

IChO 2000

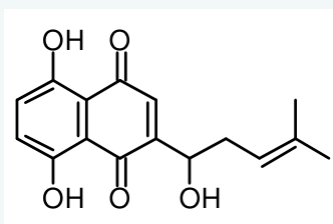
Problemas teóricos y soluciones · Copenhague, Dinamarca · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2000/

Problema 1: Síntesis de compuestos con propiedades cicatrizantes



La shikonina es un compuesto rojo que se encuentra en las raíces de la planta *Lithospermum erythrorhizon*, que crece en Asia. Los extractos de la raíz se han utilizado durante siglos en la medicina popular y hoy se emplean en pomadas para la cicatrización de heridas.



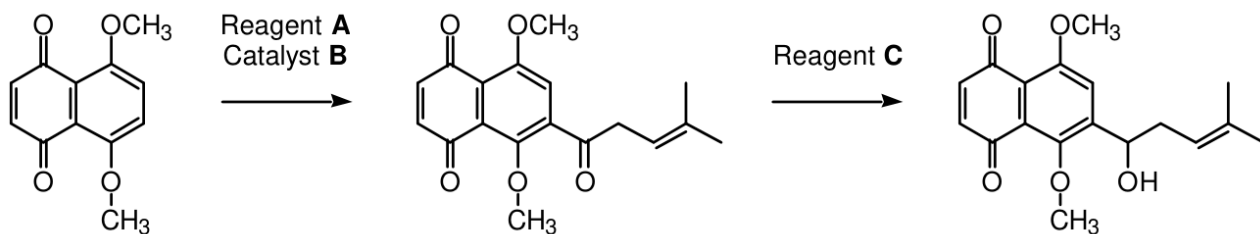
Shikonina

1.1 ¿Cuántos estereoisómeros de la shikonina son posibles?

1.2 ¿Tienen todos los estereoisómeros de la shikonina el mismo punto de fusión? Marque con una X.

sí	no
☐	☐

La siguiente secuencia forma parte de una ruta de síntesis de la shikonina:



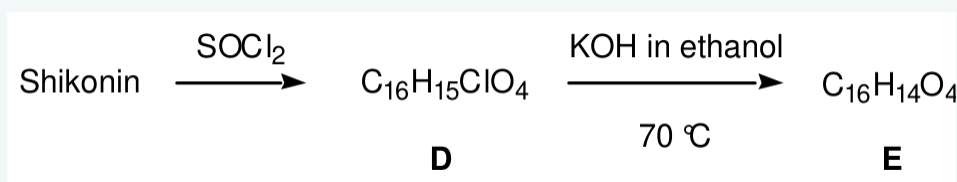
1.3 Dibuje la fórmula estructural del reactivo A.

1.4 Indique (mediante una X en la casilla correspondiente) el nombre IUPAC correcto del reactivo A.

Cloruro de 2-metil-2-pentenoilo	☐
1-Cloro-4-metil-3-penteno	☐
Cloruro de 4-metil-3-pentenoilo	☐
4-Metil-3-penten-1-ol	☐
Cloruro de 4,4-dimetil-3-butenilo	☐

1.5 Escriba la fórmula molecular del reactivo C.

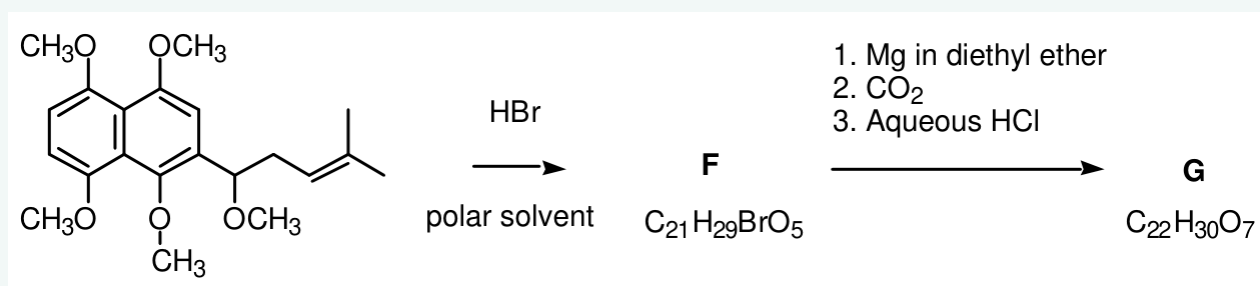
Se han sintetizado numerosos análogos de la shikonina con el fin de obtener compuestos más potentes. A continuación se muestra una secuencia de reacciones:



1.6 Dibuje la fórmula estructural del compuesto E.

1.7 ¿Cuántos estereoisómeros del compuesto E son posibles, si los hay?

Otra ruta para obtener análogos útiles de la shikonina es la siguiente:



1.8 Dibuje la fórmula estructural del compuesto F.

1.9 Dibuje la fórmula estructural del compuesto G.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1: 2 estereoisómeros**, que forman un par de enantiómeros.
- **1.2: Sí.** Ponga una X bajo «sí».
- **1.3: A** es el **cloruro de 4-metilpent-3-enoilo**, $\text{ClC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. SMILES: CC(C)=CCC(=O)Cl.
- **1.4:** Marque la **tercera opción: cloruro de 4-metil-3-pentenoilo**.
- **1.5: C:** NaBH_4 , **borohidruro de sodio**. SMILES: [Na+].[BH4-].
- **1.6: E** es la **5,8-dihidroxi-2-(4-metilpenta-1,3-dien-1-il)naftaleno-1,4-diona**. Su cadena lateral es $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. SMILES, sin especificar la configuración de los alquenos: O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.
- **1.7: 2 estereoisómeros**, con configuraciones (*1E*) y (*1Z*) del doble enlace de la cadena lateral más próximo al anillo.
- **1.8: F** es el **2-(4-bromo-1-metoxi-4-metilpentil)-1,4,5,8-tetrametoxinaftaleno**. SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.
- **1.9: G** es el **ácido 5-metoxi-2,2-dimetil-5-(1,4,5,8-tetrametoxinaftalen-2-il)pentanoico**. SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

Solución

1.1

El carbono de la cadena lateral que porta el grupo hidroxilo alcohólico tiene cuatro sustituyentes diferentes:

- Un grupo hidroxilo.
- Un átomo de hidrógeno.
- El anillo de naftoquinona sustituido.
- El resto de la cadena, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Por tanto, es un centro estereogénico. No hay otros centros estereogénicos, y el alqueno de la cadena lateral no puede presentar isómeros *E/Z* porque uno de sus carbonos porta dos grupos metilo idénticos.

Así,

$$N_{\text{estereoisómeros}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

Las dos configuraciones son:

Estereoisómero	SMILES isomérico
(<i>R</i>)-Shikonina	<chem>O=C1C([C@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
(<i>S</i>)-Shikonina, también llamada alcanina	<chem>O=C1C([C@@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

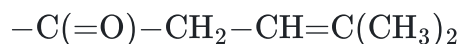
1.2

Los dos estereoisómeros son enantiómeros. Los enantiómeros puros tienen puntos de fusión idénticos en condiciones aquirales equivalentes, por lo que la respuesta es **sí**.

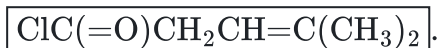
Una mezcla racémica puede tener un punto de fusión diferente, pero es una mezcla de estos estereoisómeros y no un estereoisómero adicional.

1.3

La primera transformación introduce el grupo



en el anillo aromático. Se trata de una acilación de Friedel-Crafts, por lo que el cloruro de ácido necesario se obtiene sustituyendo el enlace con el anillo aromático por cloro:



Este es el **cloruro de 4-metilpent-3-enoilo**, **A**, SMILES CC(C)=CCC(=O)Cl.

El compuesto de partida es la **5,8-dimetoxinaftaleno-1,4-diona**, SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)ccc(OC)c21. El producto de acilación es la **5,8-dimetoxi-6-(4-metilpent-3-enoil)naftaleno-1,4-diona**, SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(=O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

La ecuación ajustada es

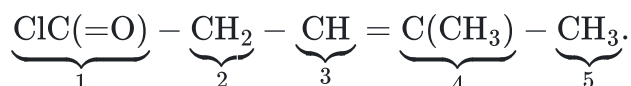


El catalizador **B** favorece la acilación electrófila. La sustitución de un hidrógeno aromático por el grupo acilo libera cloruro de hidrógeno, SMILES Cl.

En el dibujo solicitado, represente el carbonilo de un cloruro de ácido unido a $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

1.4

Numere la cadena a partir del carbono carbonílico del cloruro de ácido:

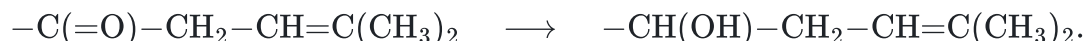


La cadena principal tiene cinco carbonos, el doble enlace comienza en el carbono 3 y el sustituyente metilo está en el carbono 4.

Por tanto, seleccione **cloruro de 4-metil-3-pentenoilo**, la tercera opción. Su nombre sistemático moderno es **cloruro de 4-metilpent-3-enoilo**.

1.5

El cambio neto indicado es la reducción de la cetona de la cadena lateral a un alcohol secundario:

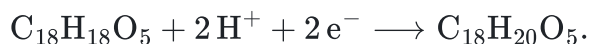


El reactivo convencionalmente asignado es el **borohidruro de sodio**:



SMILES [Na+].[BH4-].

La adición de hidruro al carbono carbonílico da un alcóxido; la protonación da el alcohol. La semirreacción ajustada de reducción orgánica es



El producto es la **6-(1-hidroxi-4-metilpent-3-en-1-il)-5,8-dimetoxinaftaleno-1,4-diona**, SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

Con reactivos y condiciones aquirales, la reducción genera un par racémico en el nuevo centro estereogénico que porta el grupo alcoholico.

1.6

El cloruro de tionilo, SOCl_2 , SMILES O=S(Cl)Cl, sustituye el grupo hidroxilo alcoholico de la cadena lateral por cloro. Esto concuerda con la fórmula dada para **D**: sustituir OH por Cl convierte $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ en $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$.

Así, **D** es la **2-(1-cloro-4-metilpent-3-en-1-il)-5,8-dihidroxi-naftaleno-1,4-diona**, SMILES O=C1C(C(Cl)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.

La ecuación ajustada de sustitución es



Los subproductos gaseosos son dióxido de azufre, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, y cloruro de hidrógeno, HCl .

Al calentar **D** con hidróxido de potasio, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, en etanol, CCO , se elimina cloruro de hidrógeno entre los dos primeros carbonos de la cadena lateral. El cloro sale del carbono adyacente al anillo y el hidrógeno se elimina del carbono metilénico vecino:



La ecuación ajustada de eliminación es



Los subproductos son cloruro de potasio, $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, y agua, H_2O .

Por tanto, dibuje **E** conservando el anillo de naftoquinona y ambos grupos hidroxilo fenólicos, y sustituyendo la cadena lateral de la shikonina por



La estructura completa es la **5,8-dihidroxi-2-(4-metilpenta-1,3-dien-1-il)naftaleno-1,4-diona**, SMILES O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.

1.7

El doble enlace recién formado tiene dos sustituyentes diferentes en cada carbono:

- En el carbono del lado del anillo: el grupo naftoquinona e hidrógeno.
- En el otro carbono: el resto de la cadena insaturada e hidrógeno.

