G**) se acopló con la cadena lateral del resto de la molécula, como se muestra a continuación.



3.2 Basándose en la estereoquímica observada en la reacción anterior, ¿cuál es la denominación mecanística de este proceso de acoplamiento?

3.3 Si el proceso transcurre mediante el mecanismo que ha propuesto, ¿qué cambio se produciría en la velocidad global de la reacción si se triplicaran simultáneamente las concentraciones tanto de la sal de tiolato como del sustrato **H**?

3.4 Para la reacción de sustitución nucleófila, se realizaron estudios modelo utilizando bromoetano como sustrato para perfeccionar el acoplamiento anterior. Dibuje únicamente la estructura del producto mayoritario de la reacción de un equivalente molar de bromoetano con:

a) **G** más dos equivalentes molares de base

b) **G** más un equivalente molar de base

3.5 Una reacción secundaria de **G** es su dimerización oxidativa.

Dibuje la estructura del producto dimérico, mostrando todos los electrones no enlazantes.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1.** El anillo de ciclopropano permanece intacto en todos los intermedios.

Producto	Nombre	SMILES
B	1,1-Bis(hidroximetil)ciclopropano	<chem>OCC1(CC1)CO</chem>

Producto	Nombre	SMILES
C	Benzoato de [1-(hidroximetil)ciclopropil]metilo	<chem>OCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
D	Benzoato de [1-(cianometil)ciclopropil]metilo	<chem>N#CCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
E	2-[1-(Hidroximetil)ciclopropil]acetato de metilo	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CO</chem>
F	2-[1-[(Acetilsulfanil)metil]ciclopropil]acetato de metilo	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CSC(=O)C</chem>

- **3.2.** S_N2 , una sustitución nucleófila bimolecular con inversión en el estereocentro que reacciona: **H** tiene configuración *S* y MK-0476 tiene configuración *R*.
- **3.3.** La velocidad de reacción pasa a ser **nueve veces** su valor original.
- **3.4(a).** El azufre se etila y da **2-[1-[(etilsulfanil)metil]ciclopropil]acetato**, CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]. Este es el producto inmediato en las condiciones básicas. La acidificación da **ácido 2-[1-[(etilsulfanil)metil]ciclopropil]acético**, CCSCC1(CC1)CC(=O)O.
- **3.4(b).** El oxígeno del carboxilato se etila y da **2-[1-(sulfanilmetil)ciclopropil]acetato de etilo**, CCOC(=O)CC1(CC1)CS.
- **3.5.** El producto es **disulfuro de bis{[1-(carboximetil)ciclopropil]metilo}**, O=C(O)CC1(CC1)CSSCC2(CC2)CC(=O)O. Dibuje **dos pares de electrones no compartidos en cada átomo de azufre y en cada átomo de oxígeno**: en total, doce pares de electrones no compartidos, o veinticuatro electrones no enlazantes.

Solución

3.1 — Identificación de B–F

El material de partida **A** es ciclopropano-1,1-dicarboxilato de dietilo, CCOC(=O)C1(CC1)C(=O)OCC. Sus dos grupos éster están unidos al mismo carbono del ciclopropano.

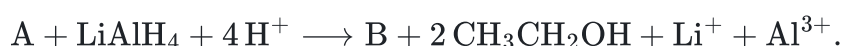
Las ecuaciones siguientes combinan operaciones sucesivas cuando corresponde. Las letras de los compuestos se refieren a las estructuras identificadas anteriormente; los contraiones espectadores se omiten cuando no participan.

A → B: reducción de ambos ésteres.

El hidruro de litio y aluminio, $[Li^+].[AlH_4^-]$, reduce cada grupo éster a un alcohol primario:



Así, **B** lleva dos grupos hidroximetilo en el mismo carbono del anillo. Los grupos etoxi se convierten en etanol, CCO. Una ecuación neta ajustada en átomos y carga, que incluye el tratamiento final en medio ácido, es



La fórmula molecular de **B** es $C_5H_{10}O_2$.

B → C: protección de un alcohol como benzoato.

El cloruro de benzoilo, O=C(C1)C1CCCCC1, esterifica uno de los dos grupos hidroxilo equivalentes. La piridina, n1CCCCC1, capta el protón liberado y forma piridinio, C1CC[NH+]C1:



La monobenzoilación añade C_7H_4O a **B**, dando

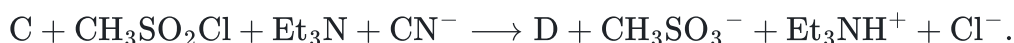


lo que coincide con la fórmula proporcionada de **C**. Por consiguiente, **C** contiene un grupo $-CH_2OH$ libre y un grupo $-CH_2OC(=O)C_6H_5$ protegido.

C → D: conversión del alcohol libre en un nitrilo.

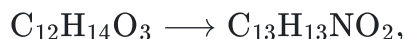
El cloruro de metanosulfonilo, $CS(=O)(=O)Cl$, y la trietilamina, $CCN(CC)CC$, convierten primero el alcohol libre en un éster metanosulfonato. El ion cianuro, $[C-] \# N$, ataca después al carbono primario por su extremo de carbono, sustituyendo al grupo saliente y formando $-CH_2C \equiv N$.

La ecuación neta combinada es



Aquí, Et_3NH^+ es trietilamonio, $CC[NH^+](CC)CC$, y $CH_3SO_3^-$ es metanosulfonato, $CS(=O)(=O)[O-]$.

La transformación sustituye OH por CN, de modo que



en concordancia con la fórmula proporcionada para **D**.

D → E: hidrólisis, seguida de la formación del éster metílico.

El hidróxido de potasio acuoso hidroliza ambos grupos funcionales:

- El nitrilo se convierte en un carboxilato.
- El grupo protector benzoato se escinde, regenerando el alcohol primario.

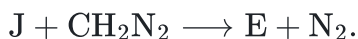
Tras la acidificación, el intermedio pertinente es el **ácido 2-[1-(hidroximetil)ciclopropil]acético**, denominado aquí **J**, $O=C(O)CC1(CC1)CO$.

La hidrólisis global y el tratamiento final en medio ácido pueden ajustarse como



Los productos adicionales son ácido benzoico, $O=C(O)c1ccccc1$, e ion amonio, $[NH_4^+]$.

El diazometano, $C=[N+]=[N-]$, convierte después el ácido carboxílico en su éster metílico:



Se desprende nitrógeno gaseoso, $N \# N$. El alcohol permanece libre, de modo que **E** es el éster metílico hidroxilado indicado anteriormente, de fórmula $C_7H_{12}O_3$.

E → F: introducción del tiol protegido.

La mesilación activa el alcohol restante. El átomo de azufre del tioacetato desplaza después al grupo saliente. El reactivo es tioacetato de cesio, $CC(=O)[S-].[Cs+]$.

La ecuación neta combinada es



La cadena lateral cambia de $-CH_2OH$ a $-CH_2SC(=O)CH_3$. Por tanto, el producto contiene un éster metílico y un tiol protegido con un grupo *S*-acetilo. Su fórmula es



que coincide con la fórmula proporcionada de **F**.

F → G: confirmación mediante la hidrólisis final.

La hidrólisis elimina tanto el éster metílico como el grupo acetilo del azufre. La acidificación da **G**, ácido 2-[1-(sulfanilmetil)ciclopropil]acético, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}$.

La reacción neta ajustada es



Los otros productos son metanol, CO , y ácido acético, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Esto produce exactamente los dos sustituyentes mostrados para **G**: $-\text{CH}_2\text{COOH}$ y $-\text{CH}_2\text{SH}$ en el mismo carbono del ciclopropano.

3.2 — Mecanismo y estereoquímica

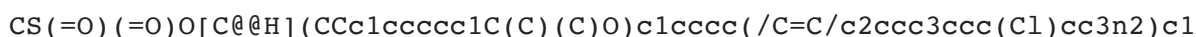
El componente orgánico de la sal dilítica es el **dianión tiolato-carboxilato de G**, $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{C}[\text{S}-]$, acompañado de dos iones litio, $[\text{Li}^+]$.

