

IChO 2002

Problemas teóricos y soluciones · Groninga, Países Bajos · 10 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2002/

Problema 1: El oxígeno en su vida

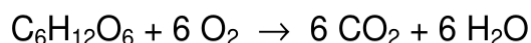
Tema 1 - Química de la vida

La vida funciona gracias a la química. La comprensión y el seguimiento de los procesos vitales reciben mucha atención en química.

PROBLEMA 1

EL OXÍGENO EN SU VIDA

El oxígeno es de vital importancia para todos nosotros. El oxígeno entra en el organismo a través de los pulmones y la sangre lo transporta a los tejidos de nuestro cuerpo. Allí puede proporcionar energía mediante la oxidación de los azúcares:

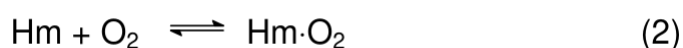


Esta reacción libera 400 kJ de energía por mol de oxígeno. La captación de O_2 por la sangre tiene lugar en cuatro grupos hemo (Hm) de la proteína hemoglobina (Hb).

El Hm libre consta de un ion Fe^{2+} unido a cuatro átomos de N de un ligando porphyrin $^{2-}$. El oxígeno puede unirse al sitio de coordinación del Fe^{2+} , formando un complejo $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$. El monóxido de carbono puede formar un complejo de manera similar, dando lugar a un complejo $\text{Hm} \cdot \text{CO}$. El CO es un veneno, ya que se une al Hm con mayor fuerza que el O_2 . La constante de equilibrio K_1 de la reacción:



es 10 000 veces mayor que la constante de equilibrio K_2 de la reacción:



Cada molécula de Hb puede captar cuatro moléculas de O_2 . La sangre en contacto con O_2 absorbe una fracción de esta cantidad, que depende de la presión de oxígeno, como se muestra en la Figura 1 (curva 1). También se muestran las curvas (2) y (3) correspondientes a sangre con dos tipos de Hb defectuosa. Estos se encuentran en pacientes con determinadas enfermedades hereditarias.

Datos relevantes: la presión de O_2 en los pulmones es de 15 kPa; en los músculos es de 2 kPa. El caudal máximo de sangre a través del corazón y los pulmones es de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Los glóbulos rojos ocupan el 40 % del volumen de la sangre; en el interior de estas células, la concentración de Hb es de 340 kg m^{-3} ; la Hb tiene una masa molar de 64 kg mol^{-1} . $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

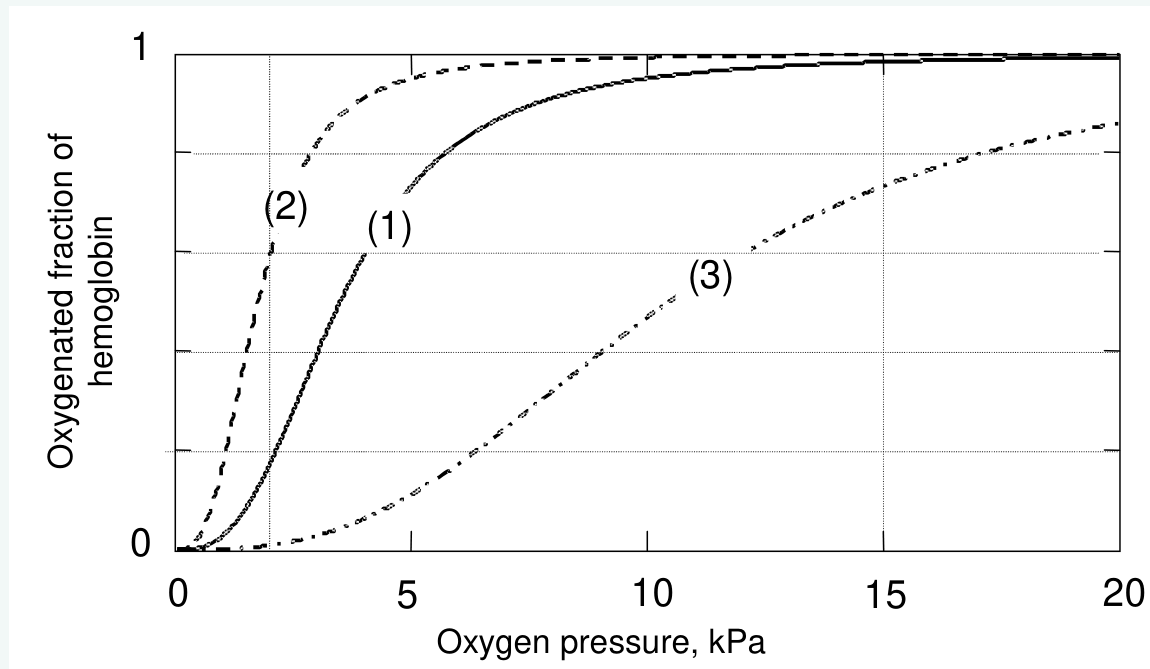


Figura 1

1.1 Utilizando la relación entre K y la energía de Gibbs estándar ΔG^0 de una reacción, calcule la diferencia entre los valores de ΔG^0 de las reacciones del hemo (1) y (2).

1.2 Estime a partir de la Figura 1 (con 2 cifras significativas) cuántos moles de O_2 se depositan en el tejido muscular cuando un mol de Hb viaja de los pulmones a los músculos y regresa, para los tres tipos distintos de Hb.

1.3 La peculiar forma de S de la curva de captación 1 se debe a características estructurales sutiles de la Hb. La Hb defectuosa representada en la curva 2 no es óptima porque:

- ☐ La unión con el O_2 es demasiado débil.
- ☐ La unión con el O_2 es demasiado fuerte.
- ☐ La capacidad máxima de oxígeno es demasiado baja.
- ☐ La deficiencia se debe a una intoxicación por monóxido de carbono.

1.4 Calcule cuánto oxígeno (en mol s^{-1}) puede depositar en los tejidos la sangre con Hb normal (1).

1.5 Calcule la potencia máxima que puede producir el organismo (suponiendo que está limitada por la transferencia de oxígeno).

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** $\Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. La energía de Gibbs estándar de la unión del monóxido de carbono es menor en 22.8 kJ mol^{-1} .
- **1.2:** Aproximadamente $3.2, 1.6, 2.9 \text{ mol}$ de O_2 por mol de Hb para las curvas **(1), (2) y (3)**, respectivamente.
- **1.3:** Seleccione la **segunda** casilla: «La unión con el O_2 es demasiado fuerte».
- **1.4:** $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ de O_2 .
- **1.5:** $1.1 \times 10^3 \text{ W} = 1.1 \text{ kW}$.

Solución

Las moléculas pequeñas que intervienen en la comparación de la unión son el oxígeno molecular (dioxígeno), O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$, y el monóxido de carbono, CO , SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$. Hm designa el sitio de unión del hemo definido en el problema; no es necesario conocer su estructura detallada para estos cálculos.

1.1

Para los equilibrios de unión



y



la energía de Gibbs estándar se relaciona con la constante de equilibrio mediante

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Al restar los valores de las reacciones (1) y (2),

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ &= -RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(10\,000) \\ &= -2.2819 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-22.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

El signo negativo significa que la unión del monóxido de carbono tiene la energía de Gibbs estándar más favorable.

1.2

Sea $f(p)$ la fracción oxigenada que se muestra en la Figura 1. Como cada molécula de Hb puede unirse a cuatro moléculas de oxígeno, un mol de Hb transporta $4f(p)$ moles de O_2 .

Por tanto, la cantidad liberada en los músculos durante un recorrido circulatorio completo es

$$n_{\text{released}} = 4[f(15 \text{ kPa}) - f(2 \text{ kPa})] \quad \text{mol de } \text{O}_2 \text{ por mol de Hb.}$$

Las lecturas aproximadas de la gráfica dan:

Curva de Hb	Fracción en los pulmones, $f(15)$	Fracción en los músculos, $f(2)$	Oxígeno depositado por mol de Hb
(1), normal	0.98	0.18	$4(0.98 - 0.18) = \boxed{3.2 \text{ mol}}$
(2), defectuosa	1.00	0.60	$4(1.00 - 0.60) = \boxed{1.6 \text{ mol}}$
(3), defectuosa	0.74	0.01	$4(0.74 - 0.01) = 2.92 \approx \boxed{2.9 \text{ mol}}$

El regreso a los pulmones restablece la carga de oxígeno para el siguiente recorrido circulatorio.

1.3

La curva (2) alcanza una oxigenación elevada a una presión de oxígeno menor que la Hb normal, lo que indica una unión más fuerte al oxígeno. A la presión de oxígeno muscular de 2 kPa, permanece oxigenada aproximadamente en un 60%, por lo que gran parte de su oxígeno sigue unido en lugar de ser entregado al tejido.

Por tanto, seleccione:

☒ **La unión con el O_2 es demasiado fuerte.**

Su oxigenación en los pulmones es prácticamente completa; la deficiencia afecta a la liberación de oxígeno.

1.4

La concentración de Hb indicada en el problema corresponde a los glóbulos rojos, que ocupan el 40% del volumen sanguíneo. Por tanto, la concentración de Hb en la sangre total es

$$c_{\text{Hb}} = \frac{0.40(340 \text{ kg m}^{-3})}{64 \text{ kg mol}^{-1}} = 2.125 \text{ mol m}^{-3}.$$

Con el caudal sanguíneo máximo, el caudal molar de Hb es

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{Hb}} &= (4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(2.125 \text{ mol m}^{-3}) \\ &= 8.50 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

La Hb normal entrega aproximadamente 3.2 moles de oxígeno por mol de Hb, de modo que

$$\begin{aligned}\dot{n}_{O_2} &= (8.50 \times 10^{-4} \text{ mol Hb s}^{-1}) \left(3.2 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol Hb}} \right) \\ &= 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.5

La energía liberada es de 400 kJ por mol de oxígeno consumido. Utilizando el valor intermedio sin redondear de la tasa de suministro de oxígeno,

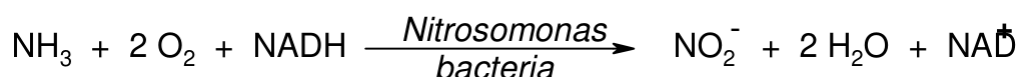
$$\begin{aligned}P_{\text{max}} &= \dot{n}_{O_2} (400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= (2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1})(400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 1.088 \text{ kJ s}^{-1} \\ &\approx \boxed{1.1 \text{ kW}}.\end{aligned}$$

Esta es la tasa máxima de liberación de energía química bajo la limitación de transferencia de oxígeno indicada.