Por tanto, presenta estereoisomería *E/Z*. El doble enlace más distante sigue teniendo dos grupos metilo idénticos en un carbono, por lo que no aporta configuraciones adicionales. El centro estereogénico original se ha vuelto plano.

Por consiguiente,

$$N_{\text{estereoisómeros}} = 2.$$

Estereoisómero de E	SMILES isomérico
5,8-Dihidroxi-2-[(1E)-4-metilpenta-1,3-dien-1-il]naftaleno-1,4-diona	<chem>O=C1C(/C=C/C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

Estereoisómero de E	SMILES isomérico
5,8-Dihidroxi-2-[(1Z)-4-metilpenta-1,3-dien-1-il]naftaleno-1,4-diona	<chem>O=C1C(/C=C\C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

En el dibujo de *E*, el anillo y el resto de la cadena están en lados opuestos del nuevo doble enlace; en el dibujo de *Z*, están en el mismo lado. La rotación alrededor del enlace sencillo intermedio da lugar a conformeros, que no son estereoisómeros configuracionales adicionales.

1.8

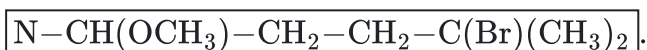
Sea *N* el grupo **1,4,5,8-tetrametoxinaftalen-2-il**.

El compuesto de partida es el **1,4,5,8-tetrametoxi-2-(1-metoxi-4-metilpent-3-en-1-il)naftaleno**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CC=C(C)C)cc(OC)c12. Su cadena lateral es

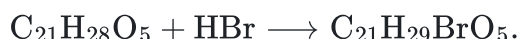


El bromuro de hidrógeno, Br , se adiciona al alqueno por un mecanismo iónico en el disolvente polar indicado. La protonación sitúa la carga positiva en el carbono que porta dos grupos metilo, dando el carbocatión terciario más estable. A continuación, el bromuro, $[Br^-]$, se une a ese carbono.

Por tanto, el producto de Markovnikov tiene la cadena lateral



La ecuación ajustada es



Esto coincide con la fórmula proporcionada para **F**. En particular, que el número de átomos de carbono y de oxígeno no cambie respalda la adición de bromuro de hidrógeno con conservación de los cinco grupos metoxi.

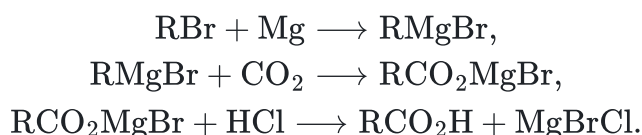
Así, **F** es el **2-(4-bromo-1-metoxi-4-metilpentil)-1,4,5,8-tetrametoxinaftaleno**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.

Para el dibujo, sustituya el doble enlace original de la cadena lateral por un enlace sencillo, coloque el bromo en el carbono que porta los dos grupos metilo y añada hidrógeno al otro carbono del alqueno.

1.9

El magnesio se inserta en el enlace carbono-bromo para formar un reactivo de Grignard. La reacción con dióxido de carbono crea un enlace carbono-carbono con el carbono del dióxido de carbono; el tratamiento posterior con ácido acuoso da el ácido carboxílico.

Si se representa por *R* el grupo orgánico que queda al retirar el bromo de **F**, las etapas ajustadas son



Los intermedios pertinentes pueden representarse formalmente como:

Intermedio	SMILES
El bromuro de alquilmagnesio derivado de F	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>

Intermedio	SMILES
Su carboxilato de bromuro de magnesio	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>

Estos SMILES muestran la conectividad formal. No especifican la coordinación con el éter ni la agregación presentes en una disolución de Grignard. El éter dietílico es CCOCC; el dióxido de carbono es O=C=O.

La ecuación global ajustada es



donde el haluro mixto de magnesio puede representarse iónicamente como $[\text{Mg}+2] \cdot [\text{Br}-] \cdot [\text{Cl}-]$.

En consecuencia, la cadena lateral del producto es



El carbono adicional y los dos átomos de oxígeno adicionales proceden del dióxido de carbono; la protonación aporta el hidrógeno adicional. Esto da exactamente la fórmula indicada, C_{22}H_{30}O_7.

Así, **G** es el **ácido 5-metoxi-2,2-dimetil-5-(1,4,5,8-tetrametoxinaftalen-2-il)pentanoico**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

La configuración del centro estereogénico inicial que porta el grupo metoxi no se especifica en el dibujo proporcionado, por lo que también se deja sin especificar en los SMILES de **F** y **G**. El carbono que porta dos grupos metilo no es estereogénico.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Puente entre Dinamarca y Suecia



El 1 de julio de 2000 se inauguró oficialmente la conexión mediante túnel y puente entre Dinamarca y Suecia. Consta de un túnel desde Copenhague hasta una isla artificial y de un puente desde la isla hasta Malmö, en Suecia. Los principales materiales de construcción empleados son el hormigón y el acero. Este problema trata de las reacciones químicas relacionadas con la producción y la degradación de estos materiales.

El hormigón se produce a partir de una mezcla de cemento, agua, arena y piedras pequeñas. El cemento está compuesto principalmente por silicatos de calcio y aluminatos de calcio formados mediante el calentamiento y la molienda de arcilla y piedra caliza. En las últimas etapas de la producción del cemento se añade una pequeña cantidad de yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, para mejorar el posterior endurecimiento del hormigón. El uso de temperaturas elevadas durante la fase final de producción puede dar lugar a la formación no deseada del hemihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Considere la siguiente reacción:



Los siguientes datos termodinámicos corresponden a 25 °C y una presión estándar de 1.00 bar:

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

Constante de los gases: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

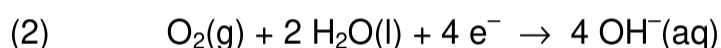
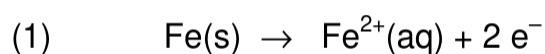
$$0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}.$$

2.1 Calcule ΔH° (en kJ) para la transformación de 1.00 kg de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ en el hemihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. ¿Es esta reacción endotérmica o exotérmica?

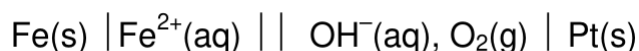
2.2 Calcule la presión de equilibrio (en bar) del vapor de agua en un recipiente cerrado que contiene $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 Calcule la temperatura a la que la presión de equilibrio del vapor de agua es de 1.00 bar en el sistema descrito en el problema 2-2. Suponga que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura.

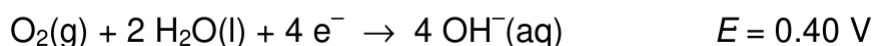
La corrosión de los metales está asociada a reacciones electroquímicas. Esto también se aplica a la formación de herrumbre en las superficies de hierro, donde las reacciones iniciales de los electrodos suelen ser:



Se construye una celda electroquímica en la que tienen lugar estas reacciones de electrodo. La temperatura es de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. La celda se representa mediante el siguiente diagrama de celda:



Potenciales estándar de electrodo (a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):



Factor de Nernst: $RT \ln 10 / F = 0.05916$ voltios (a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Constante de Faraday: $F = 96485\text{ C mol}^{-1}$

2.4 Calcule la fuerza electromotriz estándar (la tensión estándar de la celda), E° , a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.5 Escriba la reacción global que tiene lugar durante la descarga de la celda en condiciones estándar.

2.6 Calcule la constante de equilibrio a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la reacción global de la celda.

2.7 Se deja que la reacción global mencionada anteriormente transcurra durante 24 horas en condiciones estándar y con una corriente constante de 0.12 A. Calcule la masa de Fe convertida en Fe^{2+} después de 24 horas. Puede suponerse que el oxígeno y el agua están presentes en exceso.

2.8 Calcule E para la celda a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las siguientes condiciones:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.015\text{ M}, \quad \text{pH}_{\text{semicelda de la derecha}} = 9.00, \quad p(\text{O}_2) = 0.700\text{ bar}.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1: $\Delta H^\circ = +484 \text{ kJ}$ para 1.00 kg de yeso; la reacción es **endotérmica**.
- 2.2: $p(\text{H}_2\text{O}) = 8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}$.
- 2.3: $T = 379.7 \text{ K} = 106.5^\circ \text{C}$.
- 2.4: $E^\circ = 0.84 \text{ V}$.
- 2.5: $2 \text{ Fe(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{ Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ OH}^-(\text{aq})$.
- 2.6: $K = 6.2 \times 10^{56}$, adimensional, para la reacción escrita en 2.5.
- 2.7: $m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}$.
- 2.8: $E = 1.19 \text{ V}$.

Solución

Las identidades químicas utilizadas a lo largo del texto son:

Sustancia o especie	Nombre	SMILES
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	Sulfato de calcio dihidrato (yeso)	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O</chem>
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	Sulfato de calcio hemihidrato	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>
O_2	Dioxígeno	<chem>O=O</chem>
Fe^{2+}	Ion hierro(II)	<chem>[Fe+2]</chem>
OH^-	Ion hidróxido	<chem>[OH-]</chem>
Fe	Hierro	<chem>[Fe]</chem>
Pt	Platino	<chem>[Pt]</chem>

Los SMILES de los hidratos especifican los componentes, no el empaquetamiento cristalino ni la geometría de coordinación. La entrada del hemihidrato representa **dos unidades fórmula**, que corresponden a una molécula de agua. Los SMILES de los átomos no describen las redes metálicas, y los SMILES no especifican las fases físicas.

2.1

La reacción de deshidratación es



Utilizando las entalpías de formación,

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{productos}} - \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{reactivos}} \\
 &= (-1575.0) + \frac{3}{2}(-241.8) - (-2021.0) \\
 &= +83.3 \text{ kJ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Utilizando las masas molares atómicas convencionales,

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 40.08 + 32.06 + 4(16.00) + 2[2(1.008) + 16.00] = 172.172 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{172.172 \text{ g mol}^{-1}} = 5.808 \text{ mol},$$

y

$$\Delta H^\circ = (5.808 \text{ mol})(83.3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+484 \text{ kJ}}.$$

La variación positiva de entalpía significa que se absorbe calor: la reacción es **endotérmica**.

2.2

Para la misma reacción,

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 130.5 + \frac{3}{2}(188.6) - 194.0 \\ &= 219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 83300 - (298.15)(219.4) \\ &= 17885.9 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

De ahí que la constante de equilibrio adimensional sea

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{17885.9}{(8.314)(298.15)}\right] = 7.35 \times 10^{-4}.$$

Ambos sólidos puros tienen actividad unitaria. Tratando el vapor como un gas ideal,

$$K_p = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right)^{3/2}, \quad p^\circ = 1.00 \text{ bar}.$$

Así,

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_p^{2/3} = (1.00 \text{ bar})(7.35 \times 10^{-4})^{2/3} = \boxed{8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}}.$$

2.3

Cuando la presión de equilibrio del vapor de agua es igual a la presión estándar,

$$K_p = \left(\frac{1.00 \text{ bar}}{1.00 \text{ bar}}\right)^{3/2} = 1.$$

En consecuencia, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$. Con una entalpía y una entropía independientes de la temperatura,

$$0 = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

por lo que

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{83300 \text{ J mol}^{-1}}{219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 379.67 \text{ K}.$$

Por tanto,

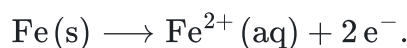
$$T = 379.7 \text{ K} = 106.5 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

2.4

El par de reducción del oxígeno tiene el potencial estándar de reducción más positivo, por lo que el oxígeno se reduce en el cátodo:



El hierro se oxida en el ánodo:



El potencial de **reducción** tabulado para el par del hierro es -0.44 V . Así,

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo, reducción}}^{\circ} = 0.40 - (-0.44) = \boxed{0.84 \text{ V}}.$$

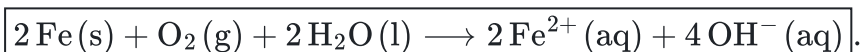
Los potenciales de electrodo no se multiplican cuando se multiplican las semirreacciones para ajustar los electrones.