El azufre del tiolato ataca al carbono estereogénico de **H** desde el lado opuesto al enlace carbono-oxígeno. Su par de electrones no compartidos forma el nuevo enlace carbono-azufre mientras se rompe el enlace carbono-oxígeno, cuyo par de electrones enlazantes pasa al oxígeno del metanosulfonato saliente.

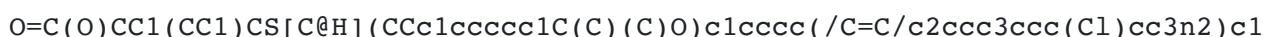
Este desplazamiento concertado da lugar a una **inversión de la configuración**, como se espera de un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$.

Para mayor claridad, las estructuras estereoquímicas completas son:

- **H**, metanosulfonato de (1*S*)-1-{3-[(*E*)-2-(7-cloroquinolin-2-il)etenil]fenil}-3-[2-(2-hidroxiopropan-2-il)fenil]propilo:



- **MK-0476**, el tioéter resultante de configuración *R*:



En el centro que reacciona, el oxígeno de **H** y el azufre del producto tienen la máxima prioridad. El grupo arilo unido directamente tiene mayor prioridad que la cadena metilénica, y el hidrógeno tiene la prioridad más baja. Así, la inversión representada corresponde a $S \rightarrow R$.

Sea *M* MK-0476. Incluyendo la protonación final de su carboxilato, la reacción global es



SMILES registra las configuraciones, pero el **ataque por el lado opuesto y la formación y ruptura simultáneas de enlaces** son información mecanística que transmite la explicación anterior.

3.3 — Efecto de triplicar ambas concentraciones

Para la reacción elemental $\text{S}_{\text{N}}2$ propuesta,

$$v = k[\text{H}][\text{G}^{2-}].$$

Tras triplicar ambas concentraciones,

$$v' = k(3[\text{H}])(3[\text{G}^{2-}]) = 9k[\text{H}][\text{G}^{2-}] = 9v.$$

Por tanto, la velocidad se multiplica **por nueve**. El factor multiplicativo es exacto. Si las concentraciones se expresan en mol L^{-1} y la velocidad en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, k tiene unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.4 — Productos con bromoetano

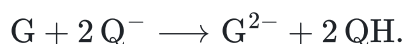
El bromoetano, CCBr , aporta el grupo etilo en estas sustituciones, y el ion bromuro, $[\text{Br}^-]$, sale.

El grupo ácido carboxílico de **G** es más ácido que su grupo tiol. Por ello, un equivalente de base fuerte produce el carboxilato; dos equivalentes producen el dianión tiolato-carboxilato.

Sea Q^- la base no especificada y QH su ácido conjugado.

(a) Dos equivalentes de base

Se eliminan ambos protones ácidos:



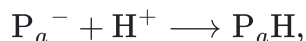
El azufre del tiolato es el nucleófilo más eficaz frente al bromoetano y experimenta una etilación:



Aquí, P_a^- es **2-[1-[(etilsulfanil)metil]ciclopropil]acetato**, $\text{CCSCC1}(\text{CC1})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Para el dibujo solicitado, conserve el anillo de ciclopropano y sitúe $-\text{CH}_2\text{COO}-$ y $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ en el mismo carbono del anillo.

Si se realiza un tratamiento final en medio ácido,



donde P_aH es el ácido neutro correspondiente, $\text{CCSCC1}(\text{CC1})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

(b) Un equivalente de base

Solo se desprotona el ácido carboxílico:



Este **monoanión carboxilato de G** es $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}$. Su oxígeno del carboxilato ataca al bromoetano:



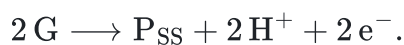
El producto P_b es **2-[1-(sulfanilmetil)ciclopropil]acetato de etilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}$.

Para el dibujo, sitúe $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2\text{SH}$ en el mismo carbono del ciclopropano.

3.5 — Dimerización oxidativa

La oxidación une los átomos de azufre de dos moléculas de **G** mediante un enlace sencillo $\text{S}-\text{S}$, eliminando los dos hidrógenos de los grupos tiol.

Como no se especifica ningún oxidante, la semirreacción de oxidación ajustada es



El producto P_{SS} , **disulfuro de bis{[1-(carboximetil)ciclopropil]metilo}**, es



y tiene fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$.

Para dibujarlo con precisión, conecte dos copias de **G** por el azufre, sustituyendo sus dos enlaces S—H por un enlace S—S. Ambos grupos ácido carboxílico permanecen intactos.

SMILES no muestra explícitamente los pares de electrones no compartidos. Añada:

- **Dos pares de electrones no compartidos a cada átomo de azufre:** cuatro pares.
- **Dos pares de electrones no compartidos a cada uno de los cuatro átomos de oxígeno:** ocho pares.

Hay, por tanto, **doce pares de electrones no compartidos**, que contienen **veinticuatro electrones no enlazantes**. Todos los átomos del disulfuro neutro tienen carga formal cero.

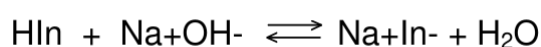
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Espectrofotometría de un indicador ácido-base

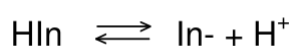
Se proporciona papel milimetrado para su uso opcional en esta pregunta.

Si decide utilizarlo, escriba su nombre y código de identificación en la esquina superior derecha del papel milimetrado.

HIn es un indicador débilmente ácido.



también representado como



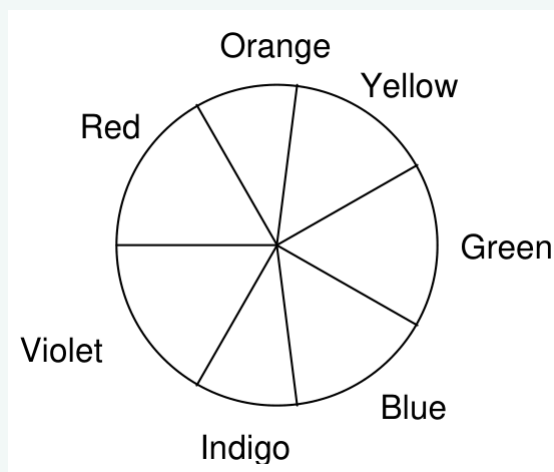
A temperaturas normales, la constante de disociación ácida de este indicador es $K_a = 2.93 \times 10^{-5}$.

Los datos de absorbancia (cubetas de 1.00 cm) de disoluciones de este indicador de concentración $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) en medios fuertemente ácidos y fuertemente alcalinos se presentan en la siguiente tabla.

Datos de absorbancia (A)

$\lambda, \text{ nm}$	$pH = 1.00$	$pH = 13.00$
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170
555	0.342	0.342

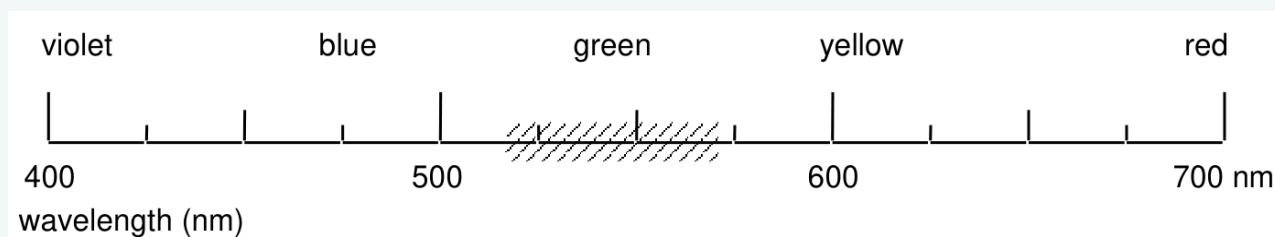
λ , nm	$pH = 1.00$	$pH = 13.00$
570	0.303	0.515
585	0.263	0.648
615	0.195	0.816
625	0.176	0.823
635	0.170	0.816
650	0.137	0.763
680	0.097	0.588



4.1 Prediga el color observado de las formas a) ácida y b) básica del indicador.

Mediante una «barra de 50 nm de anchura», sombree en la hoja de respuestas la zona correspondiente de la escala de longitudes de onda que represente el color del indicador a los valores de pH indicados en la tabla.