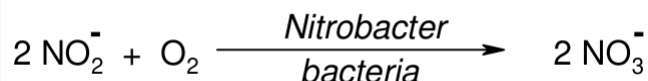
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Ciclo del nitrógeno en la naturaleza

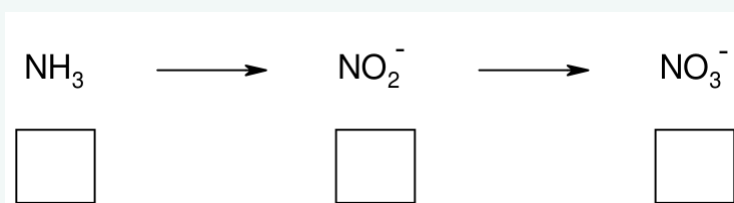
El amoníaco es una sustancia tóxica para los animales marinos a concentraciones superiores a 1 ppm. Las bacterias nitrificantes desempeñan un papel importante en la conversión del NH_3 primero en nitrito y después en nitrato, la forma en que se almacena el nitrógeno en el suelo.



El NADH es el agente reductor bioquímico de la coenzima nicotinamida dinucleótido (NAD), y el NAD^+ es la forma oxidada de la coenzima NAD .



2.1 Indique los estados de oxidación del N en la siguiente serie: (Utilice las casillas situadas debajo de los compuestos)



El análisis espectrofotométrico del nitrito se basa en una reacción con un indicador. El producto coloreado obtenido presenta un máximo de absorbancia a $\lambda = 543 \text{ nm}$. Para los análisis cuantitativos se debe construir una curva de calibración, en la que se representa la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia $\lambda = 543 \text{ nm}$ frente a la concentración de nitrito en una serie de patrones.

2.2 Las mediciones se realizan a la longitud de onda de máxima absorbancia porque:

- ☐ No hay interferencias de las impurezas.
- ☐ No hay contribución de la luz parásita.
- ☐ La exactitud de la medición es óptima.
- ☐ Ninguna de estas afirmaciones.

Marque la respuesta correcta.

La absorción se mide con un espectrofotómetro de haz único. Sin embargo, el 5 % de la luz, la denominada luz parásita I_s , incide directamente sobre el detector (véase la Figura 2).

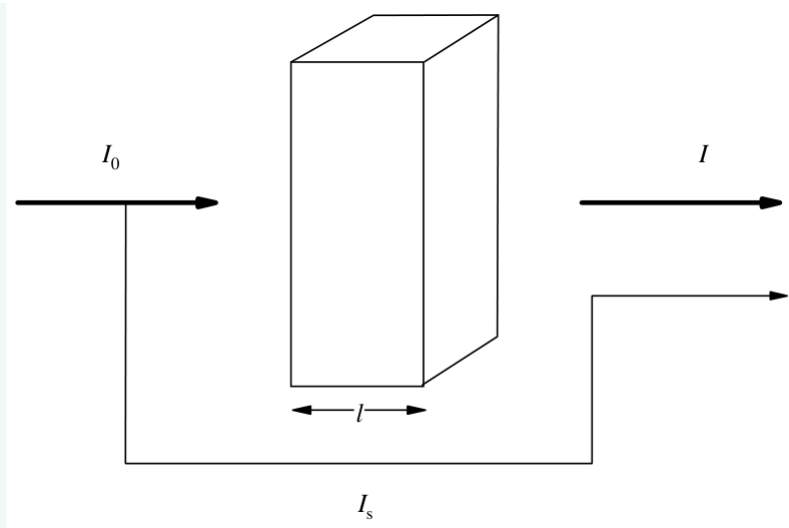


Figura 2

2.3 Calcule el valor de la absorbancia A que muestra el espectrofotómetro si $\varepsilon = 6\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $l = 1\text{ cm}$ y $c = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$

En una determinación de nitrito en agua se han obtenido los siguientes datos experimentales.

Tabla 1

concentración de nitrógeno en forma de nitrito (ppm)	absorbancia a 543 nm (cubeta de 1.000 cm)
blanco	0.003 (debida a impurezas en el disolvente)
0.915	0.167
1.830	0.328

2.4 Determine (mostrando los cálculos), a partir de los datos anteriores y utilizando los valores corregidos por las impurezas del disolvente, la pendiente m y la ordenada en el origen b de la curva de calibración $A = mc + b$.

A continuación se presentan los análisis por duplicado de una muestra de agua. Las mediciones se han realizado a una longitud de onda de 543 nm y en una cubeta de 2.000 cm.

Tabla 2

muestra de agua	absorbancia
análisis 1	0.562
análisis 2	0.554

Para calcular la concentración de nitrógeno en forma de nitrito (c en ppm), puede aplicarse la ecuación obtenida mediante el método de mínimos cuadrados

$$\text{absorbancia corregida} = 0.1769c + 0.0015 \quad (\text{a})$$

utilizando las mediciones en una cubeta de 1.000 cm.

2.5 Calcule la concentración media de nitrógeno en forma de nitrito en ppm y $\mu\text{g cm}^{-3}$.

Indicación: Tome el blanco del apartado 2.4.

Respuestas

- **2.1:** Amoníaco, NH_3 , SMILES N: **-3**; ion nitrito, NO_2^- , SMILES O=N[O-]: **+3**; ion nitrato, NO_3^- , SMILES [O-][N+](=O)[O-]: **+5**.
- **2.2:** Seleccione la **tercera** afirmación: «La exactitud de la medición es óptima».
- **2.3:** $A = 0.540$.
- **2.4:** $m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}$, $b = 0.003$.
- **2.5:** $\bar{c} = 1.55 \text{ ppm} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}$, expresada como nitrógeno y ajustando el blanco del disolvente proporcionalmente a la longitud del trayecto óptico. La interpretación alternativa del blanco, restando 0.003 sin modificar de cada lectura a 2.000 cm, da **1.56** en ambas unidades.

Solución

2.1

La suma de los estados de oxidación es igual a la carga total. El hidrógeno tiene un estado de oxidación de +1 y el oxígeno de -2 en estas especies. Si se representa por x el estado de oxidación del nitrógeno:

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 : \quad x + 3(+1) &= 0 & \implies x &= -3, \\ \text{NO}_2^- : \quad x + 2(-2) &= -1 & \implies x &= +3, \\ \text{NO}_3^- : \quad x + 3(-2) &= -1 & \implies x &= +5.\end{aligned}$$

Rellene las casillas izquierda, central y derecha con **-3**, **+3** y **+5**, respectivamente.

Los SMILES de los iones indicados anteriormente representan estructuras resonantes individuales; los enlaces reales entre nitrógeno y oxígeno están deslocalizados.

2.2

La ley de Beer-Lambert es

$$A = \epsilon l c.$$

En el máximo de absorción, ϵ alcanza su valor máximo, por lo que la sensibilidad respecto a la concentración,

$$\frac{\partial A}{\partial c} = \epsilon l,$$

es máxima. Para una incertidumbre pequeña dada en la absorbancia, esto reduce la incertidumbre en la concentración deducida.

Además, en un máximo de absorción suave,

$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} = 0,$$

por lo que los pequeños errores en el ajuste de la longitud de onda tienen un efecto menor sobre la absorbancia. Estas consideraciones respaldan la **tercera afirmación**. Medir en el máximo no elimina la absorción de las impurezas ni la luz parásita.

2.3

La absorbancia de la luz que atraviesa la disolución es

$$A_{\text{true}} = \epsilon l c = (6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(1 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0.600.$$

Por tanto, su transmitancia es

$$T_{\text{true}} = 10^{-0.600} = 0.2511886.$$

Como muestra el diagrama de bifurcación, el 5% de la luz incidente no atraviesa la cubeta, mientras que el 95% la atraviesa. La fracción total que llega al detector es

$$T_{\text{measured}} = 0.05 + 0.95T_{\text{true}} = 0.05 + 0.95(0.2511886) = 0.2886292.$$

Así,

$$A_{\text{measured}} = -\log_{10}(0.2886292) = 0.5396597 \approx 0.540.$$

La luz parásita aumenta la intensidad detectada y, en consecuencia, reduce la absorbancia indicada.

2.4

Reste el blanco del disolvente de cada patrón:

$$A_1 = 0.167 - 0.003 = 0.164, \quad A_2 = 0.328 - 0.003 = 0.325.$$

La pendiente de la recta que pasa por los dos patrones corregidos es

$$m = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0.325 - 0.164}{(1.830 - 0.915) \text{ ppm}} = 0.175956 \text{ ppm}^{-1}.$$

Su ordenada en el origen es

$$b = A_1 - mc_1 = 0.164 - (0.175956 \text{ ppm}^{-1})(0.915 \text{ ppm}) = 0.003.$$

Por tanto,

$$m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}, \quad b = 0.003$$

y la recta de calibración es

$$A = (0.175956 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.003.$$

La absorbancia y b son adimensionales. Restar el blanco del disolvente no obliga a que la recta que pasa por los dos patrones medidos tenga una ordenada en el origen nula.

2.5

Utilice la calibración por mínimos cuadrados proporcionada,

$$A_{\text{corrected, 1 cm}} = (0.1769 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.0015.$$

Las lecturas de la muestra se obtuvieron en una cubeta de 2.000 cm, mientras que tanto esta calibración como el blanco del disolvente tabulado corresponden a 1.000 cm.

Según la ley de Beer-Lambert, la absorbancia debida a las impurezas del disolvente es proporcional a la longitud del trayecto óptico. Por tanto, el blanco en la cubeta de 2.000 cm es

$$A_{\text{blank}, 2 \text{ cm}} = 0.003 \frac{2.000}{1.000} = 0.006.$$

Restar este blanco y dividir después entre dos equivale a dividir primero las lecturas entre dos y restar 0.003:

$$A_{1,\text{corrected}, 1 \text{ cm}} = \frac{0.562}{2} - 0.003 = 0.278,$$

$$A_{2,\text{corrected}, 1 \text{ cm}} = \frac{0.554}{2} - 0.003 = 0.274.$$

Por tanto,

$$c_1 = \frac{0.278 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.56303 \text{ ppm},$$

$$c_2 = \frac{0.274 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.54042 \text{ ppm}.$$

La media es

$$\bar{c} = \frac{1.56303 + 1.54042}{2} = 1.55172 \text{ ppm} \approx 1.55 \text{ ppm}.$$

Para una disolución acuosa diluida, tomando $\rho \approx 1.00 \text{ g cm}^{-3}$,

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg kg}^{-1} \approx 1 \text{ mg L}^{-1} = 1 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

En consecuencia,

$$\bar{c} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Ambos resultados son **concentraciones de nitrógeno en forma de nitrito**, por lo que no es necesario convertirlos a la masa total del ion nitrito.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Inulina, una nueva materia prima renovable

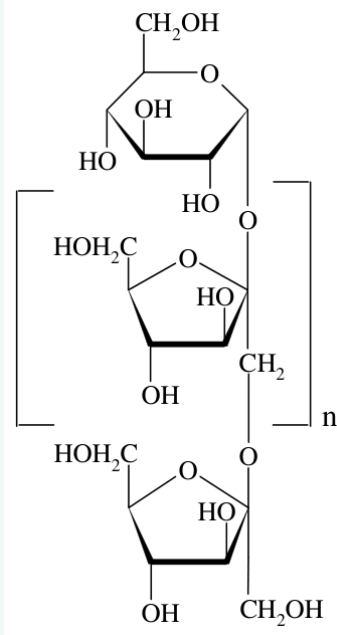
Tema II - Química de relevancia industrial

En nuestra vida cotidiana utilizamos muchos productos que se fabrican a escala industrial. Dominar la química que sustenta estos procesos es fundamental para esta actividad.