2.5

Al multiplicar por dos la semirreacción de oxidación del hierro se obtiene



Al sumar la semirreacción de reducción del oxígeno se cancelan cuatro electrones:



Tanto los átomos como la carga total están ajustados. La tensión estándar positiva de la celda establece que este es el sentido espontáneo de descarga en condiciones estándar.

2.6

Para la reacción global tal como está escrita en **2.5**, se transfieren $n = 4$ mol de electrones por mol de reacción. Al combinar

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad \text{y} \quad \Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln K$$

se obtiene

$$\log_{10} K = \frac{nFE^{\circ}}{RT \ln 10} = \frac{nE^{\circ}}{0.05916 \text{ V}}.$$

Por tanto,

$$\log_{10} K = \frac{4(0.84)}{0.05916} = 56.795,$$

y

$$\boxed{K = 10^{56.795} \approx 6.2 \times 10^{56}}.$$

Este valor adimensional corresponde específicamente a la ecuación con dos átomos de hierro de **2.5**.

2.7

La carga que ha circulado es

$$q = It = (0.12 \text{ C s}^{-1})(24 \times 3600 \text{ s}) = 10368 \text{ C}.$$

Cada mol de hierro convertido en hierro(II) libera dos moles de electrones, por lo que

$$n(\text{Fe}) = \frac{q}{2F} = \frac{10368 \text{ C}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 0.0537286 \text{ mol}.$$

Utilizando $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{Fe}) = (0.0537286)(55.85) \text{ g} = 3.0007 \text{ g}.$$

Con la precisión de la corriente,

$$\boxed{m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}}.$$

2.8

A 25 °C, utilizando $\text{p}K_{\text{w}} = 14.00$,

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 9.00 = 5.00,$$

por lo que

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-5.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

Para la reacción global de **2.5**, el cociente de reacción es

$$Q = \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{OH}^{-})^4}{p(\text{O}_2)/p^{\circ}}.$$

El hierro puro y el agua líquida tienen actividad unitaria. Aproximando las actividades de los iones disueltos por sus concentraciones divididas por $c^{\circ} = 1 \text{ mol L}^{-1}$,

$$Q = \frac{(0.015)^2 (10^{-5})^4}{0.700} = 3.2143 \times 10^{-24}.$$

La ecuación de Nernst, con $n = 4$, da

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10} Q \\ &= 0.84 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10}(3.2143 \times 10^{-24}) \\ &= 0.84 \text{ V} + 0.34746 \text{ V} \\ &= 1.18746 \text{ V}. \end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{E = 1.19 \text{ V}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Química bioinorgánica

El complejo plano cuadrado *cis*-diaminodicloroplatino(II) es un fármaco importante para el tratamiento de determinados tipos de cáncer.

3.1 Dibuje las estructuras del *cis*- y del *trans*-diaminodicloroplatino(II) e identifique cada estructura como *cis* o *trans*.

Varios compuestos iónicos también tienen la fórmula empírica $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

3.2 Escriba las fórmulas moleculares de todos los compuestos iónicos posibles que cumplan las siguientes condiciones: cada compuesto tiene

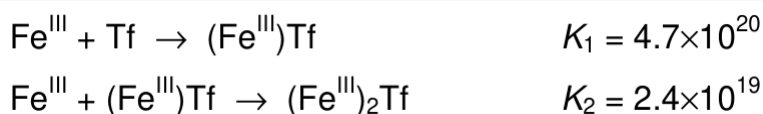
1) la fórmula empírica $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 2) un anión y un catión, y está formado por complejos de platino(II) discretos, monoméricos y planos cuadrados, 3) un solo tipo de catión y un solo tipo de anión. La respuesta debe mostrar claramente la composición de cada entidad compleja discreta de platino(II) en cada compuesto

3.3 ¿Cuántos electrones $5d$ hay en el ion platino(II)?

El diagrama de desdoblamiento energético de los orbitales d de valencia de un complejo plano cuadrado puede considerarse derivado del correspondiente a un complejo octaédrico en el que desaparecen las interacciones metal-ligando debidas a los dos ligandos coordinados a lo largo del eje z , mientras que los enlaces con los cuatro ligandos restantes (coordinados a lo largo de los ejes x e y) se hacen más fuertes.

3.4 ¿Cuál de los cinco orbitales $5d$ alcanza la mayor energía (es decir, es el que tiene menor probabilidad de estar ocupado por electrones) en el caso general de un complejo plano cuadrado de $\text{Pt}(\text{II})$?

La transferrina sérica (abreviatura: Tf) es una proteína monomérica cuya función principal en el cuerpo humano es el transporte de hierro(III). Cada molécula de transferrina puede unir hasta dos iones hierro(III), con constantes de unión sucesivas K_1 y K_2 en condiciones biológicas, salvo que la temperatura es de 25°C , correspondientes a las reacciones:



En la proteína diférrica, $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$, los dos iones hierro(III) están unidos en dos sitios similares, pero no idénticos, y los dos posibles productos proteicos monoférricos, $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$, pueden designarse como $\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}$ y $\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}$. Su abundancia relativa en el equilibrio viene dada por la constante

$$K = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1} = 5.9.$$

3.5 Calcule los valores de las dos constantes $K'_1 = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ y $K''_1 = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$, respectivamente, correspondientes a la formación de cada forma monoférrica de la transferrina.

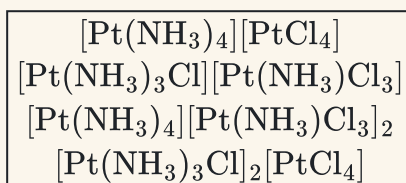
3.6 Calcule los valores de las dos constantes $K'_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1}$ y $K''_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}$ respectivamente, correspondientes a la formación de transferrina diférrica a partir de cada una de las formas monoférricas.

El ion hierro(III) unido en cada sitio de unión está rodeado por seis átomos donadores de diversos ligandos. Así, dos átomos de oxígeno de un anión carbonato se coordinan al metal, y las siguientes cadenas laterales de aminoácidos de la estructura primaria de la proteína también se coordinan al ion hierro(III), cada una con un átomo donador potencial: un residuo de aspartato, uno de histidina y dos de tirosina.

3.7 ¿Cuál es el número total de átomos donadores de oxígeno que rodean a un ion hierro(III) con número de coordinación 6 en la transferrina?

Respuestas

- **3.1:** Ambos complejos son planos cuadrados. En el **cisplatino**, los dos ligandos amino son adyacentes, a 90° ; en el **transplatino**, están en posiciones opuestas, a 180° . Sus SMILES estereoquímicos se indican en la solución.
- **3.2:** Hay **cuatro** compuestos iónicos:



- **3.3:** 8 electrones: el platino(II) es $5d^8$.
- **3.4:** $5d_{x^2-y^2}$.
- **3.5:** $K'_1 = 6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_1 = 4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$.
- **3.6:** $K'_2 = 1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_2 = 2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$.
- **3.7:** 5 átomos donadores de oxígeno.

Solución

3.1 — Los dos isómeros geométricos

Los ligandos son amoníaco, NH_3 , SMILES N , y cloruro, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$. Ambos complejos tienen platino(II) con número de coordinación cuatro y geometría plana cuadrada.

- **cis-Diaminodicloridoplatino(II), cisplatino:**

SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}1+2] (<-\text{[NH}_3]) (<-\text{[Cl-]}) <-\text{[Cl-]}$

Dibuje el platino en el centro de un cuadrado, con los ligandos amoníaco arriba y a la derecha, y los ligandos cloruro abajo y a la izquierda. Los dos ligandos amoníaco son adyacentes; los dos ligandos cloruro también son adyacentes.

- **trans-Diaminodicloridoplatino(II), transplatino:**

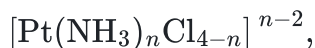
SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}2+2] (<-\text{[NH}_3]) (<-\text{[Cl-]}) <-\text{[Cl-]}$

Dibuje el platino en el centro, con los ligandos amoníaco arriba y abajo, y los ligandos cloruro a la izquierda y a la derecha. Cada par de ligandos idénticos ocupa posiciones opuestas.

Los cuatro enlaces platino-átomo donador se encuentran en un mismo plano. En estos SMILES de coordinación, las flechas indican enlaces dativos del ligando al metal, y los descriptores @SP especifican la estereoquímica plana cuadrada para el orden de los átomos vecinos tal como está escrito.

3.2 — Enumeración de los compuestos iónicos

Un complejo monomérico plano cuadrado tiene cuatro ligandos donadores. Con n ligandos amoníaco neutros y $4 - n$ ligandos cloruro, su composición y su carga son



porque el platino aporta +2 y cada cloruro aporta -1.

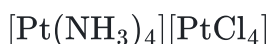
Por tanto, las posibilidades con carga son:

n	Ion complejo	Nombre	SMILES
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Tetraaminoplatino(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	Triaminocloridoplatino(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-]</chem>
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	Aminotricloridoplatinato(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
0	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Tetracloridoplatinato(II)	<chem>[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

El complejo con $n = 2$ es neutro y no puede aportar por sí mismo ninguno de los dos iones requeridos.

Hay dos cationes posibles y dos aniones posibles. Al combinar cada catión con cada anión e imponer la neutralidad eléctrica se obtienen exactamente cuatro sales:

1. Tetracloridoplatinato(II) de tetraaminoplatino(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

2. Aminotricloridoplatinato(II) de triaminocloridoplatino(II)



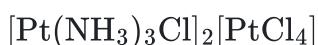
SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

3. Bis(aminotricloridoplatinato(II)) de tetraaminoplatino(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

4. Tetracloridoplatinato(II) de bis(triaminocloridoplatino(II))



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

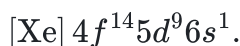
Las dos primeras contienen platino, amoníaco y cloruro en la proporción 2 : 4 : 4; las dos últimas tienen la proporción 3 : 6 : 6. Ambas se reducen a la proporción empírica requerida 1 : 2 : 2.

Esta enumeración es exhaustiva para el conjunto de ligandos indicado: la fórmula empírica aporta exactamente cuatro ligandos monodentados por átomo de platino, por lo que todos deben estar coordinados para mantener complejos monoméricos con número de coordinación cuatro. Todos los centros de platino anteriores son planos cuadrados; los puntos en los SMILES de las sales separan los iones.

3.3 — Número de electrones $5d$

El ion platino(II), Pt^{2+} , tiene el SMILES [Pt+2].