Por ejemplo, si el color observado es verde, su respuesta tendría el siguiente aspecto:



4.2 Se coloca un filtro entre la fuente de luz y la muestra. ¿De qué color sería el filtro más adecuado para el análisis fotométrico del indicador en un medio fuertemente ácido?

4.3 ¿Qué intervalo de longitudes de onda sería el más adecuado para el análisis fotométrico del indicador en un medio fuertemente básico?

4.4 ¿Cuál sería la absorbancia de una disolución del indicador en su forma alcalina de concentración 1.00×10^{-4} M (mol dm^{-3}), medida a 545 nm en una cubeta de 2.50 cm?

4.5 Se prepararon disoluciones del indicador en una disolución fuertemente ácida (HCl , $pH = 1$) y en una disolución fuertemente básica (NaOH , $pH = 13$). Se observaron relaciones perfectamente lineales entre la absorbancia y la concentración en ambos medios a 490 nm y 625 nm, respectivamente.

Las absorptividades molares a las dos longitudes de onda son:

	$\lambda = 490 \text{ nm}$	$\lambda = 625 \text{ nm}$
HIn (HCl)	$9.04 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$3.52 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
In ⁻ (NaOH)	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$1.65 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

(M = mol dm⁻³)

Calcule la absorbancia (cubeta de 1.00 cm) a las dos longitudes de onda de una disolución acuosa del indicador HIn de concentración $1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$ (mol dm⁻³).

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1** a) Forma ácida: **naranja**; sombreo una barra de 50 nm que abarque aproximadamente **600–650 nm**. b) Forma básica: **azul**; sombreo aproximadamente **450–500 nm**.
- **4.2** Un **filtro azul**, que transmita cerca de **485–490 nm**.
- **4.3** El máximo de absorción en torno a **625 nm**, preferiblemente en el intervalo aproximado de **615–635 nm**.
- **4.4** $A_{545} \approx 0.128 \approx 0.13$, mediante interpolación lineal.
- **4.5** $A_{490} = 1.46$, $A_{625} = 0.913$.

La absorbancia es adimensional.

Solución

4.1

La forma ácida del indicador, HIn, y el anión que constituye su base conjugada, In⁻, son denominaciones genéricas: el problema no proporciona ninguna constitución molecular a partir de la cual se pueda determinar un nombre químico específico o una representación estructural SMILES.

Su equilibrio es



donde H⁺ es el protón, cuyo SMILES es [H+]. Por tanto,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}.$$

A $pH = 1.00$,

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{2.93 \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 2.93 \times 10^{-4},$$

por lo que el espectro es esencialmente el de la forma ácida. A $pH = 13.00$, la relación es 2.93×10^8 , por lo que el espectro es esencialmente el de la forma básica.

El color observado procede de la luz transmitida y es aproximadamente complementario del principal color absorbido.

- **a) Forma ácida:** El máximo de absorción se encuentra cerca de 485 nm, en la región azul. La absorción disminuye hacia las longitudes de onda mayores, lo que confiere un aspecto **naranja**. En la hoja de respuestas, sombree un intervalo de 50 nm en la región naranja, aproximadamente **600–650 nm**.
- **b) Forma básica:** La absorción es más intensa en torno a 625 nm, en la región naranja-roja, mientras que la luz azul se transmite en gran medida. Por tanto, la disolución se ve **azul**. Sombree aproximadamente **450–500 nm**.

4.2

La ley de Beer–Lambert es

$$A = \varepsilon bc,$$

donde ε es la absorptividad molar, b es la longitud del camino óptico y c es la concentración. La sensibilidad a la concentración es máxima donde ε es mayor.

La forma ácida presenta su mayor absorbancia tabulada a 485 nm:

$$A_{485} = 0.453.$$

Por tanto, utilice un **filtro azul**, que transmita luz cerca de **485–490 nm**.

4.3

Para la forma básica,

$$A_{615} = 0.816, \quad A_{625} = 0.823, \quad A_{635} = 0.816.$$

La región de **615–635 nm**, centrada en **625 nm**, combina una absorción elevada con un máximo relativamente plano. Por tanto, proporciona una alta sensibilidad a la concentración y reduce la sensibilidad a pequeños errores en el ajuste de la longitud de onda.

4.4

Primero se estima la absorbancia a 545 nm de la disolución de referencia, cuya concentración y longitud del camino óptico son

$$c_{\text{ref}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b_{\text{ref}} = 1.00 \text{ cm}.$$

La interpolación lineal entre 535 y 555 nm da

$$A_{545,\text{ref}} \approx 0.170 + \frac{545 - 535}{555 - 535} (0.342 - 0.170) = 0.256.$$

Para una longitud de onda y una forma química fijas, la absorbancia es proporcional a bc . Por tanto,

$$\begin{aligned} A_{545} &= A_{545,\text{ref}} \frac{bc}{b_{\text{ref}}c_{\text{ref}}} \\ &\approx 0.256 \left(\frac{2.50 \text{ cm}}{1.00 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \right) \\ &= \boxed{0.128 \approx 0.13}. \end{aligned}$$

4.5

La disolución acuosa contiene ambas formas del indicador porque el ácido débil se disocia parcialmente. Sea

$$C = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

la concentración analítica del indicador. Despreciando la contribución del agua a la concentración de protones, se establece

$$[\text{In}^-] = [\text{H}^+] = x, \quad [\text{HIn}] = C - x.$$

Entonces

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

por lo que

$$x^2 + K_a x - K_a C = 0.$$

La raíz con significado físico es

$$\begin{aligned} x &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \\ &= \frac{-2.93 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.93 \times 10^{-5})^2 + 4(2.93 \times 10^{-5})(1.80 \times 10^{-3})}}{2} \\ &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned} [\text{In}^-] &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{HIn}] &= 1.80 \times 10^{-3} - 2.15469 \times 10^{-4} = 1.58453 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Aproximadamente el 12.0% del indicador está disociado, por lo que resulta adecuado conservar $C - x$ en el cálculo del equilibrio.

Las absorbancias de las dos especies se suman:

$$A_\lambda = b (\varepsilon_{\text{HIn},\lambda} [\text{HIn}] + \varepsilon_{\text{In}^-, \lambda} [\text{In}^-]).$$

Utilizando $b = 1.00 \text{ cm}$, las absorptividades molares proporcionadas en $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y las concentraciones en M:

$$\begin{aligned} A_{490} &= (1.00) [(9.04 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.08 \times 10^2)(2.15469 \times 10^{-4})] \\ &= 1.45569 \\ &= \boxed{1.46}. \end{aligned}$$

De forma análoga,

$$\begin{aligned} A_{625} &= (1.00) [(3.52 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.65 \times 10^3)(2.15469 \times 10^{-4})] \\ &= 0.913278 \\ &= \boxed{0.913}. \end{aligned}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Alótropos del hierro y densidad de la martensita

El hierro metálico funde a 1811 K. Entre la temperatura ambiente y su punto de fusión, el hierro metálico puede existir en diferentes formas alotrópicas o cristalinas. Desde la temperatura ambiente hasta 1185 K, la estructura cristalina del hierro metálico es una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc), conocida como hierro α . Desde 1185 K hasta 1667 K, la estructura pasa a ser cúbica centrada en las caras (fcc) y se denomina hierro γ . Por encima de 1667 K, y hasta su punto de fusión, el hierro vuelve a presentar una estructura bcc similar a la del hierro α . Esta última fase se denomina hierro δ .

Sabiendo que la densidad del hierro metálico puro es de 7.874 g cm^{-3} a 293 K:

5.1 Calcule el radio atómico del hierro (expresado en cm).

5.2 Calcule su densidad (expresada en g cm^{-3}) a 1250 K.

Notas: Ignore los pequeños efectos debidos a la dilatación térmica del metal.

Defina claramente todos los símbolos que utilice, por ejemplo, r = radio atómico del Fe.