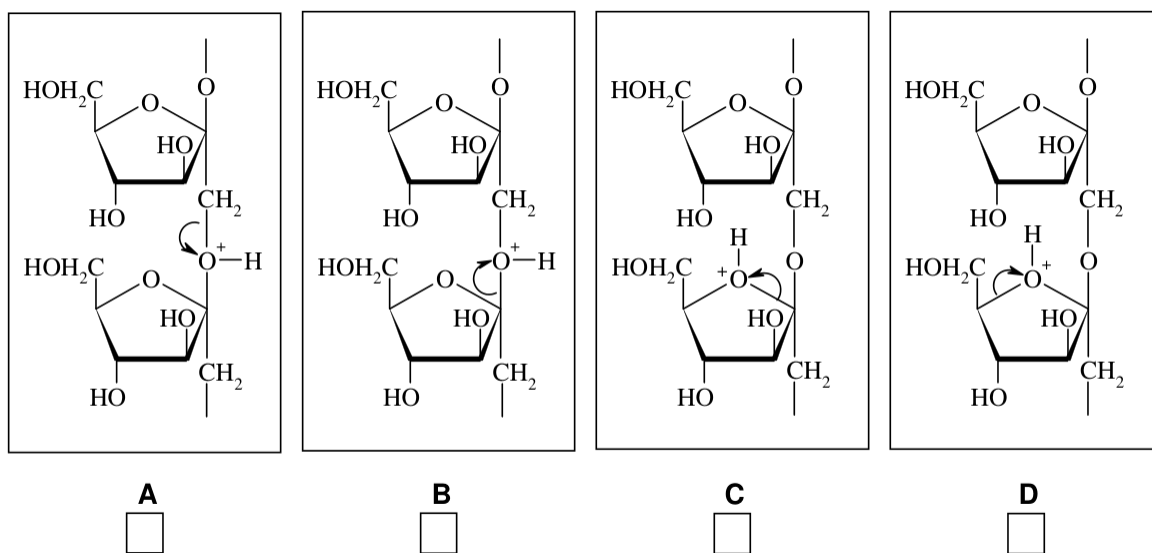
PROBLEMA 3

Inulina, una nueva materia prima renovable

La inulina, que se obtiene de las raíces de achicoria en Bélgica y los Países Bajos, se utiliza como aditivo alimentario porque tiene un efecto beneficioso sobre la flora intestinal. También se utiliza como fuente de fructosa, que es 1.9 veces más dulce que la sacarosa, y para la producción de manitol, que se emplea en los chicles. La inulina es un polímero lineal de unidades de fructosa con una unidad de glucosa en un extremo; su fórmula en proyección de Haworth se muestra a la izquierda. En este problema, la inulina tiene 10 unidades de fructosa ($n = 9$).



3.1 La inulina puede hidrolizarse en condiciones de catálisis por H^+ . De las cuatro opciones siguientes (**A**, **B**, **C** y **D**), indique qué ruptura del enlace C-O es más probable que ocurra.



Marque el mecanismo de ruptura correcto para la hidrólisis más eficaz.

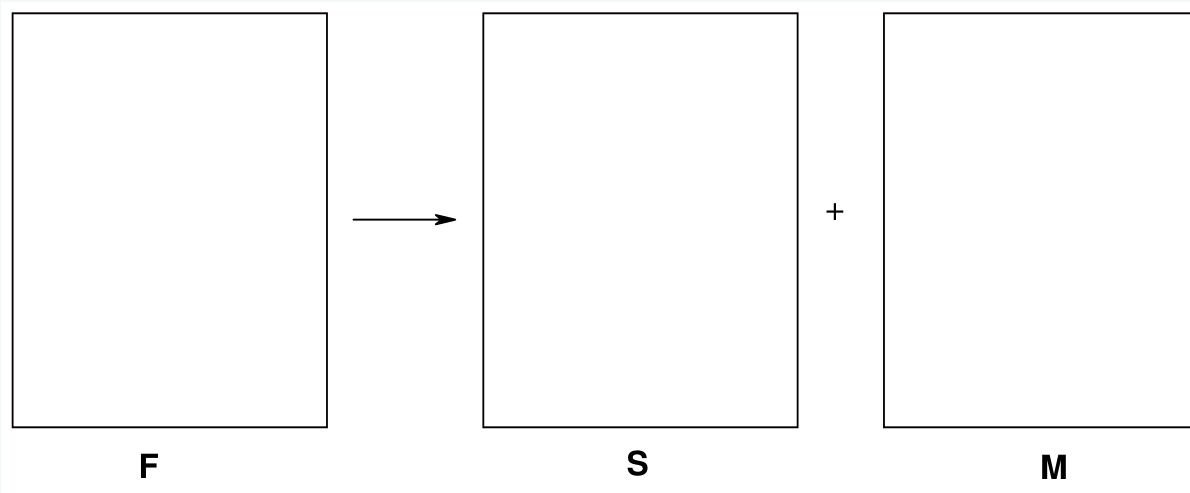
La hidrólisis con agua marcada isotópicamente puede proporcionar información sobre el mecanismo de hidrólisis mediante técnicas modernas de RMN, que pueden «ver» el deuterio (^2H) y el isótopo de oxígeno ^{17}O .

3.2 Indique qué agua marcada es la más adecuada para este fin. Marque la respuesta correcta.

- ☐ $^2\text{H}_2\text{O}$
- ☐ $\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$
- ☐ $^2\text{H}_2\ ^{17}\text{O}$
- ☐ Ninguna de ellas.

Por hidrogenación catalítica, la glucosa da sorbitol (**S**), mientras que la fructosa (**F**) da manitol (**M**) y sorbitol (**S**).

3.3 Dibuje las proyecciones de Fischer de la fructosa (**F**), el sorbitol (**S**) y el manitol (**M**).



Se somete 1.00 mol de inulina en 2.00 kg de agua, con catalizadores añadidos, a hidrólisis e hidrogenación a 95 °C en un proceso de una sola etapa. La selectividad de la hidrogenación de la fructosa a manitol / sorbitol es de 7 / 3.

3.4 ¿Cuántos moles de manitol y de sorbitol se obtienen?

M:

S:

Una vez completadas las reacciones, se retiran los catalizadores y la mezcla de reacción se enfría a 25 °C. La solubilidad de **M** en agua a 25 °C es de 0.40 mol kg⁻¹ y la solubilidad de **S** es tan elevada que no precipitará.

3.5 Calcule cuántos moles de **M** precipitarán.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** **B** — ruptura del enlace glucosídico protonado en el carbono anomérico, C2, de la fructosa.
- **3.2:** H₂¹⁷O, agua marcada con oxígeno-17, [17OH2].
- **3.3:** Las estructuras requeridas son:
 - **F:** D-fructosa, OCC(=O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.
 - **S:** Sorbitol (D-glucitol), OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.
 - **M:** D-manitol, OC[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.

Sus proyecciones de Fischer se especifican en el apartado 3.3 que figura a continuación. - **3.4:**

$n(\text{M}) = 7.00 \text{ mol}$, $n(\text{S}) = 4.00 \text{ mol}$. - **3.5:** Precipitan 6.27 mol de manitol.

Solución

3.1 — Ruptura del enlace catalizada por ácido

Los residuos de fructosa están conectados mediante enlaces glucosídicos entre el C2 anomérico de un residuo y el oxígeno unido al C1 de otro.

En **B**, el oxígeno puente se protona y se rompe el enlace entre este oxígeno y el C2 anomérico. La flecha curva indica que el par de electrones del enlace se desplaza hacia el oxígeno protonado. Esto produce un alcohol en el fragmento que se separa y un **centro oxocarbenio** en el residuo de fructosa. La carga positiva se estabiliza por donación electrónica del oxígeno adyacente del anillo.

A continuación, el agua, o, ataca al carbono anomérico. La desprotonación posterior produce el grupo hidroxilo anomérico y regenera el catalizador ácido, representado por H^+ , $[\text{H}^+]$.

Las alternativas explican esta preferencia:

- **A** generaría un carbocatión primario no estabilizado en C1.
- **C** abre el anillo de fructofuranosa sin romper directamente la conexión entre los dos residuos.
- **D** rompe el anillo en un carbono no anomérico, sin la estabilización favorable del oxocarbenio que se obtiene en B.

Por tanto, **B** rompe directamente la cadena polimérica mediante la vía anomérica favorable.

3.2 — Elección del agua marcada isotópicamente

Elija **agua marcada con oxígeno-17**, H_2^{17}O , $[\text{H}_2^{17}\text{O}]$.

En el mecanismo B, el oxígeno del agua que ataca se convierte en el oxígeno del grupo hidroxilo recién formado en el C2 de la fructosa. El oxígeno puente original permanece unido al C1 del otro fragmento. Por consiguiente, la posición del isótopo de oxígeno permite identificar dónde se incorpora el agua durante la hidrólisis.

El agua deuterada, $^2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{D}_2\text{O}]$, proporciona menos información porque los hidrógenos de los grupos hidroxilo se intercambian fácilmente con el disolvente. Por tanto, el deuterio aparecería en muchos grupos hidroxilo, independientemente de la ruptura del enlace glucosídico.

El agua doblemente marcada, $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$, $[\text{D}_2^{17}\text{O}]$, proporcionaría la marca útil de oxígeno, pero sus marcas de deuterio no aportan información posicional necesaria. Por ello, la mejor elección es el marcado únicamente en el oxígeno.