El platino neutro tiene la configuración electrónica en el estado fundamental



Al retirar el electrón $6s$ y un electrón $5d$ se obtiene



Por tanto, el ion tiene **ocho electrones** $5d$.

3.4 — Orbital de mayor energía

Los cuatro ligandos se encuentran a lo largo de los ejes x e y . Los lóbulos de $d_{x^2-y^2}$ apuntan directamente hacia ellos, lo que produce la interacción antienlazante σ ligando-metal más intensa.

La eliminación de los ligandos axiales reduce las interacciones en la dirección z , mientras que el fortalecimiento de los cuatro enlaces en el plano eleva de manera especialmente pronunciada el nivel derivado de $d_{x^2-y^2}$. Por tanto,

$$\text{orbital de mayor energía} = 5d_{x^2-y^2}.$$

En el platino(II) $5d^8$ plano cuadrado, este orbital está normalmente desocupado.

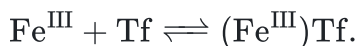
3.5 — Constantes de unión de las dos formas monoférricas

El ion hierro(III) es Fe^{3+} , SMILES $[\text{Fe}+3]$. Conservamos la notación Fe^{III} del problema y su abreviatura para la proteína. Los SMILES completos de la transferrina y de sus complejos de hierro no pueden reconstruirse a partir del texto proporcionado, que no incluye ni una secuencia proteica ni una estructura molecular completa.

Definimos las concentraciones

$$a = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}], \quad b = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}], \quad f = [\text{Fe}^{\text{III}}], \quad t = [\text{Tf}].$$

La primera etapa macroscópica de unión es



La concentración de su producto incluye **ambas** formas monoférricas. En consecuencia,

$$K_1 = \frac{a+b}{ft} = K'_1 + K''_1.$$

La relación de abundancias dada también proporciona

$$K = \frac{b}{a} = \frac{K''_1}{K'_1} = 5.9.$$

Combinando estas relaciones,

$$K'_1 = \frac{K_1}{1+K}, \quad K''_1 = \frac{KK_1}{1+K}.$$

Usando $K_1 = 4.7 \times 10^{20}$,

$$K'_1 = \frac{4.7 \times 10^{20}}{6.9} = 6.8116 \times 10^{19} \simeq \boxed{6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_1 = \frac{5.9(4.7 \times 10^{20})}{6.9} = 4.0188 \times 10^{20} \simeq \boxed{4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}.$$

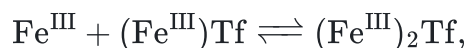
Para las definiciones basadas en concentraciones del enunciado, las concentraciones en mol L^{-1} dan constantes de unión en L mol^{-1} . La relación de abundancias K es adimensional.

3.6 — Constantes de unión para la formación de transferrina diférrica

Sea

$$d = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}].$$

La segunda etapa macroscópica de unión es



por lo que

$$K_2 = \frac{d}{f(a+b)}.$$

Las dos constantes microscópicas se refieren a los reactivos monoférricos individuales:

$$K'_2 = \frac{d}{fa}, \quad K''_2 = \frac{d}{fb}.$$

Puesto que $b/a = K$,

$$K'_2 = K_2 \frac{a+b}{a} = K_2(1+K),$$

y

$$K''_2 = K_2 \frac{a+b}{b} = K_2 \frac{1+K}{K}.$$

Usando $K_2 = 2.4 \times 10^{19}$,

$$K'_2 = (2.4 \times 10^{19})(6.9) = 1.656 \times 10^{20} \simeq \boxed{1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_2 = (2.4 \times 10^{19}) \frac{6.9}{5.9} = 2.8068 \times 10^{19} \simeq \boxed{2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}.$$

Como comprobación de coherencia, cualquiera de las dos vías microscópicas de unión debe dar la misma constante de equilibrio global:

$$\boxed{K'_1 K'_2 = K''_1 K''_2 = K_1 K_2}.$$

Esta deducción no requiere suponer que los dos sitios de unión sean independientes.

3.7 — Recuento de átomos donadores de oxígeno

Las contribuciones de átomos donadores son:

Ligando o residuo	SMILES	Átomos donadores en un centro de hierro
Ion carbonato, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>	Dos átomos de oxígeno
Cadena lateral de aspartato	<chem>*CC(=O)[O-]</chem>	Un oxígeno del carboxilato
Cadena lateral de histidina	<chem>*Cc1cnc[nH]1</chem>	Un nitrógeno del imidazol
Dos cadenas laterales de tirosina, coordinadas como tirosinato	<chem>*Cc1ccc([O-])cc1</chem> para cada una	Un oxígeno de cada residuo

Aquí * indica el punto de unión al resto de la proteína; estos son SMILES de fragmentos de cadenas laterales. El fragmento de histidina muestra un tautómero neutro, cuyo nitrógeno no protonado del anillo aporta el par de electrones no compartido donador.

Por tanto,

$$N_O = \underbrace{2}_{\text{carbonato}} + \underbrace{1}_{\text{aspartato}} + \underbrace{2}_{\text{dos tirosinas}} = \boxed{5}.$$

Junto con el nitrógeno de la histidina, estos suman los seis átomos donadores especificados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Un compuesto de origen natural

Un compuesto de origen natural **A** que contiene únicamente C, H y O presenta la siguiente composición elemental, expresada como porcentaje en masa:

C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%.

4.1 Deduzca la fórmula empírica del compuesto **A**.

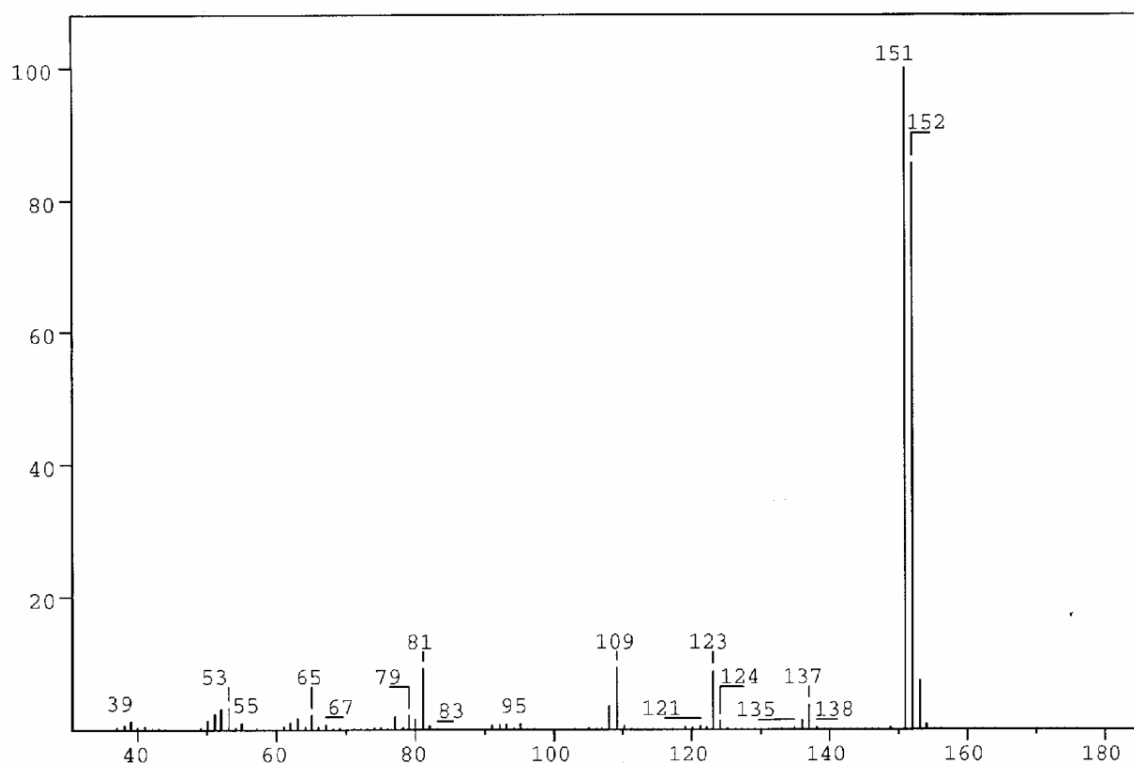


Figura 1

El espectro de masas del compuesto **A** se muestra en la Figura 1.

4.2 ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto **A**?

Se agita una disolución de **A** en éter con una disolución acuosa de NaOH. Tras ello, no queda **A** en la fase etérea. Se agita otra disolución de **A** en éter con una disolución acuosa de NaHCO₃. **A** permanece en la fase etérea.

4.3 ¿A cuál de las siguientes clases de compuestos pertenece **A** según estos experimentos? Marque con una X.

alcohol ☐	fenol ☐	aldehído ☐	cetona ☐
ácido ☐	éster ☐	éter ☐	

El compuesto **A** dio lugar a la formación de un espejo de plata con el reactivo de Tollens (Ag(NH₃)₂⁺).

4-1 ¿La presencia de cuál de los siguientes grupos funcionales en **A** indica este resultado? Marque con una X.

grupo hidroxilo de un alcohol ☐	grupo hidroxilo de un fenol ☐
grupo carbonilo de un aldehído ☐	grupo carbonilo de una cetona ☐
grupo carboxilo ☐	grupo éster ☐
grupo alcoxi de un éter ☐	

Table of Integrals		
FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10

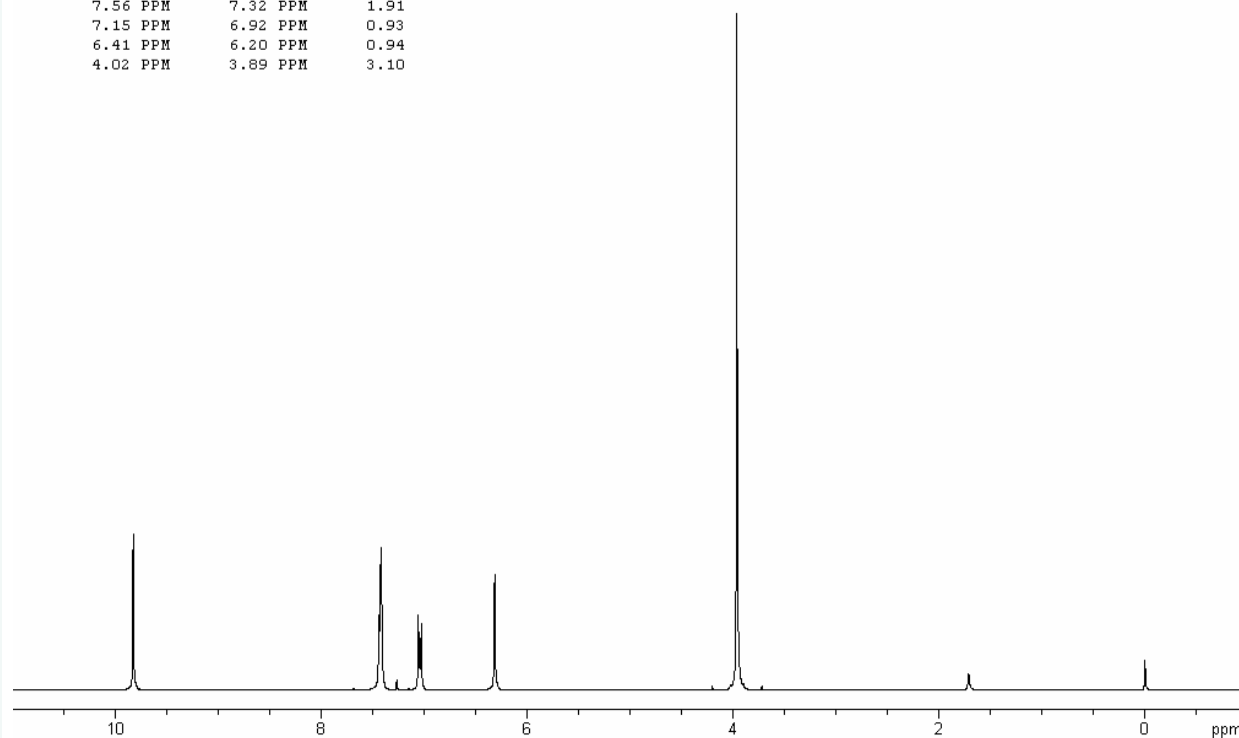


Figura 2a

El espectro de RMN de ¹H del compuesto **A**, registrado a 300 MHz, se muestra en la Figura 2a (disolvente: CDCl₃ (7.27 ppm), referencia: tetrametilsilano). Las señales a 3.9, 6.3 y 9.8 ppm son singletes. La Figura 2b es una ampliación de la región de 6.9 – 7.6 ppm.