El acero es una aleación de hierro y carbono en la que algunos de los espacios intersticiales («huecos») de la red cristalina (hierro) están ocupados por átomos pequeños (carbono). Su contenido de carbono suele variar entre el 0.1 % y el 4.0 %. En un alto horno, la fusión del hierro se facilita cuando contiene un 4.3 % de carbono en masa. Si esta mezcla se enfría demasiado rápido, los átomos de carbono permanecen dispersos en la fase de hierro α . Este nuevo sólido, denominado martensita, es extremadamente duro y frágil. Aunque está ligeramente distorsionada, la celda unidad de este sólido (martensita) tiene el mismo tamaño que la del hierro α (bcc).

Suponiendo que los átomos de carbono están distribuidos uniformemente en la estructura del hierro:

5.3 Calcule el número medio de átomos de carbono por celda unidad de hierro α en una martensita que contiene un 4.3 % de C en masa.

5.4 Calcule la densidad (expresada en g cm^{-3}) de este material.

Masas molares y constantes:

$$M(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}) = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** $r = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}$.
- **5.2:** $\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}$ a 1250 K.
- **5.3:** 0.42 átomos de carbono por celda unidad, en promedio (valor calculado 0.4178).

- 5.4: $\rho_{\text{martensite}} = \boxed{8.23 \text{ g cm}^{-3}}.$

Solución

5.1 Radio atómico del hierro

Sean r el radio atómico del hierro, a_α la longitud de la arista de la celda unidad cúbica del hierro α y ρ_α su densidad. $M(\text{Fe})$ es la masa molar del hierro y N_A es la constante de Avogadro.

A 293 K, el hierro tiene una estructura bcc. Su celda unidad convencional contiene ocho átomos en los vértices, cada uno compartido por ocho celdas, y un átomo situado por completo en el interior de la celda:

$$\text{Número de átomos de hierro por celda} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Por consiguiente,

$$\rho_\alpha = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a_\alpha^3},$$

por lo que

$$a_\alpha = \left[\frac{2M(\text{Fe})}{N_A \rho_\alpha} \right]^{1/3} = \left[\frac{2(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(7.874 \text{ g cm}^{-3})} \right]^{1/3} = 2.866561 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

En una red bcc, los átomos se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo. Esta diagonal tiene una longitud de $\sqrt{3} a_\alpha$ y abarca cuatro radios atómicos:

$$\sqrt{3} a_\alpha = 4r.$$

Por tanto,

$$\boxed{r = \frac{\sqrt{3}}{4} a_\alpha = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

5.2 Densidad a 1250 K

Puesto que $1185 < 1250 < 1667 \text{ K}$, el metal es hierro γ y tiene una estructura fcc. Sean a_γ la longitud de la arista de su celda unidad y ρ_γ su densidad.

Una celda unidad fcc contiene ocho átomos en los vértices y seis átomos en los centros de las caras, cada uno de estos últimos compartido por dos celdas:

$$\text{Número de átomos de hierro por celda} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4.$$

Los átomos se tocan a lo largo de la diagonal de una cara, lo que da

$$\sqrt{2} a_\gamma = 4r, \quad a_\gamma = 2\sqrt{2} r.$$

Utilizando el mismo radio atómico y despreciando la dilatación térmica,

$$a_\gamma = 3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Así,

$$\rho_{\gamma} = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a_{\gamma}^3} = \frac{4(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm})^3},$$

$$\boxed{\rho_{\gamma} = 8.572 \text{ g cm}^{-3}}.$$

5.3 Número medio de átomos de carbono por celda unidad

Sean x el número medio de átomos de carbono por celda unidad de martensita y $w_C = 0.043$ la fracción másica de carbono.

El carbono ocupa posiciones intersticiales, de modo que la celda conserva sus dos átomos de hierro. Por tanto, sus masas medias de hierro y carbono son

$$m_{\text{Fe}} = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A}, \quad m_C = \frac{xM(\text{C})}{N_A}.$$

La fracción másica de carbono es

$$w_C = \frac{m_C}{m_{\text{Fe}} + m_C} = \frac{xM(\text{C})}{2M(\text{Fe}) + xM(\text{C})}.$$

Despejando x ,

$$x = \frac{2M(\text{Fe})w_C}{M(\text{C})(1 - w_C)} = \frac{2(55.847)(0.043)}{(12.011)(0.957)} = 0.417837.$$

Por tanto,

$$\boxed{x \approx 0.42 \text{ átomos de carbono por celda unidad}}.$$

Este valor fraccionario es un promedio sobre muchas celdas; cada celda individual contiene un número entero de átomos de carbono.

5.4 Densidad de la martensita

El enunciado especifica que el volumen de la celda unidad sigue siendo a_{α}^3 . La masa de hierro por celda tampoco cambia, mientras que el carbono añade masa.

Como el hierro representa la fracción másica $1 - w_C = 0.957$, la masa total de la celda es $m_{\text{Fe}}/(1 - w_C)$. Por tanto,

$$\rho_{\text{martensite}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{(1 - w_C)a_{\alpha}^3} = \frac{\rho_{\alpha}}{1 - w_C} = \frac{7.874}{0.957} \text{ g cm}^{-3} = 8.227795 \text{ g cm}^{-3}.$$

Así,

$$\boxed{\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}}.$$

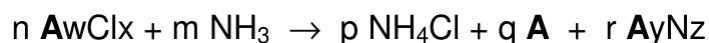
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Refinado de los metales del grupo del platino; un cloruro de un elemento de los grupos principales y amoníaco

6.1 Gran parte del suministro mundial de metales del grupo del platino procede de los residuos recuperados del refinado electrolítico del cobre y del níquel. En la página siguiente se muestra un diagrama de flujo para la recuperación del platino y del paladio.

- Dibuje claramente la forma (geometría) de los aniones PtCl_6^{2-} y PdCl_4^{2-} .
- Dibuje claramente todas las estructuras estereoisoméricas posibles del $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ monomérico. Etiquete las estructuras que haya dibujado con sus descriptores estereoquímicos correctos.
- ¿Cuál es la función del FeSO_4 en la segunda etapa del diagrama de flujo? Escriba una ecuación ajustada para la reacción del FeSO_4 en esta etapa.
- Escriba una ecuación completa y ajustada para la ignición del $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ en aire para obtener Pd metálico. En esta reacción, ¿qué se oxida y qué se reduce?

6.2 La reacción de un cloruro de un elemento de los grupos principales (24.71 g) con amoníaco (10.90 g) produjo una mezcla de productos constituida por NH_4Cl (25.68 g), un elemento sólido **A** (2.57 g) y un nitruro cristalino amarillo de este elemento (7.37 g), de acuerdo con la ecuación siguiente.