3.3 — Proyecciones de Fischer e hidrogenación

Utilice una cadena vertical de seis carbonos, numerados **desde C1 en la parte superior hasta C6 en la parte inferior**, con CH_2OH en ambos extremos. Las disposiciones requeridas son:

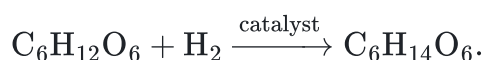
Carbono	D-fructosa, F	Sorbitol, S	Manitol, M
C2	Carbonilo, $\text{C}=\text{O}$	OH a la derecha	OH a la izquierda
C3	OH a la izquierda	OH a la izquierda	OH a la izquierda
C4	OH a la derecha	OH a la derecha	OH a la derecha
C5	OH a la derecha	OH a la derecha	OH a la derecha

En cada carbono estereogénico, el hidrógeno ocupa la posición horizontal opuesta al OH. En la proyección de la fructosa, dibuje el oxígeno carbonílico a la derecha de C2 con un doble enlace. Como es habitual en las proyecciones de Fischer, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los verticales se alejan de él. Los SMILES estereoquímicos se indican en la sección Respuestas.

La hidrogenación de la fructosa reduce su grupo cetona en C2 y crea un nuevo centro estereogénico. Las dos configuraciones posibles en C2 dan sorbitol y manitol, mientras que las configuraciones en C3, C4 y C5 permanecen inalteradas.

A modo de comparación, la D-glucosa tiene el SMILES de cadena abierta O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO. La reducción de su grupo aldehído en C1 a CH2OH da sorbitol sin crear un nuevo centro estereogénico.

El hidrógeno molecular es H_2 , $[H][H]$. Cada hidrogenación individual —de glucosa a sorbitol, de fructosa a sorbitol o de fructosa a manitol— tiene la estequiometría ajustada

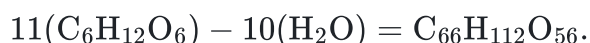


Por tanto, un mol de fructosa da un mol de productos de tipo hexitol en total.

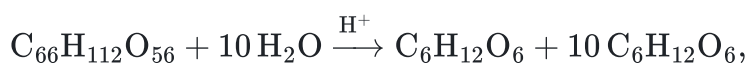
3.4 — Cantidades de manitol y sorbitol

Cada molécula de inulina contiene un residuo de glucosa y diez residuos de fructosa: **11 residuos de monosacáridos unidos por 10 enlaces glucosídicos**.

La fórmula molecular se obtiene de la condensación de los once monosacáridos:



La ecuación ajustada de la hidrólisis es



donde el primer término de los productos es glucosa y el segundo es fructosa. Así, 1.00 mol de inulina produce

$$n(\text{glucosa}) = 1.00 \text{ mol}, \quad n(\text{fructosa}) = 10.0 \text{ mol}.$$

La selectividad de la hidrogenación de la fructosa es

$$M : S = 7 : 3.$$

Por tanto,

$$n(M) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{7}{10} = \boxed{7.00 \text{ mol}},$$

y el sorbitol procedente de la fructosa es

$$n(S; \text{procedente de la fructosa}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{3}{10} = 3.00 \text{ mol}.$$

La glucosa aporta otro 1.00 mol de sorbitol:

$$n(S) = 3.00 + 1.00 = \boxed{4.00 \text{ mol}}.$$

El balance combinado de hidrólisis e hidrogenación es



con los once moles de productos distribuidos en siete moles de manitol y cuatro moles de sorbitol.

3.5 — Precipitación del manitol

La hidrólisis consume diez moles de agua por mol de inulina:

$$n(\text{agua consumida}) = 10(1.00 \text{ mol}) = 10.0 \text{ mol}.$$

Utilizando $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$, la masa de agua restante es

$$\begin{aligned} m(\text{agua}) &= 2.00 \text{ kg} - (10.0 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \\ &= 1.82 \text{ kg}. \end{aligned}$$

La hidrogenación no modifica este balance de agua.

A 25°C , la cantidad de manitol que permanece disuelta es

$$n(\text{M; disuelto}) = (0.40 \text{ mol kg}^{-1})(1.82 \text{ kg}) = 0.728 \text{ mol}.$$

Conservando estas cifras hasta la resta final,

$$\begin{aligned} n(\text{M; precipitado}) &= 7.00 - 0.728 \\ &= 6.272 \text{ mol} \\ &\approx \boxed{6.27 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

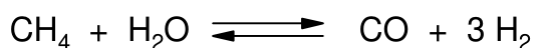
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Producción de metanol

El metanol (CH_3OH) es una sustancia química que se utiliza para producir aditivos para la gasolina y muchos plásticos de uso común. Una fábrica que produce metanol se basa en la reacción:



El hidrógeno y el CO se obtienen mediante la reacción:



Las tres unidades de la fábrica, a saber, el «reformador» para la producción de hidrógeno / monóxido de carbono, el «reactor de metanol» y un «separador» para separar el metanol del CO y del H_2 , se muestran esquemáticamente en la Figura 1. Se indican cuatro posiciones mediante α , β , γ y δ .

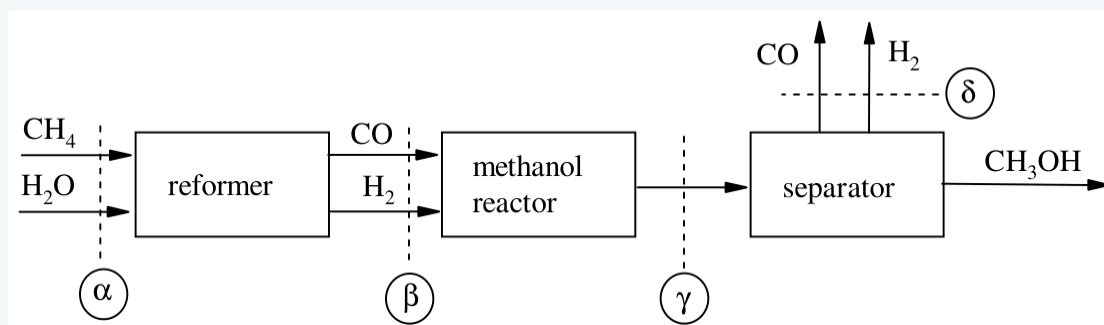


Figura 1

El caudal de metanol en la posición γ es $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. La fábrica está diseñada de modo que $2/3$ del CO se convierte en metanol. El CO y el H_2 en exceso en la posición δ se utilizan para calentar el primer reactor. Suponga que la reacción del reformador transcurre hasta completarse.

4.1 Calcule el caudal de CO y de H_2 en la posición β .

4.2 Calcule el caudal de CO y de H_2 en la posición γ .

4.3 Calcule los caudales de CH_4 y de H_2O necesarios en la posición α .

4.4 En el punto γ , todas las especies son gaseosas. Calcule las presiones parciales en MPa de CO, H_2 y CH_3OH en la posición γ utilizando la ecuación:

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

donde n_i es el caudal y p_i la presión parcial del compuesto i , n_{tot} es el caudal total en la posición considerada y p la presión total del sistema. ($p = 10 \text{ MPa}$)

Cuando el reactor de metanol es lo suficientemente grande, la reacción alcanza el equilibrio. Las presiones parciales en el punto γ cumplen la ecuación:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

donde p_0 es una constante (0.1 MPa) y K_p es una función de la temperatura, como se muestra en la Figura 2 (la escala vertical es logarítmica).

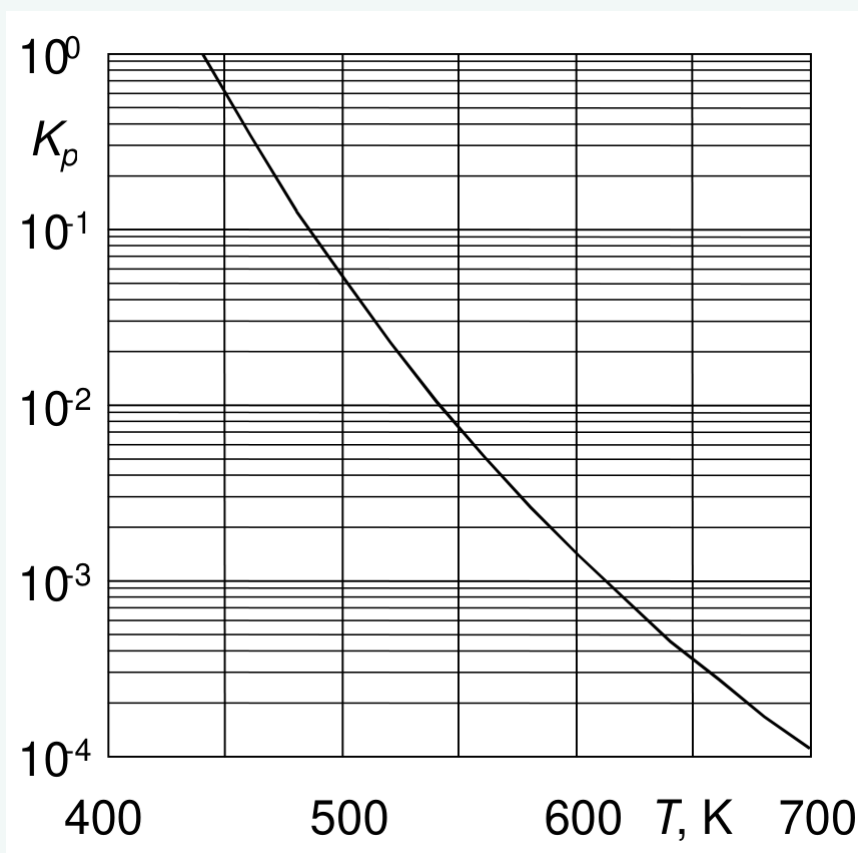


Figura 2

4.5 Calcule K_p e indique a qué temperatura T debe llevarse a cabo la reacción para alcanzar este equilibrio.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

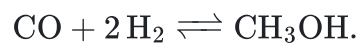
Nombres de las moléculas y SMILES utilizados a continuación: monóxido de carbono, CO, [C-]#[O+]; hidrógeno, H₂, [H][H]; metano, CH₄, c; agua, H₂O, o; metanol, CH₃OH, co.

- **4.1:** $n[\text{CO}, \beta] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \beta] = 4.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.2:** $n[\text{CO}, \gamma] = 5.00 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \gamma] = 2.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.3:** $n[\text{CH}_4, \alpha] = n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.4:** En γ , $p_{\text{CO}} = 1.25 \text{ MPa}$, $p_{\text{H}_2} = 6.25 \text{ MPa}$ y $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2.50 \text{ MPa}$.
- **4.5:** $K_p = 5.12 \times 10^{-4}$, adimensional; $T \approx 640 \text{ K}$, leído de la Figura 2.