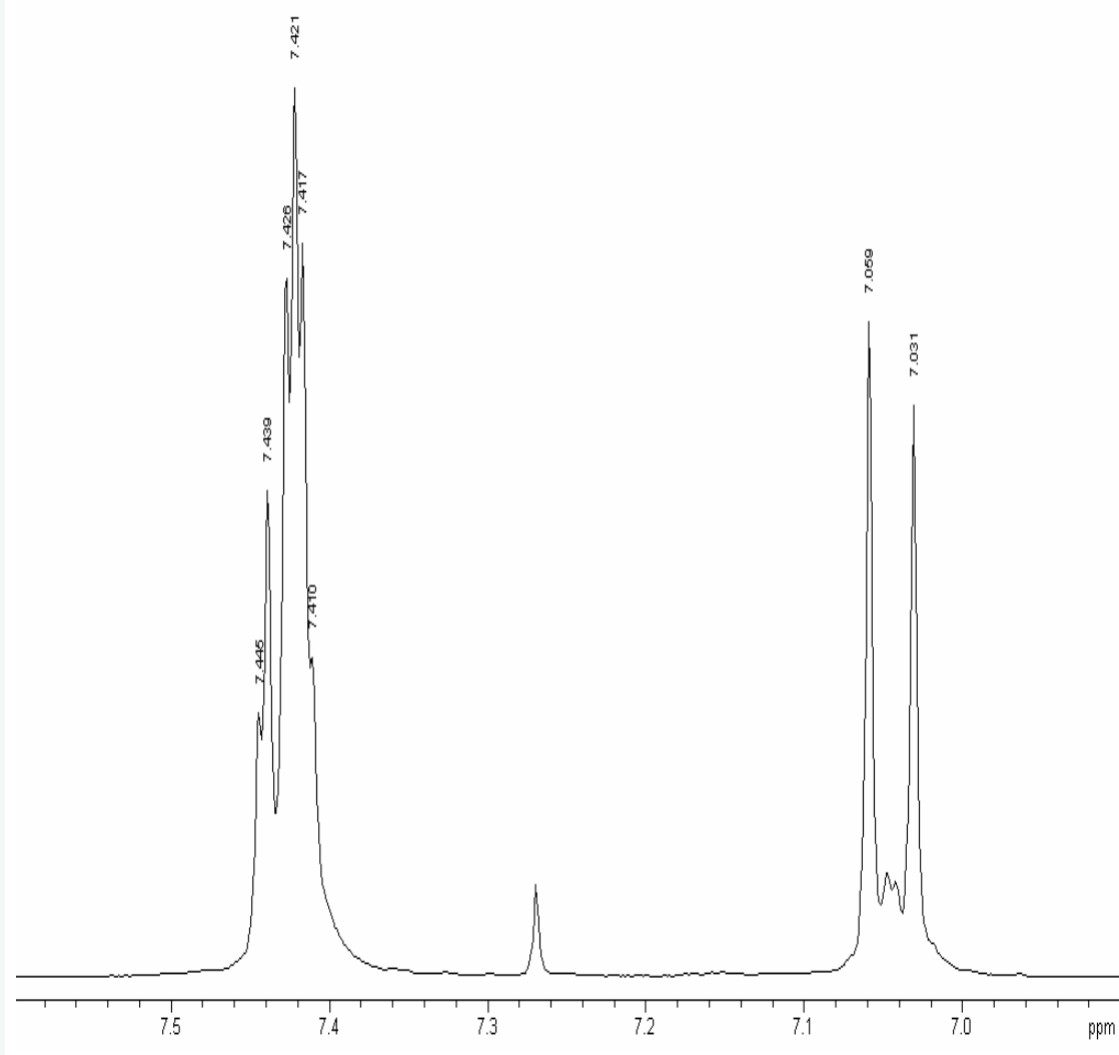


Figura 2b

En la Tabla 1 se recogen algunos valores de desplazamiento químico y de constantes de acoplamiento.

La señal a 6.3 ppm desaparece cuando se añade una gota de D_2O .

4.5 ¿Cuál de las siguientes opciones indica este resultado? Marque con una X.

- Intercambio de hidrógeno unido a carbono ☐
- Intercambio de hidrógeno unido a oxígeno ☐
- Efecto de dilución ☐
- Hidrólisis ☐

La misma señal se deslaza a un valor menor de ppm al diluir con $CDCl_3$.

4.6 ¿Cuál de las siguientes opciones indica este resultado?

Indique las afirmaciones verdaderas (más de una).

- Aumento de los enlaces de hidrógeno ☐
- Disminución de los enlaces de hidrógeno ☐
- Enlaces de hidrógeno intermoleculares ☐

- Enlaces de hidrógeno intramoleculares ☐
- Ausencia de enlaces de hidrógeno ☐

4.7 Dibuje las cuatro fórmulas estructurales posibles del compuesto **A** basándose en la información anterior

4.8 Escriba las fórmulas estructurales de los fragmentos perdidos correspondientes a los picos de 137 y 123 unidades de masa en el espectro de masas.

4.9 Dos de los isómeros tienen un valor de pK_a menor que los demás. Escriba sus fórmulas.

Tabla 1. Desplazamiento químico de ^1H , δ

Hidrógenos unidos a carbono

<i>Metilo</i>	CH_3-C^-	0.9 – 1.6 ppm
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^-$	2.0 – 2.4 ppm
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	3.3 – 3.8 ppm
	CH_3-OCOR	3.7 – 4.0 ppm
<i>Metileno</i>	CH_2-C^-	1.4 – 2.7 ppm
	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}^-$	2.2 – 2.9 ppm
	CH_2-OR	3.4 – 4.1 ppm
	CH_2-OCOR	4.3 – 4.4 ppm
<i>Metino</i>	CH^-	1.5 – 5.0 ppm según los sustituyentes. Generalmente mayor que para metilo y metileno
<i>Alqueno</i>		4.0 – 7.3 ppm según el sustituyente
Aldehído	$\text{R}-\text{CHO}$	9.0 – 10.0 ppm

Tabla 1 (continuación). Desplazamiento químico de ^1H , δ

Hidrógenos unidos a oxígeno

<i>Alcoholes</i>	ROH	0.5 – 5.0 ppm
<i>Fenoles</i>	ArOH	4.0 – 7.0 ppm
<i>Ácidos carboxílicos</i>	RCOOH	10.0 – 13.0 ppm

Algunas constantes de acoplamiento espín-espín

<i>Alcanos</i> (rotación libre)	$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ vecinal	6 – 8 Hz
<i>Alquenos</i>	trans	11 – 18 Hz
	cis	6 – 12 Hz
	geminal	0 – 3 Hz
<i>Compuestos aromáticos</i>	orto	6 – 10 Hz
	meta	1 – 4 Hz
	para	0 – 2 Hz

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** Fórmula empírica: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.
- **4.2:** Fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, a partir del pico del ion molecular a $m/z = 152$.
- **4.3:** Marque **fenol**.
- **4-1 (cuarta subpregunta):** Marque **grupo carbonilo de un aldehído**.
- **4.5:** Marque **Intercambio de hidrógeno unido a oxígeno**.
- **4.6:** Marque **Disminución de los enlaces de hidrógeno** y **Enlaces de hidrógeno intermoleculares**.
- **4.7:** Las cuatro estructuras candidatas son: 1. **4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina):** O=Cc1cc(OC)c(O)cc1 2. **3-Hidroxi-4-metoxibenzaldehído (isovainillina):** O=Cc1cc(O)c(OC)cc1 3. **4-Hidroxi-2-metoxibenzaldehído:** O=Cc1c(OC)cc(O)cc1 4. **5-Hidroxi-2-metoxibenzaldehído:** O=Cc1c(OC)ccc(O)c1
- **4.8:** A $m/z = 137$, pérdida de un **radical metilo**, $\text{CH}_3^\bullet$, $[\text{CH}_3]$; a $m/z = 123$, pérdida de un **radical formilo**, $\text{HCO}^\bullet$, $[\text{CH}] = \text{O}$.
- **4.9:** Los dos isómeros de menor pK_a son el **4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina)**, O=Cc1cc(OC)c(O)cc1, y el **4-hidroxi-2-metoxibenzaldehído**, O=Cc1c(OC)cc(O)cc1.

Solución

4.1 — Fórmula empírica

Tomemos una muestra de 100.0 g. Utilizando las masas molares atómicas 12.01, 1.008 y 16.00 g mol^{-1} ,

$$\begin{aligned}n_{\text{C}} &= \frac{63.2}{12.01} = 5.262 \text{ mol}, \\n_{\text{H}} &= \frac{5.3}{1.008} = 5.258 \text{ mol}, \\n_{\text{O}} &= \frac{31.5}{16.00} = 1.969 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Al dividir por la cantidad de sustancia de oxígeno se obtiene

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 2.673 : 2.671 : 1.$$

Al multiplicar por tres se obtiene aproximadamente 8 : 8 : 3. Por tanto,

$$\text{Fórmula empírica} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3.$$

La masa molar correspondiente a su fórmula empírica es

$$M_{\text{emp}} = 8(12.01) + 8(1.008) + 3(16.00) = 152.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.2 — Fórmula molecular

El pico del ion molecular aparece a $m/z = 152$. Para un ion molecular con una sola carga, esto corresponde a una masa molecular de aproximadamente 152 u y, por tanto, a una masa molar de aproximadamente 152 g mol^{-1} .

Así,

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} \approx \frac{152}{152.14} \approx 1,$$

por lo que las fórmulas molecular y empírica coinciden:



La fórmula por sí sola no especifica la conectividad; las posibles estructuras moleculares se establecen en 4.7.

4.3 — Interpretación de los experimentos de extracción

El hidróxido desprotona el grupo fenólico y produce un fenóxido iónico que pasa a la fase acuosa:



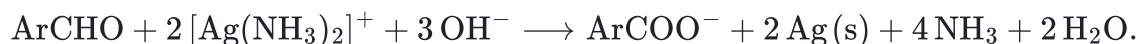
Aquí, Ar representa el resto aromático sustituido. En notación SMILES genérica, donde * representa dicho resto, el fenol es *O y su fenóxido es *[O-]. El hidróxido es [OH-] y el agua es O.