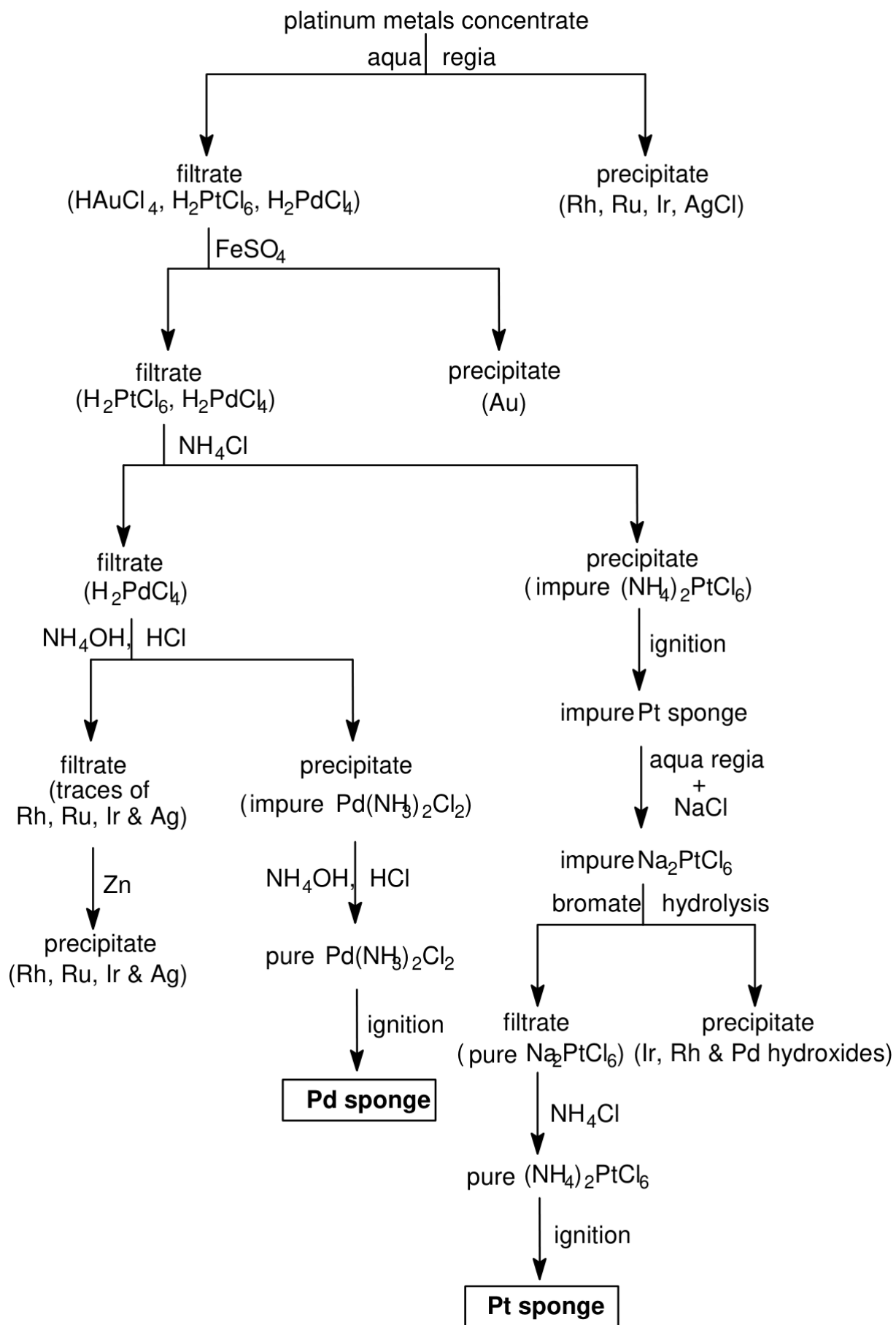
(donde n, m, p, q, r, w, x, y y z son coeficientes que deben determinarse)

Una muestra del nitruro explotó violentamente al golpearla con un martillo, pero experimentó una polimerización controlada al calentarla y dio lugar a un sólido fibroso de color bronce que presenta conductividad metálica. El elemento **A** también experimenta una polimerización al calentarla, formando un polímero lineal de elevada masa molecular.

Masas molares:

$$M(\text{Cl}) = 35.453 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{N}) = 14.007 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$$

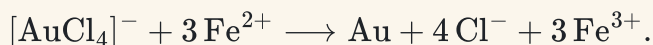
- Identifique el elemento **A**.
- Escriba una ecuación completa y ajustada para la reacción del cloruro con amoníaco.
- Suponiendo los estados de oxidación convencionales, escriba las ecuaciones ajustadas de las semirreacciones redox que intervienen en esta reacción.



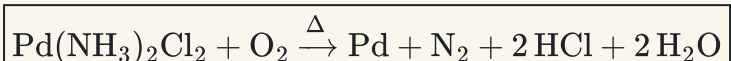
Método de purificación del platino y del paladio

Respuestas

- **6.1(i)** El $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ es **octaédrico**; el $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ es **plano cuadrado**.
- **6.1(ii)** Hay **dos** estereoisómeros: **cis-diamminodicloridopaladio(II)** y **trans-diamminodicloridopaladio(II)**. Los ligandos idénticos ocupan posiciones adyacentes en el isómero cis y posiciones opuestas en el isómero trans.
- **6.1(iii)** El FeSO_4 es un **agente reductor** que precipita el oro:

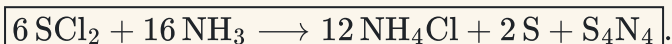


- **6.1(iv)**



El nitrógeno de los ligandos amoníaco se oxida; el paladio(II) y el oxígeno se reducen.

- **6.2(i)** **A es azufre**.
- **6.2(ii)** El cloruro es **dicloruro de azufre**, SCl_2 , y el nitruro es **tetranitruro de tetraazufre**, S_4N_4 :



Por tanto,

$$(n, m, p, q, r) = (6, 16, 12, 2, 1), \quad (w, x, y, z) = (1, 2, 4, 4).$$

- **6.2(iii)** El azufre se desproporciona de +2 a +3 y 0. Las semirreacciones ajustadas son



y



Los nombres y las representaciones SMILES se proporcionan en los apartados correspondientes de la solución que figuran a continuación.

Solución

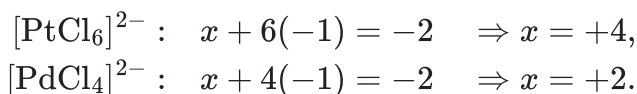
6.1(i)

Las representaciones SMILES de coordinación que aparecen a continuación utilizan flechas para los enlaces donados por los ligandos al metal. Sus geometrías espaciales se especifican explícitamente con palabras.

Ion	Nombre y SMILES	Geometría y descripción precisa del dibujo
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Hexacloridoplatinato(IV), $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Pt}+4] (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-])$	Octaédrica: sitúe el platino en el centro, cuatro ligandos clorido en los vértices de un cuadrado ecuatorial y dos ligandos clorido axiales directamente por encima y por debajo del centro.
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Tetracloridopaladato(II), $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Pd}+2] (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-])$	Plana cuadrada: sitúe el paladio en el centro de un cuadrado y los cuatro ligandos clorido en sus

Ion	Nombre y SMILES	Geometría y descripción precisa del dibujo
		vértices, todos en un mismo plano.

Los estados de oxidación de los metales se deducen del balance de cargas:



Estas son las geometrías habituales: octaédrica con número de coordinación seis para el platino(IV), un ion d^6 , y plana cuadrada con número de coordinación cuatro para el paladio(II), un ion d^8 .

6.1(ii)

El complejo de paladio(II) es plano cuadrado. Con dos ligandos ammina idénticos y dos ligandos clorido idénticos, solo las disposiciones adyacente y opuesta son distintas.

Estereoisómero	SMILES	Descripción precisa del dibujo
cis-Diamminodicloridopaladio(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	Sitúe el paladio en el centro, los ligandos ammina al norte y al este, y los ligandos clorido al sur y al oeste. Cada par de ligandos idénticos forma un ángulo de 90° .
trans-Diamminodicloridopaladio(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	Sitúe el paladio en el centro, los ligandos ammina al norte y al sur, y los ligandos clorido al este y al oeste. Cada par de ligandos idénticos forma un ángulo de 180° .

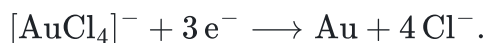
Los cuatro átomos donadores se encuentran en el mismo plano. Para el orden de los átomos escrito, los descriptores SMILES extendidos @SP1 y @SP2 distinguen las configuraciones cis y trans, respectivamente. Ninguno de los isómeros es ópticamente activo.

6.1(iii)

El sulfato de hierro(II), FeSO_4 , SMILES [Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-], aporta iones hierro(II) que reducen el oro(III) disuelto a oro metálico. Esto elimina el oro de la disolución de platino y paladio.

El complejo de oro que reacciona es el tetracloridoaurato(III), $[\text{AuCl}_4]^-$, SMILES [Cl-]->[Au+3](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-].

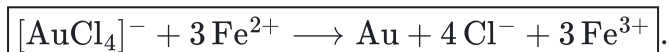
Su semirreacción de reducción es



El hierro(II) se oxida:



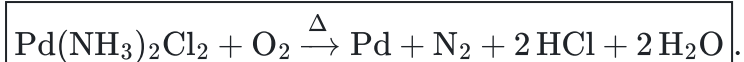
Al multiplicar la segunda semirreacción por tres y sumarlas se obtiene



Aquí, el ion hierro(II) es [Fe+2], el ion hierro(III) es [Fe+3] y el ion cloruro es [Cl-]. El sulfato es un ion espectador.