Solución

4.1 — Caudales que entran en el reactor de metanol

La reacción ajustada de síntesis del metanol es



Cada mol de metanol formado consume un mol de monóxido de carbono. Por tanto, producir 1000 mol s^{-1} de metanol consume 1000 mol s^{-1} de monóxido de carbono. Dado que esto representa $2/3$ del monóxido de carbono que entra,

$$\frac{2}{3} n[\text{CO}, \beta] = 1000 \text{ mol s}^{-1},$$

se obtiene

$$\boxed{n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}}.$$

La reacción ajustada de reformado, que se considera completa según lo indicado, es



Produce tres moles de hidrógeno por cada mol de monóxido de carbono. Por tanto,

$$n[\text{H}_2, \beta] = 3 n[\text{CO}, \beta] = 3(1500),$$

$$\boxed{n[\text{H}_2, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1}}.$$

4.2 — Caudales que salen del reactor de metanol

Se restan las cantidades consumidas en la formación de metanol:

$$n[\text{CO}, \gamma] = (1500 - 1000) \text{ mol s}^{-1} = \boxed{500 \text{ mol s}^{-1}},$$

$$n[\text{H}_2, \gamma] = (4500 - 2 \times 1000) \text{ mol s}^{-1} = \boxed{2500 \text{ mol s}^{-1}}.$$

El caudal de metanol es el valor dado de 1000 mol s^{-1} .

4.3 — Caudales de alimentación de metano y agua necesarios

La reacción de reformado consume un mol de metano y un mol de agua por cada mol de monóxido de carbono producido. El reformado completo debe suministrar 1500 mol s^{-1} de monóxido de carbono, por lo que los caudales de alimentación estequiométricos necesarios son

$$n[\text{CH}_4, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.4 — Presiones parciales en γ

El caudal total de gas es

$$n_{\text{tot}, \gamma} = (500 + 2500 + 1000) \text{ mol s}^{-1} = 4000 \text{ mol s}^{-1}.$$

Utilizando $p_i = p n_i / n_{\text{tot}}$ a $p = 10 \text{ MPa}$,

$$p_{\text{CO}} = (10 \text{ MPa}) \frac{500}{4000} = 1.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{H}_2} = (10 \text{ MPa}) \frac{2500}{4000} = 6.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = (10 \text{ MPa}) \frac{1000}{4000} = 2.50 \text{ MPa}.$$

Estas presiones parciales suman 10.00 MPa , como corresponde.

4.5 — Constante de equilibrio y temperatura

Se sustituyen las presiones parciales y $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ en la expresión dada:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \\ &= \frac{(2.50 \text{ MPa})(0.1 \text{ MPa})^2}{(1.25 \text{ MPa})(6.25 \text{ MPa})^2} \\ &= 5.12 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

Las unidades de presión se cancelan, por lo que K_p es adimensional.

En el eje vertical logarítmico de la Figura 2, este valor se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-4} , en

$$\log_{10} K_p = -3.291.$$

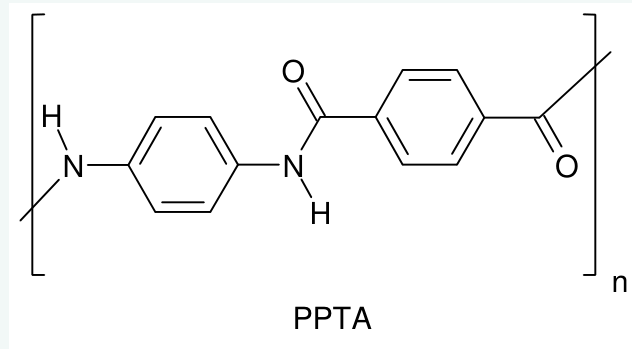
Siguiendo este nivel horizontalmente hasta la curva y luego verticalmente hacia abajo hasta el eje de temperatura, se obtiene

$$T \approx 640 \text{ K}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Aramidas, materiales poliméricos de altas prestaciones

Las poliamidas aromáticas (aramidas) son fibras poliméricas de alta resistencia y altas prestaciones que se utilizan en materiales compuestos, chalecos antibalas, esquís de alta calidad, cascos de seguridad, etc. La aramida PPTA se comercializa con los nombres Kevlar® (DuPont) y Twaron® (Teijin), y se fabrica, entre otros lugares, en el norte de los Países Bajos. Las cadenas de PPTA se empaquetan de forma ordenada en fibras con una estructura de tipo laminar.

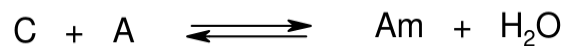


PPTA

5.1 Dibuje la estructura de estas láminas (bastan tres cadenas).

Para una polimerización de cantidades equimolares de dos monómeros, la longitud media de cadena es $\overline{P}_n$, el grado de conversión es p , que equivale a la fracción de grupos funcionales que han reaccionado, el número total de cadenas es N_t y el número total inicial de monómeros es U_0 .

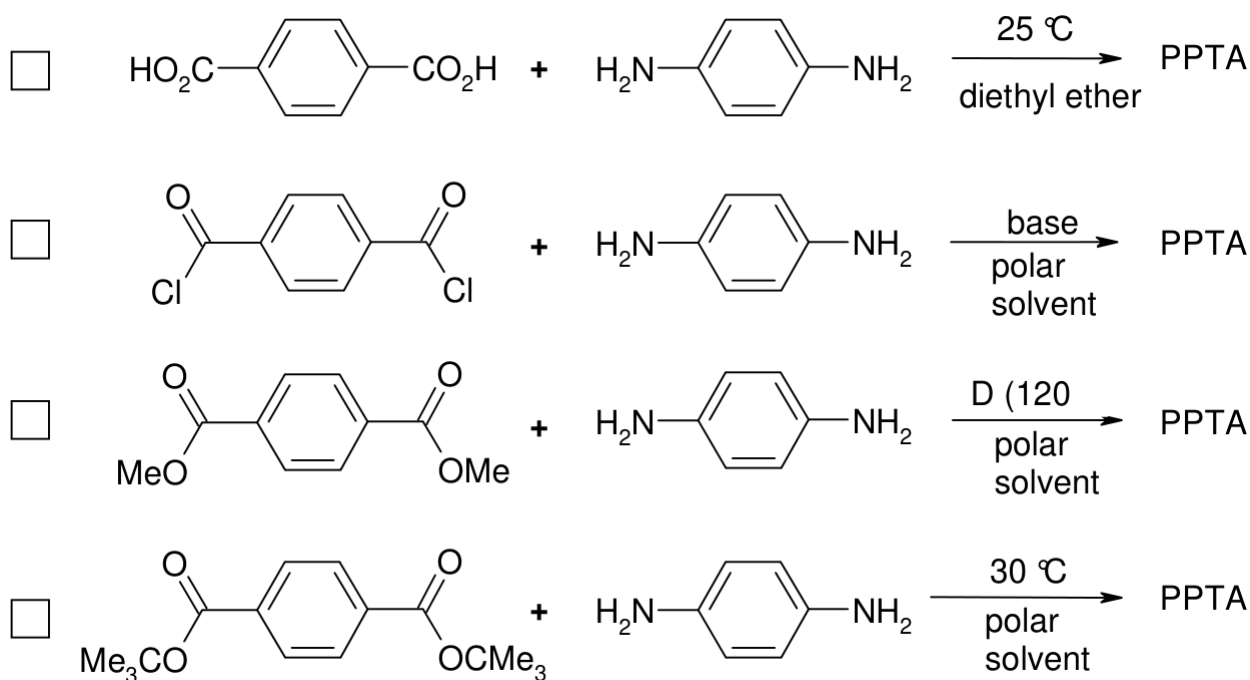
Suponga que el equilibrio de polimerización puede describirse por completo mediante:



donde C representa cualquier grupo $-CO_2$, A representa cualquier grupo $-NH_2$ y Am representa cualquier grupo amida.

5.2 Calcule el grado de conversión necesario para obtener una longitud media de cadena de 500.

5.3 Para la síntesis de PPTA se consideran las siguientes posibilidades. ¿Cuáles de las siguientes reacciones funcionarán? Marque la respuesta o las respuestas correctas.



5.4 Otro tipo de aramida puede producirse a partir del ácido 4-aminobenzoico (ácido 4-aminobencenocarboxílico) mediante calentamiento.

(a) Indique la estructura de esta aramida ($n = 4$)

(b) Calcule la longitud media de cadena en el equilibrio (la reacción se lleva a cabo en un recipiente cerrado). La constante de equilibrio es $K = 576$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** Tres cadenas de PPTA extendidas y paralelas, unidas en una lámina mediante enlaces de hidrógeno intercatenarios repetidos $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$. A continuación se proporcionan el SMILES del fragmento repetitivo y la descripción del dibujo.

- **5.2:** $p = 0.998 = 99.8\%$.

- **5.3:** Marque **la segunda y la tercera reacción**: cloruro de tereftaloilo con la diamina y tereftalato de dimetilo con la diamina mediante calentamiento.

- **5.4(a):** El tetrámero lineal de poli(p-benzamida):



donde R es para-fenileno. Su SMILES explícito se proporciona a continuación.

- **5.4(b):** $\overline{P}_n = 25$ residuos de monómero por cadena, con una conversión en el equilibrio de $p = 0.960$.

Solución

5.1 — Láminas unidas por enlaces de hidrógeno

La PPTA es **poli(p-fenilentereftalamida)**. Su fragmento repetitivo tiene el SMILES

[*]Nc1ccc(NC(=O)c2ccc(C(=O)[*])cc2)cc1.

Los dos átomos [*] indican la continuación hacia las unidades repetitivas vecinas; esta notación describe la conectividad covalente.

Para dibujar la lámina solicitada:

1. Dibuje tres cadenas de PPTA extendidas, con ejes de cadena paralelos y grupos amida predominantemente trans.
2. Alinee las cadenas adyacentes de modo que un grupo N–H de una amida orientado hacia el espacio entre ellas quede frente a un oxígeno carbonílico de la cadena vecina.
3. Dibuje un enlace de hidrógeno con una línea discontinua desde ese hidrógeno hasta el oxígeno:



4. Repita estos contactos a lo largo de ambos espacios entre cadenas, de modo que la cadena central forme enlaces de hidrógeno con las dos cadenas exteriores.

Los contactos donante–hidrógeno–aceptor, casi lineales, mantienen unidas las cadenas dentro de la lámina. El SMILES no especifica su disposición espacial ni las conformaciones de las amidas.

5.2 — Conversión necesaria para una longitud de cadena de 500

Cada monómero es bifuncional, por lo que el número inicial de grupos funcionales es $2U_0$. A una conversión p , el número de grupos funcionales que han reaccionado es $2U_0p$.