El bicarbonato, O=C([O-])O, es una base demasiado débil para producir una extracción considerable en las condiciones indicadas. Esto distingue el comportamiento observado del que se esperaría de un ácido carboxílico común, que reaccionaría con el bicarbonato acuoso.

Por tanto, se debe marcar **fenol**. Estos experimentos de extracción establecen la presencia del grupo fenólico; los demás grupos funcionales requieren los indicios posteriores.

4-1 — Interpretación del ensayo de Tollens

El espejo de plata indica la reducción de la plata(I) a plata metálica, mientras que el aldehído se oxida a un carboxilato:



Esta ecuación está ajustada tanto en átomos como en carga. El carbono del aldehído experimenta una oxidación de dos electrones y reduce dos iones plata(I).

Las estructuras genéricas del aldehído y del carboxilato son *C=O y *C(=O)[O-], respectivamente. El ion diaminoplatá(I) tiene la representación SMILES con enlaces dativos [NH3]->[Ag+]<-[NH3] y una coordinación nitrógeno-plata-nitrógeno aproximadamente lineal. El amoníaco es N.

Por tanto, se debe marcar **grupo carbonilo de un aldehído**. El singlete de un protón a 9.8 ppm respalda de forma independiente esta asignación.

4.5 — Desaparición de la señal a 6.3 ppm

El hidrógeno fenólico se intercambia con deuterio:



El agua pesada es [2H]O[2H], el fenol genérico deuterado en el oxígeno es *O[2H] y el agua monodeuterada es [2H]O.

El deuterio unido al oxígeno resultante no produce la señal original en un espectro de RMN de ^1H . Por tanto, se debe marcar **Intercambio de hidrógeno unido a oxígeno**.

4.6 — Efecto de la dilución

La formación de enlaces de hidrógeno desapantalla el protón fenólico, desplazando su resonancia hacia un desplazamiento químico mayor. La dilución reduce la asociación entre moléculas distintas. La consiguiente disminución de los enlaces de hidrógeno aumenta el apantallamiento y desplaza la señal a un valor menor de ppm.

Por tanto, se debe marcar:

- **Disminución de los enlaces de hidrógeno**
- **Enlaces de hidrógeno intermoleculares**

Un enlace de hidrógeno puramente intramolecular sería, por lo general, mucho menos sensible a la concentración.

4.7 — Cuatro estructuras posibles

El grado de insaturación es

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

Un anillo de benceno aporta cuatro grados de insaturación, y el carbonilo de un aldehído aporta el quinto.

Las integrales de RMN permiten realizar las siguientes asignaciones:

Señal o región de integración	Integral	Asignación
9.8 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Hidrógeno aldehídico
7.56–7.32 ppm	$1.91 \approx 2 \text{ H}$	Dos hidrógenos aromáticos
7.15–6.92 ppm	$0.93 \approx 1 \text{ H}$	Un hidrógeno aromático
6.3 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Hidrógeno fenólico
3.9 ppm	$3.10 \approx 3 \text{ H}$	Hidrógenos del grupo metoxi

El fenol y el aldehído dan cuenta de dos átomos de oxígeno. El oxígeno restante pertenece a un grupo metoxi, $-\text{OCH}_3$, con SMILES genérico $*\text{OC}$, que explica el singlete de tres protones a 3.9 ppm.

Así, **A** es un benceno que lleva un sustituyente hidroxilo, uno metoxi y uno formilo:



El desdoblamiento de las señales aromáticas restringe sus posiciones relativas. Para el doblete bien resuelto próximo a 7.04 ppm,

$$J = (7.059 - 7.031) \text{ ppm} \times 300 \text{ Hz ppm}^{-1} = 8.4 \text{ Hz}.$$

Según la Tabla 1, este es un acoplamiento **orto**. Las resonancias solapadas próximas a 7.42 ppm también muestran desdoblamientos menores compatibles con un acoplamiento **meta**.

El patrón corresponde a tres hidrógenos aromáticos con una relación orto, una relación meta y una relación para: un **benceno trisustituido de tipo 1,2,4**. En comparación, tres hidrógenos aromáticos consecutivos tendrían dos acoplamientos orto, mientras que los hidrógenos de un anillo 1,3,5-trisustituido solo tendrían relaciones meta.

La restricción adicional que se pretende deducir de las observaciones sobre los enlaces de hidrógeno es que los grupos hidroxilo y formilo **no están en orto**. Una disposición orto favorecería una disposición intramolecular de seis miembros unida por un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno fenólico y el oxígeno del aldehído.

La aplicación de estas restricciones da lugar a cuatro candidatos. Para dibujarlos, coloque el grupo formilo en el carbono 1 de un anillo de benceno y añada los demás sustituyentes en las posiciones indicadas a continuación. Cada carbono restante del anillo lleva un hidrógeno.

Candidato	Posición del hidroxilo	Posición del metoxi	Nombre y SMILES
I	4	3	4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina) — <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
II	3	4	3-Hidroxi-4-metoxibenzaldehído (isovainillina) — <chem>O=Cc1cc(O)c(OC)cc1</chem>
III	4	2	4-Hidroxi-2-metoxibenzaldehído — <chem>O=Cc1c(OC)cc(O)cc1</chem>
IV	5	2	5-Hidroxi-2-metoxibenzaldehído — <chem>O=Cc1c(OC)ccc(O)c1</chem>

Estas estructuras no requieren ninguna especificación estereoquímica.

4.8 — Fragmentos perdidos en el espectro de masas

Calculamos cada pérdida respecto al ion molecular a $m/z = 152$:

Pico del producto	Masa nominal perdida	Fragmento perdido y estructura
$m/z = 137$	$152 - 137 = 15$ u	Radical metilo , $\text{CH}_3^\bullet$, <chem>[CH3]</chem>
$m/z = 123$	$152 - 123 = 29$ u	Radical formilo , $\text{HCO}^\bullet$, <chem>[CH]=O</chem>

La pérdida del metilo corresponde a la ruptura del enlace oxígeno–metilo del grupo metoxi. La pérdida del formilo corresponde a la eliminación del sustituyente aldehído del anillo aromático; su electrón desapareado se encuentra en el carbono.

Estas son las pérdidas netas asignadas a partir del ion molecular; las diferencias de masa por sí solas no establecen una secuencia de fragmentación única.

4.9 — Isómeros con menor pK_a

Los isómeros de menor pK_a tienen el grupo aldehído **en para respecto al grupo hidroxilo fenólico**:

- **I: 4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina)** — O=Cc1cc(OC)c(O)cc1
- **III: 4-Hidroxi-2-metoxibenzaldehído** — O=Cc1c(OC)cc(O)cc1

Sus bases conjugadas son:

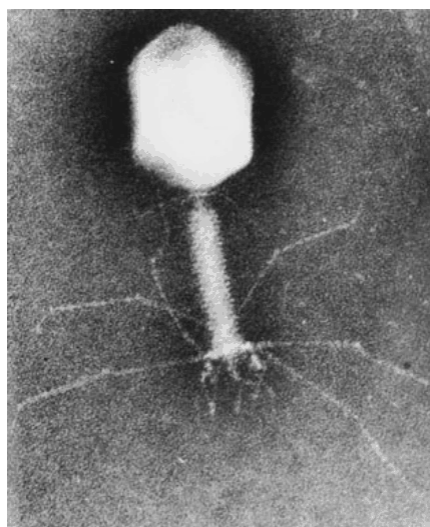
- **4-Formil-2-metoxifenolato** — O=Cc1cc(OC)c([O-])cc1
- **4-Formil-3-metoxifenolato** — O=Cc1c(OC)cc([O-])cc1

En estos iones fenóxido, la resonancia puede distribuir la carga negativa a través del anillo hasta la posición para y, desde allí, hasta el oxígeno del aldehído. Esta estabilización adicional favorece la desprotonación y disminuye el pK_a .

En los candidatos II y IV, el aldehído está en meta respecto al grupo fenólico, por lo que no es posible esta estabilización directa por resonancia de la base conjugada.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Proteína y ADN



El ADN está compuesto por 2'-desoxinucleótidos que contienen las bases adenina (A), guanina (G), citosina (C) y timina (T). La masa molar de los 2'-desoxinucleótidos-5'-trifosfato se indica en la tabla 2:

Tabla 2

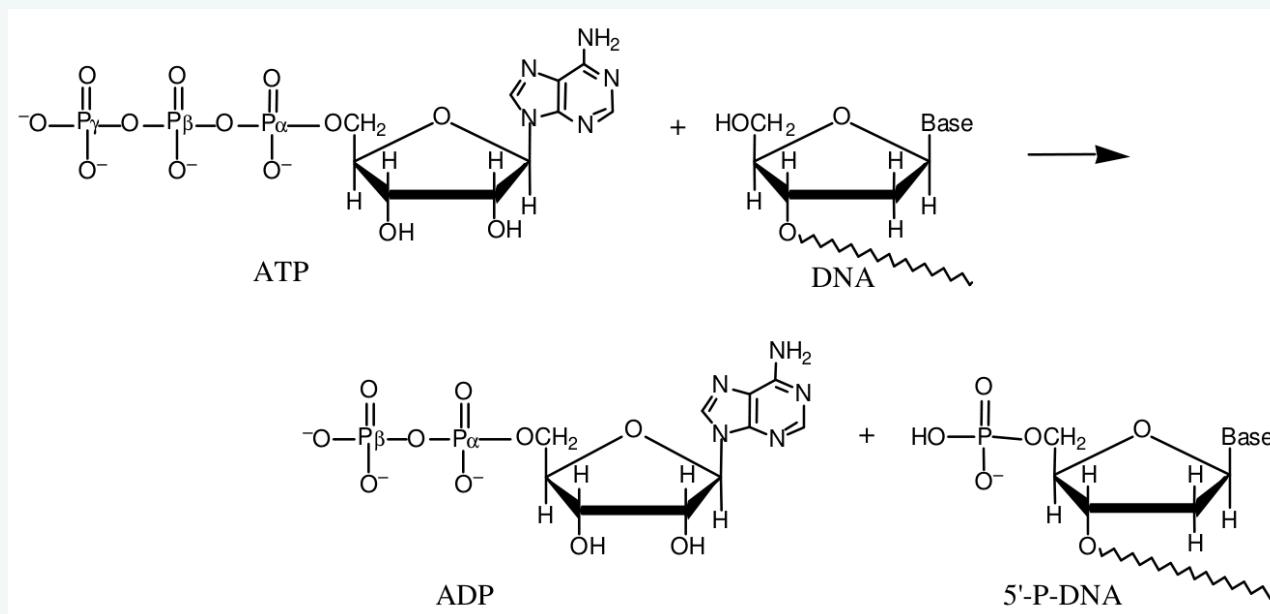
dNTP	Masa molar /g mol ⁻¹
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

5.1 Calcule la masa molar de un fragmento de ADN de doble cadena formado por 1000 pares de bases con una distribución uniforme de las cuatro bases.