6.1(iv)

La ignición completa en aire se representa mediante



El reactivo molecular aportado por el aire es el **dioxígeno**, $\text{O}=\text{O}$. Los productos moleculares son **dinitrógeno**, $\text{N}\equiv\text{N}$; **cloruro de hidrógeno**, HCl ; y **agua**, H_2O .

Los cambios de estado de oxidación son:

Átomos implicados	Cambio	Balance de electrones por complejo
Dos átomos de nitrógeno de los ligandos amoníaco	$-3 \rightarrow 0$	Pierden $6e^-$ en total
Paladio	$+2 \rightarrow 0$	Gana $2e^-$
Dos átomos de oxígeno	$0 \rightarrow -2$	Ganan $4e^-$ en total

Por tanto, el nitrógeno se oxida, mientras que tanto el paladio como el oxígeno se reducen. El cloro permanece en -1 y el hidrógeno permanece en $+1$.

6.2(i)

Las observaciones cualitativas permiten identificar el **azufre**. El azufre elemental suele estar constituido por **ciclooctaazufre**, S_8 , SMILES `s1sssssss1`. Sus anillos con forma de corona se abren al calentarlos para formar largas cadenas de azufre; la representación SMILES recoge la conectividad del anillo, no su conformación de corona.

El nitruro amarillo sensible al impacto es el **tetranitruro de tetraazufre**, S_4N_4 , con una representación de jaula con enlaces localizados `S12=NS3=NS2=NS3=N1`. Su estructura real es una jaula no plana con enlaces azufre-nitrógeno deslocalizados e interacciones transanulares débiles azufre-azufre. Su conversión en un material conductor de azufre y nitrógeno concuerda con la observación restante.

Los datos de masa permiten realizar una comprobación cuantitativa. A partir de las masas molares proporcionadas,

$$M(\text{NH}_3) = 14.007 + 3(1.008) = 17.031 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14.007 + 4(1.008) + 35.453 = 53.492 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por consiguiente,

$$n(\text{NH}_3) = \frac{10.90}{17.031} = 0.6400 \text{ mol},$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{25.68}{53.492} = 0.4801 \text{ mol}.$$

Los átomos de nitrógeno que no están presentes en el cloruro de amonio deben estar en el nitruro. Conservando cifras adicionales durante el cálculo,

$$n(\text{átomos de N en el nitruro}) = 0.15994 \text{ mol}.$$

Su masa es

$$m(\text{N en el nitruro}) = (0.15994)(14.007) = 2.240 \text{ g}.$$

Por tanto,

$$m(\text{A en el nitruro}) = 7.37 - 2.240 = 5.130 \text{ g}.$$

Para la fórmula general del enunciado,

$$\frac{y}{z}M(\text{A}) = \frac{5.130 \text{ g}}{0.15994 \text{ mol}} = 32.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

La proporción 1:1 entre azufre y nitrógeno en el nitruro identificado permite deducir una masa molar del azufre de aproximadamente 32.1 g mol^{-1} , coherente con el azufre.

La composición numérica restringe la fórmula empírica; la identificación del nitruro molecular como S_4N_4 también se basa en las propiedades químicas descritas.

6.2(ii)

Todo el cloro del cloruro de partida aparece en el cloruro de amonio. Por tanto,

$$n(\text{átomos de Cl}) = 0.48007 \text{ mol},$$

y

$$m(\text{Cl}) = (0.48007)(35.453) = 17.020 \text{ g}.$$

El contenido de azufre del cloruro de partida es, en consecuencia,

$$m(\text{S en el cloruro}) = 24.71 - 17.020 = 7.690 \text{ g}.$$

Utilizando la masa molar del azufre deducida,

$$n(\text{S en el cloruro}) \simeq \frac{7.690}{32.07} = 0.2398 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$\frac{n(\text{átomos de Cl})}{n(\text{átomos de S})} \simeq \frac{0.4801}{0.2398} = 2.002 \simeq 2.$$

El cloruro es **dicloruro de azufre**, SCl_2 , SMILES ClSCl .

Las especies restantes son **amoníaco**, NH_3 , SMILES N , y **cloruro de amonio**, NH_4Cl , SMILES $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Las cantidades de los productos son aproximadamente

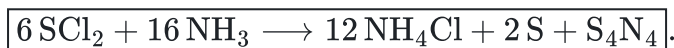
$$n(\text{átomos de S elemental}) = \frac{2.57}{32.07} = 0.0801 \text{ mol},$$

$$n(\text{S}_4\text{N}_4) = \frac{0.15994}{4} = 0.03998 \text{ mol}.$$

Al dividir todas las cantidades por aproximadamente 0.0400 mol se obtiene

$$n(\text{SCl}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{NH}_4\text{Cl}) : n(\text{átomos de S elemental}) : n(\text{S}_4\text{N}_4) \\ \simeq 6 : 16 : 12 : 2 : 1.$$

Por tanto, la ecuación ajustada en la notación del enunciado es



El símbolo S denota el azufre elemental macroscópico. Escrito explícitamente en términos de S_8 , el mismo balance es



Los coeficientes solicitados son

$$\boxed{n = 6, m = 16, p = 12, q = 2, r = 1, w = 1, x = 2, y = 4, z = 4}.$$

Las masas de los reactivos proporcionadas suman 35.61 g, mientras que las masas de los productos suman 35.62 g. Esta diferencia de 0.01 g es coherente con la precisión indicada para las masas.

6.2(iii)

En el dicloruro de azufre, el cloro tiene estado de oxidación -1 , por lo que el del azufre es $+2$.

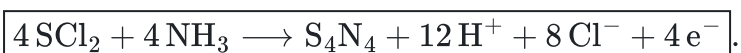
En el tetranitruro de tetraazufre, la asignación convencional de -3 al nitrógeno da

$$4x + 4(-3) = 0 \Rightarrow x = +3$$

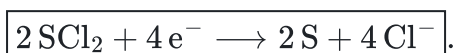
para el azufre. El azufre elemental tiene estado de oxidación 0 .

En consecuencia, cuatro átomos de azufre se oxidan de $+2$ a $+3$, liberando cuatro electrones, y dos átomos de azufre se reducen de $+2$ a 0 , consumiendo cuatro electrones. El nitrógeno permanece en -3 .

Una semirreacción de oxidación ajustada es



La semirreacción de reducción correspondiente es



El ion hidrógeno, H^+ , tiene la representación SMILES $[\text{H}^+]$. Estos protones son intermediarios formales del ajuste: el amoníaco adicional se une a ellos para formar el **ion amonio**, NH_4^+ , SMILES $[\text{NH}_4^+]$:



Al sumar estas ecuaciones y combinar los iones amonio y cloruro para formar cloruro de amonio se obtiene de nuevo



La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Termodinámica de la expansión del cloro y de los complejos de níquel con amoníaco/etilendiamina

7.1 Un mol de $\text{Cl}_2(\text{g})$, que puede suponerse que obedece la ley de los gases ideales, inicialmente a 300 K y $1.01325 \times 10^7\text{ Pa}$, se expande contra una presión externa constante de $1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$ hasta una presión final de $1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$. Como resultado de la expansión, el gas se enfrió hasta una temperatura de 239 K (que es el punto de ebullición normal del Cl_2), y se condensaron 0.100 mol de Cl_2 .

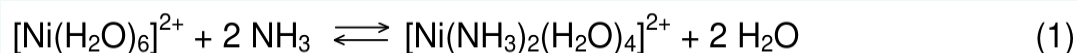
La entalpía de vaporización del $\text{Cl}_2(\text{l})$ es de 20.42 kJ mol^{-1} en el punto de ebullición normal, la capacidad calorífica molar del $\text{Cl}_2(\text{g})$ a volumen constante es $C_v = 28.66\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ y la densidad del $\text{Cl}_2(\text{l})$ es de 1.56 g cm^{-3} (a 239 K). Suponga que la capacidad calorífica molar a presión constante del $\text{Cl}_2(\text{g})$ es $C_p = C_v + R$.