Cada nuevo enlace amida consume dos grupos funcionales. Por consiguiente, el número de enlaces formados es U_0p . En una polimerización lineal sin ciclación, cada enlace reduce en uno el número de moléculas independientes:

$$N_t = U_0 - U_0p = U_0(1 - p).$$

Por tanto, la longitud de cadena media en número obedece a la ecuación de Carothers:

$$\overline{P}_n = \frac{U_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p}.$$

Así,

$$500 = \frac{1}{1 - p} \implies p = 1 - \frac{1}{500} = \boxed{0.998 = 99.8\%}.$$

Aquí, la longitud de cadena cuenta los residuos individuales de los monómeros originales.

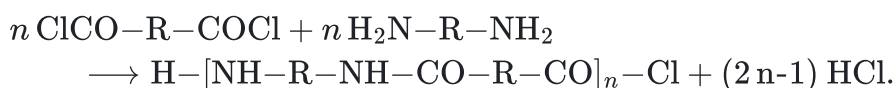
5.3 — Vías de síntesis adecuadas

La diamina común a todas las reacciones es la **p-fenilendiamina**, también llamada benceno-1,4-diamina, con SMILES Nc1ccc(N)cc1.

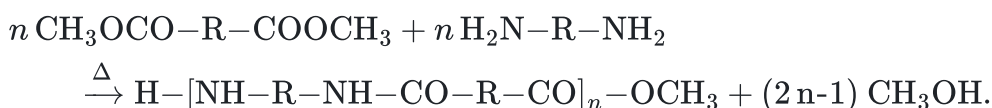
Esquema, de arriba abajo	Monómero que contiene grupos carbonilo y SMILES	¿Funciona en las condiciones indicadas?	Motivo
1	Ácido tereftálico, <chem>O=C(O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	No	A 25 °C, el ácido carboxílico no activado y la amina experimentan principalmente una interacción ácido-base. Estas condiciones no permiten una amidación deshidratante eficaz.
2	Cloruro de tereftaloilo, <chem>O=C(Cl)c1ccc(C(=O)Cl)cc1</chem>	Sí	Los cloruros de ácido acilan fácilmente las aminas. La base capta el ácido producido y mantiene la nucleofilia de la amina.
3	Tereftalato de dimetilo, <chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	Sí	El calentamiento permite la aminólisis del éster: se forman enlaces amida con eliminación de metanol.
4	Tereftalato de di-terc-butilo, <chem>CC(C)(C)OC(=O)c1ccc(C(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem>	No	El éster terc-butílico, estéricamente impedido y no activado, no experimenta una aminólisis eficaz con esta diamina aromática a 30 °C.

Para las ecuaciones ajustadas de polimerización, sea R el grupo **para-fenileno**, o benceno-1,4-diilo, cuyo fragmento tiene el SMILES [*]c1ccc([*])cc1. En las estructuras condensadas que figuran a continuación, CO representa un grupo carbonilo, C(=O).

Una cadena finita representativa que contiene n moléculas de cada monómero tiene $2n - 1$ enlaces amida recién formados. Por tanto, la vía del cloruro de ácido es



La vía correspondiente del éster metílico es



Estas ecuaciones conservan explícitamente los grupos terminales: el hidrógeno inicial completa un grupo amino terminal, mientras que el otro extremo conserva un grupo cloruro de ácido o éster metílico.

Los subproductos son **cloruro de hidrógeno**, con SMILES Cl, y **metanol**, con SMILES CO, respectivamente. En el segundo esquema, la base añadida capta el cloruro de hidrógeno.

5.4(a) — Aramida a partir del ácido 4-aminobenzoico

El monómero es el **ácido 4-aminobenzoico**, con SMILES Nc1ccc(C(=O)O)cc1. Su grupo amino reacciona con el grupo carboxilo de otra molécula y produce **poli(p-benzamida)**.

Cuatro monómeros forman tres enlaces amida y liberan tres moléculas de **agua**, con SMILES O:



El **tetrámero lineal del ácido 4-aminobenzoico** tiene el SMILES

Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(C(=O)Nc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C(=O)O)cc4)cc3)cc2)cc1.

El dibujo solicitado debe mostrar cuatro anillos de benceno, cada uno sustituido en las posiciones para, conectados sucesivamente mediante tres enlaces $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$. Un extremo es un grupo amino y el otro es un grupo ácido carboxílico. Su fórmula molecular es $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$.

5.4(b) — Longitud de cadena en el equilibrio en un recipiente cerrado

Utilice el equilibrio entre grupos funcionales indicado:



Sea c_0 la concentración inicial de monómero, en mol L^{-1} . Suponiendo que el monómero de partida no contiene agua, cada enlace amida produce una molécula de agua, que permanece en el recipiente cerrado.

A una conversión p ,

$$[\text{C}] = [\text{A}] = c_0(1 - p), \quad [\text{Am}] = [\text{H}_2\text{O}] = c_0p.$$

Según el modelo de equilibrio del problema,

$$K = \frac{[\text{Am}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}][\text{A}]} = \frac{(c_0p)^2}{[c_0(1 - p)]^2} = \left(\frac{p}{1 - p} \right)^2.$$

Por tanto,

$$\frac{p}{1 - p} = \sqrt{576} = 24, \quad p = \frac{24}{25} = 0.960.$$

Aplicando la relación de recuento de cadenas del apartado 5.2,

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1 - p} = 25.$$

Así, la media en el equilibrio es de **25 residuos de monómero por cadena**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Fosfolípidos en las membranas

Tema III - Química de las moléculas funcionales en la naturaleza

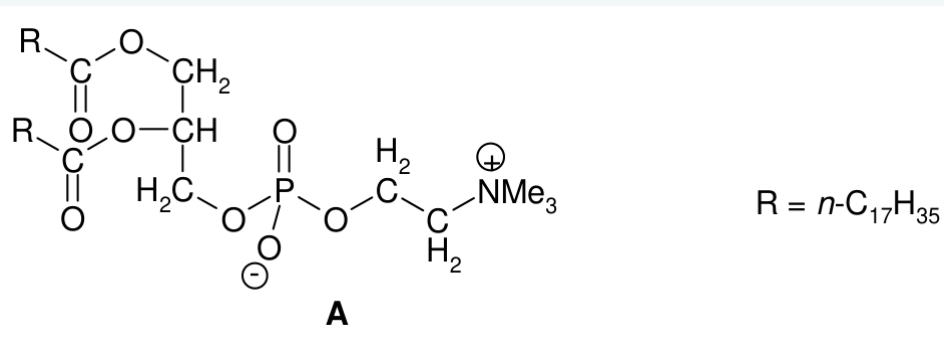
Uno de los retos de la química es descubrir qué hace la naturaleza y cómo se relacionan las estructuras de las moléculas biológicamente activas con las funciones que desempeñan.

PROBLEMA 6

Fosfolípidos en las membranas

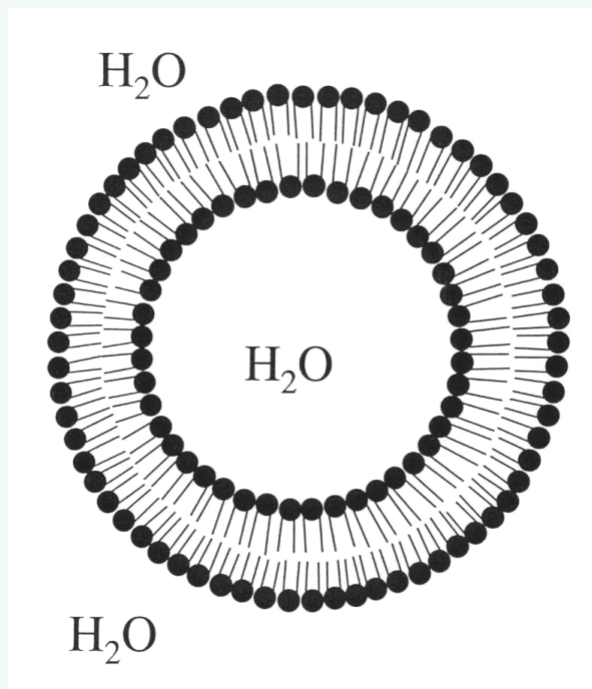
Las membranas celulares biológicas son ensamblajes moleculares complejos, funcionales y no covalentes, constituidos principalmente por lípidos y proteínas. Su función es de vital importancia para los procesos vitales. Separan la célula de su entorno y también determinan el flujo específico

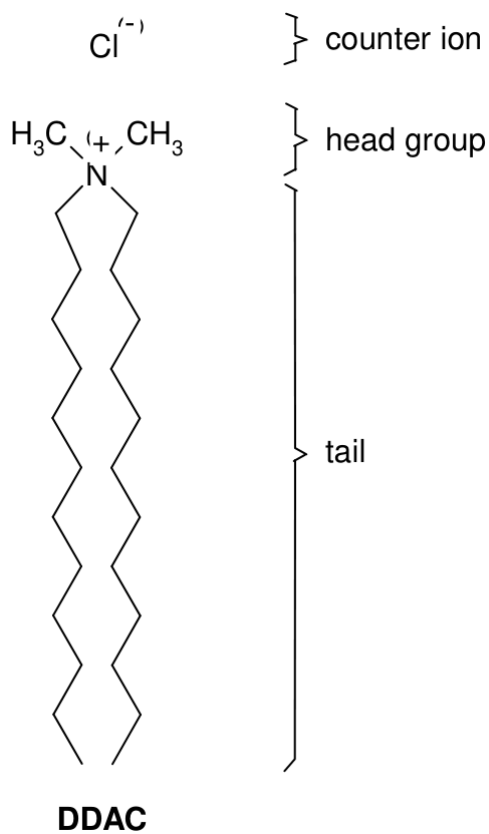
de información entre el contenido celular y el entorno. Los fosfolípidos se encuentran entre los componentes más importantes de las membranas celulares. Un ejemplo es el compuesto **A**.



Al dispersarse en agua (por encima de una concentración crítica baja), el compuesto **A** forma estructuras cerradas de bicapa, denominadas liposomas, que se emplean como compuestos modelo para estudiar aspectos de la química de las membranas celulares, estructuralmente mucho más complejas. Los liposomas son agregados globulares cuyas cabezas polares o iónicas están en contacto con el agua y cuyas colas alquílicas quedan confinadas en un núcleo hidrófobo. La estructura de bicapa encierra un compartimento interior acuoso.