Este fragmento de ADN puede aislarse y clonarse mediante el método de PCR (reacción en cadena de la polimerasa), en el que una enzima ADN polimerasa termoestable multiplica el número de moléculas de un fragmento específico de ADN en un proceso cíclico. En condiciones óptimas, el número de copias de ADN de doble cadena se duplica en cada ciclo. Utilizando el método de PCR, usted realiza 30 ciclos a partir de una única molécula de ADN de doble cadena.

5.2 Calcule la masa aproximada de ADN que obtiene en este experimento.

La enzima polinucleótido quinasa (PNK) del bacteriófago T4 cataliza la transferencia del fosfato terminal del ATP (γ -ortofosfato) a los grupos hidroxilo de los extremos 5' de ribonucleótidos y desoxirribonucleótidos:



La PNK se utiliza habitualmente para marcar el ADN en el extremo 5' con el isótopo radiactivo del fósforo ^{32}P , utilizando ATP en el que el γ -P (el más externo de los átomos de fósforo) se sustituye por ^{32}P . Se puede medir la cantidad de ^{32}P y, por tanto, la cantidad de ADN marcado.

Una disolución de 10 μL que contiene ADN de doble cadena se marca al 100 % con $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ mediante PNK. Hace 37 días, la actividad específica del $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ era de 10 Ci/mmol o $370 \cdot 10^9$ Bq/mmol. El ^{32}P tiene un período de semidesintegración de 14.2 días, y durante la desintegración se emite una partícula β . Ahora, el ADN marcado emite 40000 partículas β/s .

5-3 Calcule la concentración de la disolución de ADN.

En un experimento en el que se incubaba PNK con $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ y ADN de cadena sencilla, se puede seguir la reacción aislando el ADN marcado y midiendo la emisión de partículas β . Mediante este tipo de mediciones en una mezcla experimental de 1 cm^3 , se calculó una velocidad de marcaje de 9 nmol de ADN/min. La PNK tiene una constante de velocidad catalítica (número de recambio) de 0.05 s^{-1} y una masa molar de 34620 g mol^{-1} .

5.4 Calcule la concentración (en mg/cm^3) de PNK en la mezcla experimental.

Los aminoácidos aromáticos triptófano, tirosina y fenilalanina absorben luz UV de longitudes de onda comprendidas entre 240 nm y 300 nm. En una proteína que contiene varios aminoácidos aromáticos, la suma de las absortividades molares de cada aminoácido, $\sum \epsilon_{\text{aminoácido}}$, es aproximadamente igual a la absortividad molar, $\epsilon_{\text{proteína}}$, de la proteína. La absortividad molar, $\epsilon_{\text{aminoácido}}$, a 280 nm de la tirosina, el triptófano y la fenilalanina es de $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. La absorbancia de una disolución de PNK de 10 μM es de 0.644 a 280 nm y con un paso óptico de 1.00 cm. La secuencia de aminoácidos de la PNK contiene 14 tirosinas y 9 fenilalaninas.

($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)

5.5 Calcule el número de residuos de triptófano en una molécula de PNK.

Respuestas

- **5.1:** $M_{\text{DNA}} \approx 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.2:** $m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}$.
- **5.3:** $c_{\text{DNA}} \approx 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}$, contando cada extremo 5' marcado como una molécula de ADN (cantidad de ADN marcado = cantidad de 32P, como indica el enunciado).
- **5.4:** $c_m(\text{PNK}) \approx 0.104 \text{ mg cm}^{-3}$, o aproximadamente 0.10 mg cm^{-3} .
- **5.5:** 8 residuos de triptófano por molécula de PNK.

Solución

5.1 — Masa molar del fragmento de ADN

Hay dos nucleótidos por par de bases, por lo que el fragmento contiene

$$N_{\text{nt}} = 2(1000) = 2000$$

residuos de nucleótidos. Una distribución uniforme significa que hay 500 residuos de cada base.

Durante la incorporación al ADN, los dos grupos fosfato terminales de un nucleótido trifosfato se liberan como pirofosfato. Utilizando la convención de masas iónicas de la tabla, el grupo pirofosfato eliminado es $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, con

$$M_{\text{PP}_i} = 2(31) + 7(16) = 174 \text{ g mol}^{-1}.$$

El ion pirofosfato tiene el SMILES [O-]P(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-].

Por tanto, la masa molar media de un residuo de nucleótido incorporado es

$$\overline{M}_{\text{residue}} = \frac{487 + 503 + 464 + 478}{4} - 174 = 309 \text{ g mol}^{-1}.$$

Despreciando la pequeña contribución de los grupos terminales,

$$M_{\text{DNA}} \approx 2000(309) = 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.2 — Masa después de 30 ciclos de PCR

Cada ciclo duplica el número de moléculas de ADN de doble cadena. Partiendo de una molécula,

$$N = 2^{30} = 1\,073\,741\,824.$$

Utilizando $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$n_{\text{DNA}} = \frac{2^{30}}{N_A} = 1.783 \times 10^{-15} \text{ mol}.$$

Así,

$$m_{\text{DNA}} = n_{\text{DNA}} M_{\text{DNA}} = (1.783 \times 10^{-15})(6.18 \times 10^5) \text{ g},$$

$$m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}.$$

5.3 — Concentración de ADN a partir del marcaje radiactivo

La actividad específica disminuye según

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Después de 37 días,

$$a(37) = (370 \times 10^9) 2^{-37/14.2} = 6.079 \times 10^{10} \text{ Bq mmol}^{-1}.$$

Cada partícula β emitida corresponde a una desintegración, por lo que la actividad medida es

$$A = 40000 \text{ Bq}.$$

Como la cantidad de ADN marcado es igual a la cantidad de ^{32}P (cada extremo 5' marcado cuenta como una molécula de ADN),

$$n_{\text{DNA}} = \frac{A}{a(37)} = \frac{40000}{6.079 \times 10^{10}} = 6.580 \times 10^{-7} \text{ mmol} = 6.580 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

El volumen de la muestra es

$$V = 10 \mu\text{L} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ dm}^3.$$

En consecuencia,

$$c_{\text{DNA}} = \frac{6.580 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}.$$

No se aplica ningún factor de dos, porque cada extremo 5' marcado cuenta como una molécula de ADN.

5.4 — Concentración másica de PNK

La velocidad de marcaje observada es

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = \frac{9 \text{ nmol}}{60 \text{ s}} = 0.15 \text{ nmol s}^{-1}.$$

Utilizando el número de recambio indicado como velocidad de reacción por molécula de enzima,

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = k_{\text{cat}} n_{\text{PNK}}.$$

Por tanto,

$$n_{\text{PNK}} = \frac{0.15 \text{ nmol s}^{-1}}{0.05 \text{ s}^{-1}} = 3.0 \text{ nmol}.$$

La masa de enzima correspondiente es

$$m_{\text{PNK}} = (3.0 \times 10^{-9} \text{ mol})(34620 \text{ g mol}^{-1}) = 1.0386 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.10386 \text{ mg}.$$

Como el volumen experimental es de 1 cm^3 ,

$$c_m(\text{PNK}) = 0.10386 \text{ mg cm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mg cm}^{-3}.$$

5.5 — Número de residuos de triptófano

La ley de Beer–Lambert da

$$A = \varepsilon_{\text{PNK}} c l.$$

Por consiguiente,

$$\varepsilon_{\text{PNK}} = \frac{0.644}{(10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ cm})} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Sea x el número de residuos de triptófano. Sumando las contribuciones de los tres aminoácidos aromáticos,

$$64400 = 14(1400) + x(5600) + 9(5).$$

Así,

$$x = \frac{64400 - 19600 - 45}{5600} = 7.99196.$$

El número de residuos debe ser entero, y la relación de absorptividades es aproximada:

$$\boxed{x = 8}.$$

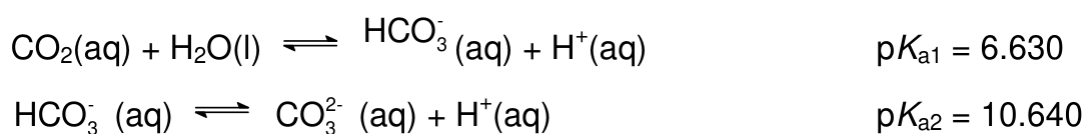
El residuo es L-triptófano; su SMILES como aminoácido libre neutro es N[C@@H](Cc1c[nH]c2ccccc12)C(=O)O. En la PNK, sus grupos amino y carboxilo forman parte del esqueleto peptídico.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Agua dura

En Dinamarca, el subsuelo está formado principalmente por piedra caliza. En contacto con el agua subterránea que contiene dióxido de carbono, parte del carbonato de calcio se disuelve en forma de hidrogenocarbonato de calcio. Como resultado, esta agua subterránea es dura y, cuando se utiliza como agua del grifo, su elevado contenido de hidrogenocarbonato de calcio ocasiona problemas debido a la precipitación de carbonato de calcio, por ejemplo, en cocinas y baños.

El dióxido de carbono, CO_2 , es un ácido diprótico en disolución acuosa. Los valores de pK_a a 0°C son:



El cambio de volumen del líquido asociado a la disolución de CO_2 puede despreciarse en todos los problemas siguientes. Se debe considerar que la temperatura es de 0°C .

6.1 La concentración total de dióxido de carbono en agua saturada con dióxido de carbono a una presión parcial de dióxido de carbono de 1.00 bar es de $0.0752 \text{ mol dm}^{-3}$. Calcule el volumen de dióxido de carbono gaseoso que puede disolverse en un litro de agua en estas condiciones.

La constante de los gases

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

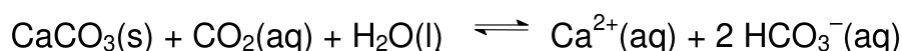
6.2 Calcule la concentración de equilibrio de iones hidrógeno y la concentración de equilibrio de CO_2 en agua saturada con dióxido de carbono a una presión parcial de dióxido de carbono de 1.00 bar.

6.3 Calcule la concentración de equilibrio de iones hidrógeno en una disolución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio 0.0100 M saturada con dióxido de carbono a una presión parcial de dióxido de carbono de 1.00 bar.

6.4 Calcule la concentración de equilibrio de iones hidrógeno en una disolución acuosa de carbonato de sodio 0.0100 M saturada con dióxido de carbono a una presión parcial de dióxido de carbono de 1.00 bar. Ignore los efectos de la disociación del agua.

6.5 La solubilidad del carbonato de calcio en agua a 0 °C es de 0.0012 g por cada 100 cm³ de agua. Calcule la concentración de iones calcio en una disolución saturada de carbonato de calcio en agua.

El agua subterránea dura de Dinamarca se forma por el contacto del agua con la piedra caliza del subsuelo, que reacciona con el dióxido de carbono disuelto en el agua subterránea según la ecuación de equilibrio:



La constante de equilibrio, K , de esta reacción es $10^{-4.25}$ a 0 °C.

6.6 Calcule la concentración de iones calcio en agua en equilibrio con carbonato de calcio en una atmósfera con una presión parcial de dióxido de carbono de 1.00 bar.

6.7 Una disolución de hidróxido de calcio 0.0150 M se satura con dióxido de carbono gaseoso a una presión parcial de 1.00 bar. Calcule la concentración de iones calcio en la disolución considerando la ecuación de equilibrio indicada anteriormente en relación con el problema 6.6.