($1\text{ atm} = 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$, $R = 8.314510\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} = 0.0820584\text{ L atm K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)

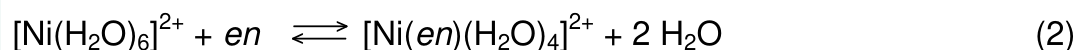
i) Dibuje un diagrama completo de energías de los orbitales moleculares o escriba la configuración electrónica completa del Cl_2 . Prediga el orden de enlace del Cl_2 y, a partir de él, si esta molécula será diamagnética, ferromagnética o paramagnética.

ii) Para los cambios descritos anteriormente, calcule la variación de energía interna (ΔE) y la variación de entropía (ΔS_{sys}) del sistema.

7.2 Para las siguientes reacciones que tienen lugar en disolución acuosa diluida a 298 K:



$$\ln K_c = 11.60 \text{ y } \Delta H^0 = -33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

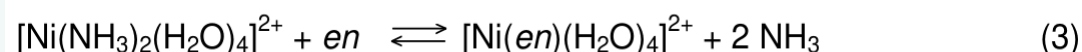


$$\ln K_c = 17.78 \text{ y } \Delta H^0 = -37.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nota: *en* es etilendiamina (un ligando bidentado neutro)

$$(R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

Calcule ΔG^0 , ΔS^0 y K_c a 298 K para la reacción [3], que tiene lugar en disolución acuosa diluida:



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1(i)** El cloro, Cl_2 , SMILES ClCl , tiene la siguiente configuración completa de orbitales moleculares ocupados, tomando z a lo largo del enlace. Cada $(\pi n p_{x,y})^4$ representa dos orbitales degenerados que contienen dos electrones cada uno.

$$\begin{aligned} &(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 \\ &(\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2 \\ &(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u^* 3s)^2 (\sigma_g 3p_z)^2 (\pi_u 3p_{x,y})^4 (\pi_g^* 3p_{x,y})^4. \end{aligned}$$

Su **orden de enlace es 1**, y es **diamagnético**.

- 7.1(ii)** Para todo el sistema:

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}, \quad \boxed{\Delta S_{\text{sys}} = +21.34 \text{ J K}^{-1}}.$$

- 7.2** Para la reacción (3) a 298 K:

$$\boxed{\Delta G^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}}, \quad \boxed{\Delta S^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}, \quad \boxed{K_c = 4.83 \times 10^2}.$$

La constante de equilibrio utiliza la convención habitual de concentración estándar.

Solución

7.1(i): Configuración electrónica, orden de enlace y magnetismo

Cada átomo de cloro aporta 17 electrones, por lo que el Cl_2 contiene 34 electrones. La configuración completa de la sección Respuestas incluye los 34; el orbital antienlazante $\sigma_u^*(3p_z)$ está vacío.

Los 20 electrones internos ocupan el mismo número de orbitales enlazantes y antienlazantes, por lo que sus contribuciones al orden de enlace se cancelan. De los 14 electrones de valencia:

- Ocho ocupan orbitales enlazantes: dos en $\sigma_g(3s)$, dos en $\sigma_g(3p_z)$ y cuatro en los dos orbitales $\pi_u(3p)$.
- Seis ocupan orbitales antienlazantes: dos en $\sigma_u^*(3s)$ y cuatro en los dos orbitales $\pi_g^*(3p)$.

Por consiguiente,

$$\text{orden de enlace} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = \boxed{1}.$$

Todos los orbitales ocupados están doblemente ocupados. No hay electrones desapareados, por lo que la molécula es **diamagnética**.

7.1(ii): Variaciones de energía interna y entropía

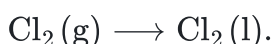
El sistema final contiene

$$n_g = 0.900 \text{ mol}, \quad n_l = 0.100 \text{ mol},$$

a $T_f = 239 \text{ K}$ y $P_f = 1 \text{ atm}$.

Tanto la energía interna como la entropía son funciones de estado. Por tanto, podemos calcular sus variaciones a lo largo de la siguiente trayectoria reversible de referencia:

1. Expandir isotérmicamente el mol inicial de gas a 300 K desde 100 atm hasta 1 atm.
2. Enfriar ese mol de gas a 1 atm desde 300 K hasta 239 K.
3. Condensar 0.100 mol reversiblemente a 239 K y 1 atm:



La capacidad calorífica molar necesaria es

$$C_p = C_v + R = 28.66 + 8.314510 = 36.974510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Energía interna

Para un gas ideal, la etapa isotérmica tiene $\Delta E_1 = 0$. El enfriamiento contribuye con

$$\Delta E_2 = nC_v(T_f - T_i) = (1.000)(28.66)(239 - 300) = -1748.26 \text{ J}.$$

Para convertir la entalpía de vaporización en una variación de energía interna, utilizamos

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + P_f(\bar{V}_g - \bar{V}_l).$$

Como $P_f \bar{V}_g = RT_f$,

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l.$$

La condensación tiene el signo opuesto. Así,

$$\Delta E = nC_v(T_f - T_i) - n_l \left(\Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l \right).$$

Para la pequeña corrección debida al volumen del líquido, utilizando la masa molar convencional $M(\text{Cl}_2) \simeq 70.90 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\bar{V}_l = \frac{M}{\rho} = \frac{70.90}{1.56} = 45.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 4.545 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$n_l P_f \bar{V}_l \simeq 0.461 \text{ J}.$$

Combinando las contribuciones,

$$\begin{aligned} \Delta E &= -1748.26 - (0.100) [20420 - (8.314510)(239)] - 0.461 \\ &= -3592.00 \text{ J}. \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}.$$

Entropía

Para la expansión isotérmica reversible,

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = (1.000)(8.314510) \ln 100 = 38.2897 \text{ J K}^{-1}.$$

Para el enfriamiento a presión constante,

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = (1.000)(36.974510) \ln \frac{239}{300} = -8.40501 \text{ J K}^{-1}.$$

En el punto de ebullición normal, la condensación reversible libera el calor latente a temperatura constante:

$$\Delta S_3 = -\frac{n_l \Delta H_{\text{vap}}}{T_f} = -\frac{(0.100)(20420)}{239} = -8.54393 \text{ J K}^{-1}.$$

Así,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 38.2897 - 8.40501 - 8.54393 \\ &= \boxed{+21.34 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

El aumento de entropía debido a la expansión supera las disminuciones de entropía debidas al enfriamiento y a la condensación. La trayectoria reversible de referencia proporciona la diferencia de entropía entre los estados inicial y final reales, aunque la expansión real sea irreversible.

7.2: Equilibrios de los complejos de níquel

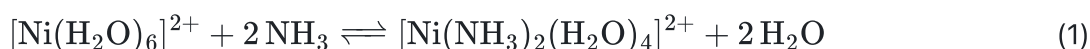
A continuación se identifican las especies utilizadas en las reacciones. Los SMILES de coordinación utilizan flechas para los enlaces del átomo donador al metal.

Especie y nombre	SMILES
H ₂ O, agua	O
NH ₃ , amoníaco	N
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ , etilendiamina (etano-1,2-diamina), abreviada <i>en</i>	NCCN

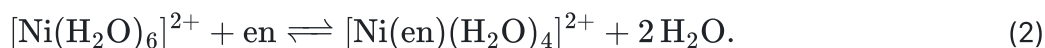
Especie y nombre	SMILES
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ion hexaaquaníquel(II)	<chem>[Ni+2]([OH2-])([OH2-])([OH2-])([OH2-])([OH2-])[OH2-]</chem>
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ion diaminotetraaquaníquel(II)	<chem>[Ni+2]([NH3-])([NH3-])([OH2-])([OH2-])([OH2-])[OH2-]</chem>
$[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ion tetraaqua(etano-1,2-diamina)níquel(II)	<chem>[Ni+2]1([OH2-])([OH2-])([OH2-])([OH2-])CC[NH2-]>1</chem>

Estos complejos tienen coordinación octaédrica. La etilendiamina se une a través de ambos átomos de nitrógeno en posiciones de coordinación adyacentes, formando un anillo quelato de cinco miembros. Los SMILES especifican la conectividad sin asignar un estereoisómero octaédrico; el problema no distingue entre las formas cis y trans del complejo diamino.