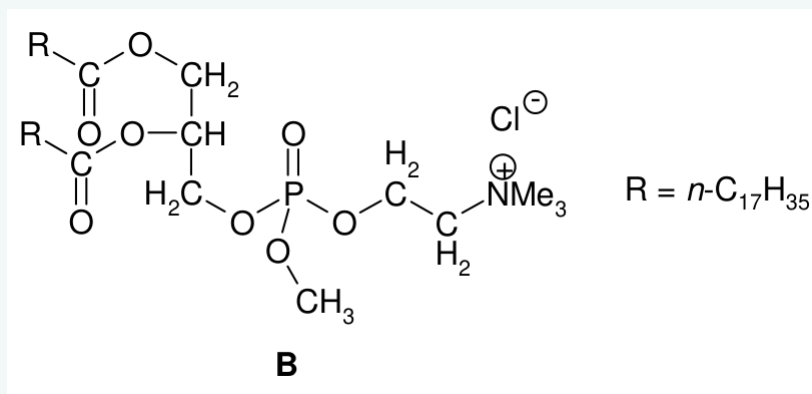
Los tensioactivos *sintéticos* de dos colas también forman ensamblajes cerrados de bicapa similares a los liposomas, pero que en este caso se denominan vesículas. Un ejemplo es el cloruro de di-*n*-dodecildimetilamonio (**DDAC**).





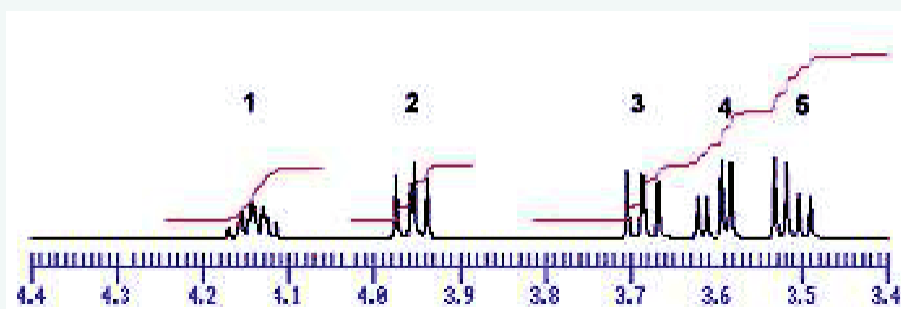
6.1 (a) ¿Cuántos estereoisómeros son posibles para el compuesto **A**?

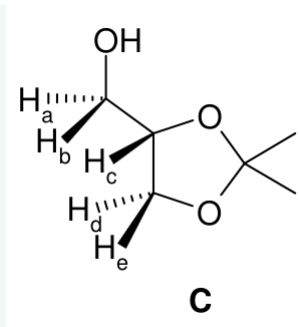
(b) ¿Cuántos estereoisómeros son posibles para el fosfato de trialquilo **B**?



Un precursor para la síntesis del compuesto **A** es el acetónido **C**, derivado del glicerol. A continuación se muestra parte del espectro de RMN de ^1H del compuesto **C**.

6.2 ¿Qué número de señal del espectro de RMN de ^1H corresponde al protón H_c ?





La bicapa de un liposoma puede caracterizarse mediante V (el volumen de las cadenas hidrocarbonadas), a_0 (el área óptima de la sección transversal de las cabezas del fosfolípido en el agregado) y l_c (la longitud máxima de cadena que puede adoptar el grupo alquilo). Una buena aproximación para las colas alquílicas no ramificadas que contienen n átomos de carbono proporciona:

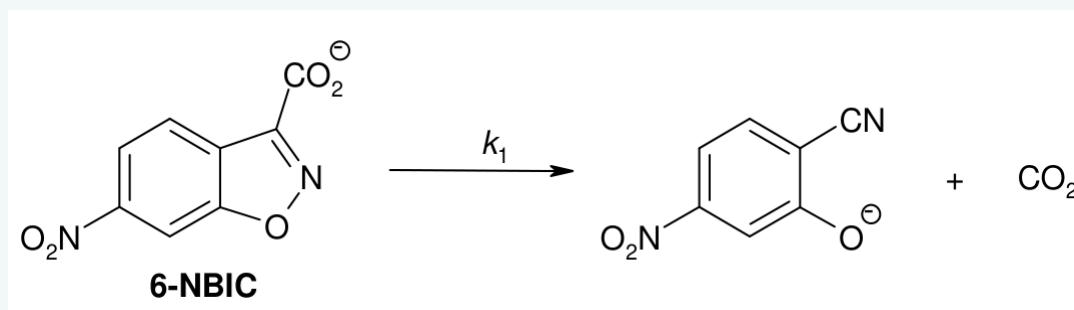
$$V = (27.4 + 26.99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$$

Para valores muy grandes de n , las interacciones entre las colas predominan sobre las repulsiones entre las cabezas.

6.3 Calcule el área mínima de la sección transversal de las cabezas para dichos valores muy grandes de n .

Las vesículas formadas por **DDAC** (por encima de su concentración vesicular crítica, c_{vc}) catalizan la descarboxilación unimolecular del 6-nitrobenzisoxazol-3-carboxilato (**6-NBIC**).



En agua a 25°C , $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. A la concentración c_1 de **DDAC** a la que el **6-NBIC** queda completamente unido a las vesículas, $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.4 Esboce una gráfica de k_1 frente a $[\text{DDAC}]$ para $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3c_1$.

6.5 La razón principal de la catálisis eficaz de la descarboxilación del **6-NBIC** por las vesículas de **DDAC** es:

- ☐ La descarboxilación está catalizada por los iones Cl^- unidos a la superficie de las vesículas.
- ☐ La pérdida eficaz de hidratación del grupo carboxilato del 6-NBIC unido a las vesículas.
- ☐ La fuerte unión del CO_2 en el interior de la vesícula.
- ☐ La fuerte unión del producto orgánico de la reacción a las vesículas en comparación con la del 6-NBIC.

Marque la respuesta correcta.

Respuestas

- **6.1(a): 2 estereoisómeros**, un par de enantiómeros.
- **6.1(b): 4 estereoisómeros**, que constituyen dos pares de enantiómeros.
- **6.2: Señal 1**, aproximadamente a $\delta = 4.14$ ppm.
- **6.3:** $a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2$ por cabeza.
- **6.4:** Comience en $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; por encima de la cvc, aumente hacia $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, alcanzando la meseta al llegar a c_1 . Manténgase en esta meseta hasta $3c_1$.
- **6.5: La segunda opción:** la pérdida eficaz de hidratación del grupo carboxilato del 6-NBIC unido a las vesículas.

Solución

6.1(a) — Estereoisómeros de A

El compuesto **A** es la diestearoilfosfatidilcolina. Su carbono central del glicerol está unido a cuatro grupos diferentes: un hidrógeno, un oxígeno de éster, un grupo metileno terminal esterificado y un grupo metileno terminal fosforilado. Por tanto, es estereogénico.

El átomo de fósforo **no** es un centro estereogénico adicional. Sus dos átomos de oxígeno no esterificados son constitucionalmente equivalentes: el dibujo con un doble enlace y un oxígeno con carga negativa representa una estructura contribuyente de resonancia. El nitrógeno del trimetilamonio tampoco es estereogénico, porque tres de sus sustituyentes son grupos metilo idénticos.

Por consiguiente, hay un centro estereogénico:

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

Los dos enantiómeros son:

Configuración en el carbono del glicerol	SMILES isomérico
<i>R</i> -diestearoilfosfatidilcolina	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
<i>S</i> -diestearoilfosfatidilcolina	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

6.1(b) — Estereoisómeros de B

El compuesto **B** es el éster O-metílico del grupo fosfato de la diestearoilfosfatidilcolina, en forma de su sal de cloruro.

El centro estereogénico del glicerol se conserva. El fósforo tiene ahora cuatro ligandos diferentes que contienen oxígeno: un oxígeno oxo, un grupo metoxi, el grupo derivado de la colina y el grupo derivado del glicerol. Su disposición aproximadamente tetraédrica introduce, por tanto, un segundo centro estereogénico.

No hay simetría interna que dé lugar a una forma meso, de modo que

$$N_{\text{estereoisómeros}} = 2^2 = \boxed{4}.$$

Escribiendo las configuraciones en el orden **(carbono del glicerol, fósforo)**:

Configuración	SMILES isomérico
(R, R)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[C1-]</chem>
(S, R)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[C1-]</chem>
(R, S)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[C1-]</chem>
(S, S)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[C1-]</chem>

Los pares de enantiómeros son (R, R)/(S, S) y (R, S)/(S, R).

6.2 — Asignación de H_c

El compuesto **C** es el acetónido de glicerol, también llamado **solketal** o **(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol**. El enantiómero representado es el *S*, con SMILES CC1(C)OC[C@H](CO)O1.

El protón metínico H_c tiene cuatro protones vecinos vicinales:

$$H_a, H_b, H_d, H_e.$$

Los dos protones de cada grupo metileno son diastereotópicos y no tienen por qué presentar constantes de acoplamiento iguales con H_c . Por ello, H_c puede dar un doblete de dobletes de dobletes de dobletes, cuyas líneas solapadas o no resueltas producen un multiplete complejo.

En cambio, cada uno de los demás protones señalados tiene un protón geminal y un protón metínico vecino vicinal, lo que da lugar a un patrón principal de desdoblamiento más sencillo.

Por tanto, el multiplete complejo situado aproximadamente a 4.14 ppm, señalado con el número **1**, corresponde a H_c :

Señal 1.

6.3 — Área mínima de las cabezas

En la disposición límite de empaquetamiento denso, el volumen hidrocarbonado asociado a una cabeza ocupa una columna de área transversal a_0 y proyección de la cadena l :

$$V = a_0 l.$$

Como la proyección de la cadena no puede superar l_c ,

$$a_0 \geq \frac{V}{l_c}.$$

El área más pequeña corresponde a la extensión máxima de la cadena. Utilizando V tal como se define en el enunciado:

$$\begin{aligned}
 a_{0,\min} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3}{(0.154 + 0.1265n) \text{ nm}} \\
 &= \frac{26.99 \times 10^{-3}}{0.1265} \text{ nm}^2 \\
 &= 0.213359 \dots \text{ nm}^2.
 \end{aligned}$$

Por tanto,

$$a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2 \text{ por cabeza}.$$

6.4 — Constante de velocidad frente a la concentración de DDAC

El DDAC es el **cloruro de di-*n*-dodecildimetilamonio**, SMILES CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)CCCCCCCCCCCC.[Cl-].