6.8 La disolución de hidróxido de calcio mencionada en el problema 6.7 se diluye con agua hasta duplicar su volumen antes de saturarla con dióxido de carbono gaseoso a una presión parcial de 1.00 bar. Calcule la concentración de iones calcio en la disolución resultante saturada con CO₂.

6.9 Calcule la constante del producto de solubilidad del carbonato de calcio a partir de los datos anteriores.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Aquí, M = mol dm⁻³.

- **6.1:** $V = 1.71$ L de dióxido de carbono gaseoso a 0 °C y 1.00 bar.
- **6.2:** $[\text{H}^{+}] = 1.33 \times 10^{-4}$ M; $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751$ M.
- **6.3:** $[\text{H}^{+}] = 1.76 \times 10^{-6}$ M.
- **6.4:** $[\text{H}^{+}] = 8.80 \times 10^{-7}$ M.
- **6.5:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4}$ M.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2}$ M.
- **6.7:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2}$ M; precipita parte del carbonato de calcio.
- **6.8:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3}$ M; todo el calcio permanece disuelto en el equilibrio final.
- **6.9:** $K_{\text{sp}} = 10^{-8.26} \approx 5.5 \times 10^{-9}$, utilizando el estado estándar de 1 M.

Solución

Las especies y sus SMILES se enumeran a continuación. Los SMILES de las sales, cuyos componentes están separados por puntos, describen la composición iónica; no codifican las redes cristalinas ni la solvatación acuosa.

Especie	SMILES
Dióxido de carbono, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Agua, H_2O	<chem>O</chem>
Ion hidrógeno, H^+	<chem>[H+]</chem>
Ion hidrogenocarbonato, HCO_3^-	<chem>O=C([O-])O</chem>
Ion carbonato, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
Ion hidróxido, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Ion sodio, Na^+	<chem>[Na+]</chem>
Ion calcio, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3	<chem>[Na+].O=C([O-])O</chem>
Carbonato de sodio, Na_2CO_3	<chem>[Na+].[Na+].O=C([O-])[O-]</chem>
Carbonato de calcio, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>
Hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	<chem>[Ca+2].[OH-].[OH-]</chem>
Hidrogenocarbonato de calcio, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	<chem>[Ca+2].O=C([O-])O.O=C([O-])O</chem>

Utilizamos la aproximación de las actividades por las concentraciones para las especies disueltas y actividades unitarias para el agua líquida pura y el carbonato de calcio sólido. Los factores de concentración del estado estándar se omiten en las expresiones de equilibrio.

6.1

La cantidad de dióxido de carbono absorbida por un litro de agua es

$$n = (0.0752 \text{ mol L}^{-1})(1.00 \text{ L}) = 0.0752 \text{ mol.}$$

Utilizando la ecuación de los gases ideales a $T = 273.15 \text{ K}$,

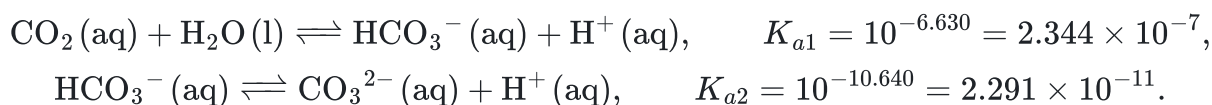
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.0752)(0.08314)(273.15)}{1.00} \text{ L} = 1.70777 \text{ L.}$$

Por tanto,

$$\boxed{V = 1.71 \text{ L.}}$$

6.2

Los dos equilibrios ácidos son



Definimos

$$h = [\text{H}^+], \quad c = [\text{CO}_2(\text{aq})], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad d = [\text{CO}_3^{2-}].$$

Entonces

$$K_{a1} = \frac{hb}{c}, \quad K_{a2} = \frac{hd}{b}.$$

La concentración total de carbono disuelto es

$$C_T = c + b + d = 0.0752 \text{ M}.$$

La ionización del agua y la segunda disociación son despreciables en esta disolución ácida. En consecuencia, el balance de cargas da $b \simeq h$, mientras que el balance de carbono da $c \simeq C_T - h$. Por tanto,

$$K_{a1} = \frac{h^2}{C_T - h},$$

y

$$h = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_T}}{2} = 1.32656 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

De ahí que

$$c = 0.0752 - 0.000132656 = 0.0750673 \text{ M}.$$

La fracción de carbonato despreciada es, en efecto, muy pequeña:

$$\frac{d}{b} = \frac{K_{a2}}{h} = 1.73 \times 10^{-7}.$$

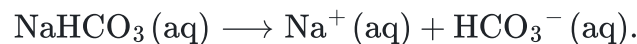
Por tanto,

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}}, \quad \boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}}.$$

A temperatura y presión parcial de dióxido de carbono fijas, la ley de Henry determina la concentración de $\text{CO}_2(\text{aq})$ molecular. Por ello, utilizamos $c = 0.0750673 \text{ M}$ en las disoluciones de los apartados siguientes saturadas con dióxido de carbono a 1.00 bar. Sus concentraciones **totales** de carbono disuelto pueden ser diferentes.

6.3

El hidrogenocarbonato de sodio se disocia:



Por tanto, $[\text{Na}^+] = 0.0100 \text{ M}$. Despreciando la ionización del agua, el balance de cargas es

$$0.0100 + h = b + 2d.$$

Como h y d son pequeños en comparación con 0.0100 M ,

$$b \simeq 0.0100 \text{ M}.$$

El primer equilibrio ácido da

$$h = \frac{K_{a1}c}{b} \simeq \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0100}.$$

Por tanto,

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

Esto da $d = K_{a2}b/h \simeq 1.30 \times 10^{-7} \text{ M}$, lo que confirma que ambos términos de corrección del balance de cargas son pequeños.

6.4

El carbonato de sodio aporta dos iones sodio por unidad fórmula:



El carbonato reacciona con el dióxido de carbono disuelto:



La constante de equilibrio de esta transformación es

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{4.010},$$

por lo que el hidrogenocarbonato predomina en las condiciones especificadas.

Aquí, $[\text{Na}^+] = 0.0200 \text{ M}$. Ignorando la disociación del agua, como se indica,

$$0.0200 + h = b + 2d,$$

lo que da $b \simeq 0.0200 \text{ M}$.

Por tanto,

$$h \simeq \frac{K_{a1}c}{0.0200} = \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0200},$$

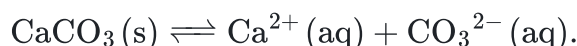
y

$$\boxed{[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

La concentración de carbonato resultante es de aproximadamente $5.21 \times 10^{-7} \text{ M}$, suficientemente pequeña para validar la aproximación.

6.5

El carbonato de calcio se disuelve según



Cada mol disuelto aporta un mol de iones calcio. Utilizando $M(\text{CaCO}_3) \simeq 100.1 \text{ g mol}^{-1}$ y $100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ dm}^3$,

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.0012 \text{ g}}{(100.1 \text{ g mol}^{-1})(0.100 \text{ dm}^3)}.$$

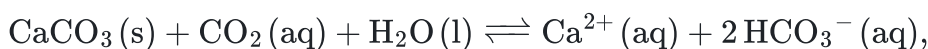
Por tanto,

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

La redistribución ácido-base del carbonato disuelto no modifica este balance de calcio.

6.6

El equilibrio dado es



con

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]b^2}{c} = 10^{-4.25}.$$

Sea $s = [\text{Ca}^{2+}]$. El balance de cargas da

$$2s + h = b + 2d.$$

El hidrogenocarbonato es el anión predominante, por lo que $b \simeq 2s$. En consecuencia,

$$K \simeq \frac{s(2s)^2}{c} = \frac{4s^3}{c},$$

y

$$s = \left(\frac{Kc}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-4.25}(0.0750673)}{4} \right)^{1/3} = 0.0101812 \text{ M}.$$

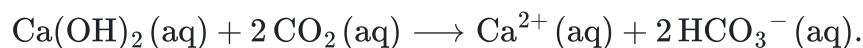
Por tanto,

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}}.$$

La concentración de iones hidrógeno correspondiente es de aproximadamente $8.64 \times 10^{-7} \text{ M}$, y el carbonato también es despreciable en comparación con $b \simeq 0.0204 \text{ M}$.

6.7

El dióxido de carbono absorbido neutraliza el hidróxido, dando lugar a la transformación global



Si todo el calcio inicial permaneciera disuelto, entonces, aproximadamente,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0150 \text{ M}, \quad b = 0.0300 \text{ M}.$$

El cociente de reacción para el equilibrio de 6.6 sería

$$Q = \frac{(0.0150)(0.0300)^2}{0.0750673} = 1.80 \times 10^{-4}.$$

Como

$$Q > K = 5.62 \times 10^{-5},$$

el equilibrio se desplaza hacia el carbonato de calcio sólido. Parte del calcio precipita y la disolución restante alcanza la concentración de saturación calculada en 6.6:

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}}.$$

Precipitan aproximadamente $0.0150 - 0.01018 = 0.0048 \text{ mol}$ de carbonato de calcio por litro, lo que confirma que queda una fase sólida.

6.8

La dilución hasta duplicar el volumen reduce la concentración total de calcio a

$$C_{\text{Ca,tot}} = \frac{0.0150}{2} = 0.00750 \text{ M}.$$

Si todo este calcio está disuelto, $b \simeq 0.0150 \text{ M}$, y

$$Q = \frac{(0.00750)(0.0150)^2}{0.0750673} = 2.25 \times 10^{-5} < K.$$

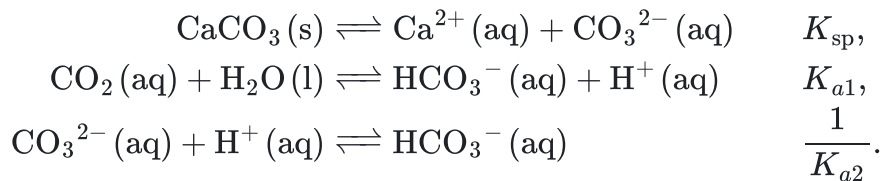
Por tanto, la disolución final está insaturada con respecto al carbonato de calcio. Cualquier carbonato de calcio formado durante la adición del gas puede disolverse por completo antes de que se alcance el equilibrio final.

Todo el calcio disponible permanece en disolución:

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

6.9

Combinamos los siguientes equilibrios:



Su suma es la reacción indicada antes de 6.6. Por tanto,

$$K = K_{\text{sp}} \frac{K_{a1}}{K_{a2}},$$

de modo que

$$K_{\text{sp}} = K \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4.25} \frac{10^{-10.640}}{10^{-6.630}} = 10^{-8.260}.$$

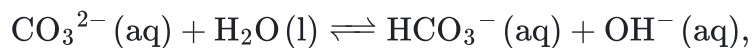
Por tanto,

$$\boxed{K_{\text{sp}} \approx 5.5 \times 10^{-9}}.$$

Con la aproximación de las actividades por las concentraciones, el producto de saturación correspondiente es

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

La hidrólisis del carbonato,



hace que la concentración de carbonato libre sea menor que la solubilidad molar total de 6.5. En consecuencia, no basta con elevar al cuadrado dicha solubilidad para obtener K_{sp} .

La solución se comprobó con la solución oficial.