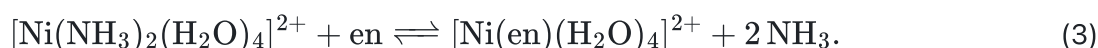
Las reacciones ajustadas son



y



Al sumar la reacción (2) a la inversa de la reacción (1), se cancelan el complejo hexaaqua y el agua, y se obtiene



En consecuencia,

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0, \quad \Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad K_{c,3} = \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}.$$

Constante de equilibrio

$$\ln K_{c,3} = 17.78 - 11.60 = 6.18,$$

por lo que

$$K_{c,3} = e^{6.18} = 4.83 \times 10^2.$$

Aquí se entiende que las concentraciones están expresadas con respecto a la concentración estándar, tal como se requiere para que el argumento del logaritmo sea adimensional.

Variación de energía de Gibbs estándar

$$\begin{aligned} \Delta G_3^0 &= -RT \ln K_{c,3} \\ &= -(8.314510)(298)(6.18) \\ &= -15312.3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Así,

$$\Delta G_3^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Variación de entropía estándar

En primer lugar,

$$\Delta H_3^0 = (-37.2) - (-33.5) = -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Utilizando $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$,

$$\begin{aligned}\Delta S_3^0 &= \frac{\Delta H_3^0 - \Delta G_3^0}{T} \\ &= \frac{-3700 - (-15312.3)}{298} \\ &= 38.9676 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\boxed{\Delta S_3^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

La variación favorable de entropía es coherente con el efecto quelato: la unión de una molécula libre de etilendiamina libera dos moléculas libres de amoníaco. El intercambio también es ligeramente exotérmico.

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

Problema 8: Electrodeposición de monocapas de cobre sobre Pt(100)

Se prepara un electrolito a partir de H_2SO_4 , CuSO_4 y agua destilada, y su volumen es de 100.0 cm^3 . Las concentraciones de H^+ y Cu^{2+} en el electrolito son $c(\text{H}^+) = 1.000 \text{ M}$ (mol dm^{-3}) y $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.000 \times 10^{-2} \text{ M}$ (mol dm^{-3}), respectivamente. Se sumergen dos electrodos cúbicos de platino en el electrolito. Ambos electrodos son monocristales con una sola cara (100) expuesta al electrolito (las otras cinco caras están bloqueadas físicamente por un aislante estable en el electrolito). El área de la superficie expuesta de cada electrodo es igual a 1.000 cm^2 . Durante una electrólisis se hace pasar una carga total de 2.0000 C entre el cátodo y el ánodo. En el cátodo tienen lugar dos procesos simultáneos: la deposición de una capa epitaxial (capa a capa) de Cu y la generación de H_2 gaseoso. En el ánodo se genera O_2 gaseoso. El H_2 gaseoso se recoge en un matraz en las siguientes condiciones (suponga un comportamiento de gas ideal):

$T = 273.15 \text{ K}$ y $P(\text{H}_2) = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$; el volumen de H_2 es igual a 2.0000 cm^3

8.1 Escriba las ecuaciones de los procesos que tienen lugar en los electrodos.

8.2 Calcule el número de moles de H_2 gaseoso generado en el cátodo y el número de moles de Cu depositado sobre el electrodo.

8.3 Calcule el número de monocapas de Cu formadas sobre el cátodo de Pt (100).

Tenga en cuenta que la constante de red del Pt es $a(\text{Pt}) = 3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Tanto el Pt como el Cu presentan una estructura cristalográfica fcc (cúbica centrada en las caras).

Masas molares y constantes:

$$M(\text{H}) = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.4141 \text{ dm}^3$$

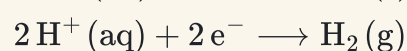
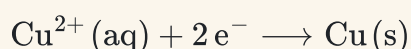
$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

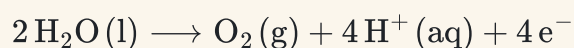
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **8.1** Cátodo:



Ánodo:



Las especies moleculares e iónicas son el ion cobre(II) $[\text{Cu}^{2+}]$, el ion hidrógeno $[\text{H}^{+}]$, el hidrógeno molecular $[\text{H}_2]$, el agua H_2O y el oxígeno molecular O_2 .

- **8.2**

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol},$$

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

- **8.3**

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ monocapas} \approx 668 \text{ monocapas}.$$

Solución

8.1

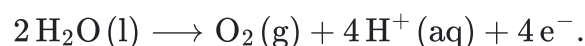
En el cátodo se produce la reducción. Los iones cobre(II) ganan dos electrones por ion, lo que cambia el estado de oxidación del cobre de +2 a 0 y deposita cobre metálico:



Simultáneamente, los iones hidrógeno se reducen a hidrógeno molecular. Dos iones hidrógeno requieren dos electrones para formar una molécula:



En el ánodo se produce la oxidación. El agua aporta el oxígeno que se desprende; el oxígeno pasa del estado de oxidación -2 en el agua a 0 en el oxígeno molecular. Al ajustar los átomos y la carga en el electrolito ácido, se obtiene:



8.2

La presión de hidrógeno indicada es $1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$, que corresponde a 0.100000 atm . Convertimos el volumen del gas a unidades del SI:

$$V = 2.0000 \text{ cm}^3 = 2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

Utilizando la ecuación de los gases ideales,

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(1.01325 \times 10^4 \text{ Pa})(2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} \\ &= 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Aquí $\text{Pa m}^3 = \text{J}$, por lo que la unidad resultante es el mol. Por tanto,

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Cada mol de hidrógeno y cada mol de cobre depositado consume dos moles de electrones. En consecuencia, el balance de carga catódica es

$$Q = 2F n(\text{H}_2) + 2F n(\text{Cu}).$$

Por el ánodo pasa la misma carga total; su carga no constituye una contribución adicional a este balance catódico. Así,

$$\begin{aligned} n(\text{Cu}) &= \frac{Q}{2F} - n(\text{H}_2) \\ &= \frac{2.0000 \text{ C}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} - 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ &= 1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Al redondear después de la resta, se obtiene

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Como comprobación de coherencia, la cantidad inicial de iones cobre(II) es

$$(1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})(0.1000 \text{ dm}^3) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

lo que resulta más que suficiente para este depósito.

8.3

En el modelo de capas epitaxiales del problema, una monocapa de cobre ocupa los sitios superficiales de la red de $\text{Pt}(100)$.

Consideremos un cuadrado de lado a en una cara (100) de una estructura fcc. Contiene cuatro átomos en los vértices, cada uno compartido entre cuatro cuadrados de este tipo, y un átomo en el centro de la cara situado íntegramente dentro del cuadrado. Por tanto, el número de átomos por cuadrado es

$$4 \left(\frac{1}{4} \right) + 1 = 2.$$

Así pues, la densidad atómica superficial es

$$\sigma_{(100)} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}.$$

Solo la cara expuesta del cátodo recibe el depósito de cobre. Para su área $A = 1.000 \text{ cm}^2$, una monocapa completa contiene

$$N_1 = \sigma_{(100)} A = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ átomos.}$$

El número total de átomos de cobre depositados, conservando el cálculo de moles sin redondear, es

$$\begin{aligned} N_{\text{dep}} &= n(\text{Cu}) N_A \\ &= (1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol})(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 8.6798144 \times 10^{17} \text{ átomos.} \end{aligned}$$

Así, el depósito expresado en monocapas es

$$L = \frac{N_{\text{dep}}}{N_1} = \frac{n(\text{Cu}) N_A a^2}{2A} = 668.11296.$$

Por tanto,

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ monocapas} \approx 668 \text{ monocapas}.$$

La red fcc y su orientación (100) describen un cristal metálico extendido; los SMILES moleculares no codifican esta geometría superficial.

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