Sea f_b la fracción de sustrato unido a las vesículas. Según la descripción habitual de intercambio rápido, la constante de velocidad observada de primer orden es

$$k_1 = (1 - f_b)k_w + f_b k_v,$$

donde

$$k_w = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}, \quad k_v = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Represente en el eje horizontal $[\text{DDAC}]$, desde 0 hasta $3c_1$, y en el eje vertical k_1 , en s^{-1} . La curva debe presentar las siguientes características:

1. **Desde cero hasta la cvc:** una línea de base aproximadamente horizontal a $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
2. **Por encima de la cvc:** un aumento monótono a medida que una fracción creciente de 6-NBIC se une a las vesículas.
3. **En c_1 :** la curva alcanza el valor correspondiente a la unión completa, $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
4. **Desde c_1 hasta $3c_1$:** una meseta horizontal a $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Como la reacción es unimolecular, las vesículas adicionales no aumentan la constante de velocidad intrínseca una vez que todo el sustrato está unido. El valor de la meseta es aproximadamente

$$\frac{k_v}{k_w} = \frac{2.1 \times 10^{-3}}{3.1 \times 10^{-6}} \approx 6.8 \times 10^2$$

veces el valor en medio acuoso. Por tanto, en una escala vertical lineal, la línea de base inicial se sitúa muy cerca de cero.

6.5 — Origen del efecto catalítico

El reactivo y los productos pertinentes son:

Especie	SMILES
6-Nitro-1,2-benzisoxazol-3-carboxilato, 6-NBIC	<chem>O=C([O-])c1noc2cc([N+](=O)[O-])ccc12</chem>
2-Ciano-5-nitrofenolato	<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[O-]</chem>
Dióxido de carbono	<chem>O=C=O</chem>

Su ecuación ajustada, expresada mediante fórmulas moleculares, es



La transformación implica la descarboxilación y la apertura del anillo heterocíclico: la formación del grupo nitrilo va acompañada de la ruptura del enlace nitrógeno–oxígeno, cuyo par de electrones se desplaza hacia el oxígeno que se convierte en el oxígeno del fenolato.

En agua, SMILES o, los enlaces de hidrógeno estabilizan fuertemente la carga localizada del carboxilato del reactivo. La unión en la interfase de la vesícula reduce esta hidratación. En consecuencia, el reactivo pierde más estabilización por solvatación que el estado de transición, en el que la carga se está redistribuyendo durante la descarboxilación y la apertura del anillo. Esto reduce la energía libre de activación y acelera la reacción.

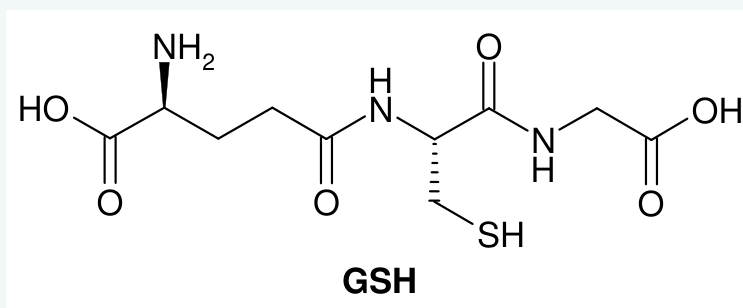
Por tanto, marque:

Pérdida eficaz de hidratación del grupo carboxilato del 6-NBIC unido a las vesículas.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Glutación, un minipéptido esencial

El glutatión, abreviado como GSH, es un pequeño péptido presente en casi todos los tejidos de los animales. El GSH desempeña importantes funciones biológicas, como la detoxificación de sustancias químicas electrófilas y la reducción de peróxidos (orgánicos) en la sangre. Un compuesto electrófilo reacciona irreversiblemente con el GSH, especialmente en el hígado, para dar un producto primario que, mediante una serie de biotransformaciones, se convierte en un denominado *ácido mercaptúrico*, que se excreta por la orina. Los oxidantes reaccionan con el GSH para dar el disulfuro GSSG, que puede volver a convertirse en GSH por acción enzimática de reductasas. La relación GSH/GSSG en la mayoría de las células es ≥ 500 .



7.1 (a) ¿Cuántos residuos de aminoácidos hay en el GSH?

(b) Dibuje las estructuras de los aminoácidos correspondientes y marque los centros quirales con un asterisco.

Un ácido mercaptúrico **A** aislado de la orina de una persona que ha estado expuesta al acrilonitrilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) tiene la fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. El espectro de RMN de ^1H de **A** en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ se muestra en la Figura 1. Cuando el producto se trata previamente con D_2O , las señales a δ 12.8 y δ 6.8 dejan de estar presentes y la señal 3 se simplifica.

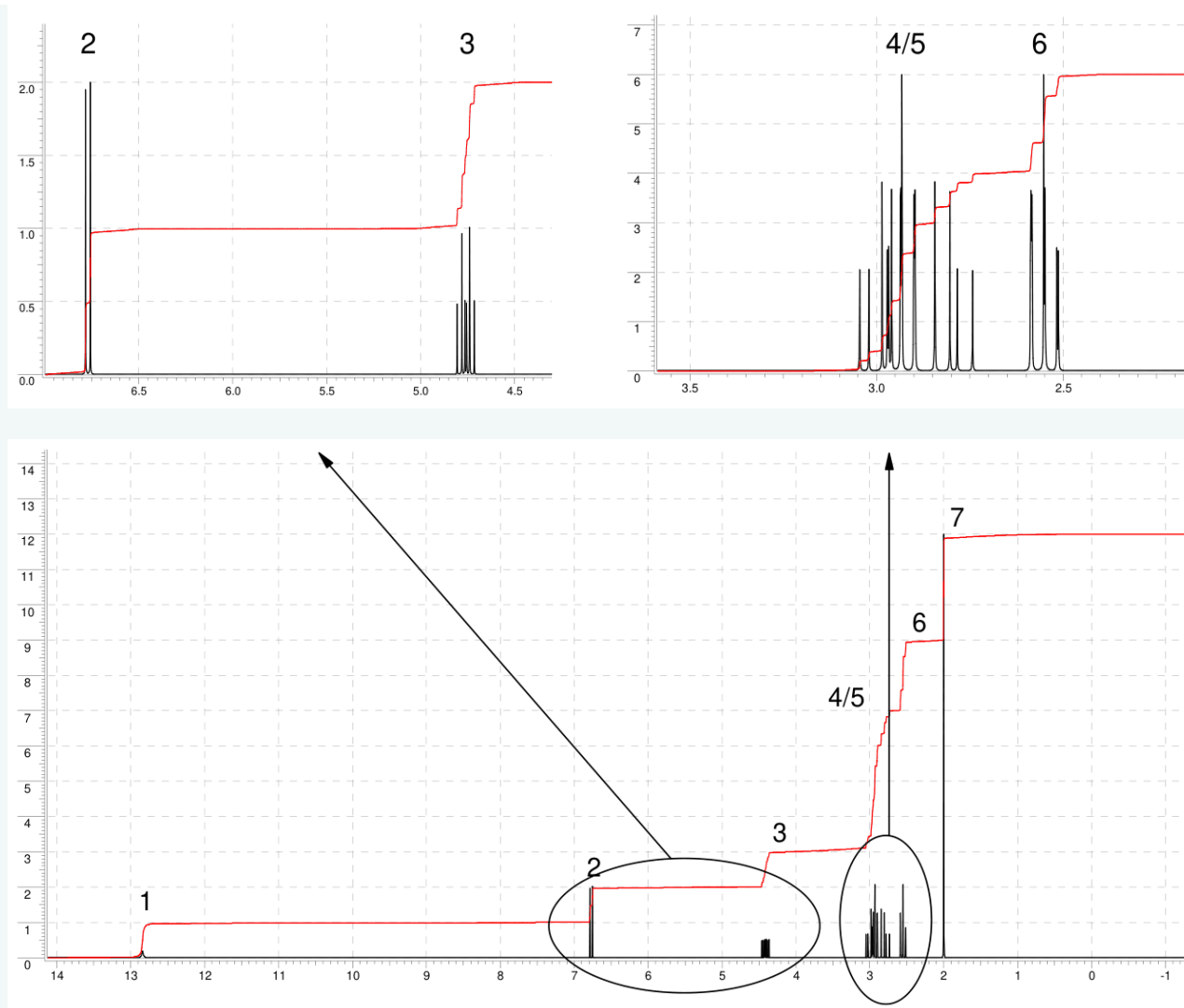


Figura 1

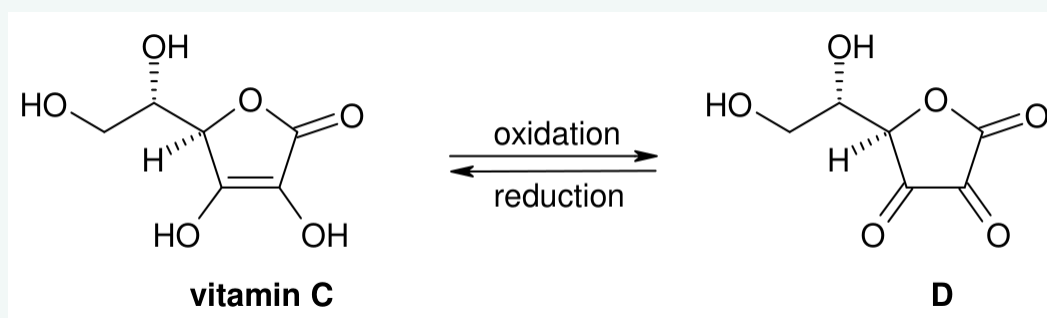
7.2 (a) Las señales de RMN corresponden a protones de los siguientes grupos: CH, CH₂, CH₃, OH y NH. Indique el grupo de protones apropiado en las casillas correspondientes a las señales 1 – 7.

Señales	1	2	3	4/5	6	7
Protones						

(b) ¿Cuántos átomos de carbono del compuesto **A** no tienen ningún protón unido?

(c) Dibuje la estructura del compuesto **A**.

La vitamina C (ácido ascórbico) reacciona con los oxidantes para dar ácido deshidroascórbico **D**



7.3 Comer frutas y verduras frescas es saludable

- [] porque la vitamina C forma un complejo con el GSH.
- [] porque la vitamina C reacciona con compuestos electrófilos.
- [] porque la vitamina C elimina los oxidantes y evita la disminución no deseada de GSH.
- [] por muchas razones, pero ninguna de ellas tiene relación con el GSH.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1(a): Tres residuos de aminoácidos.**
- **7.1(b):**
- **Ácido L-glutámico:** N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O. Marque su carbono α con un asterisco; tiene configuración *S*.
- **L-Cisteína:** N[C@@H](CS)C(=O)O. Marque su carbono α con un asterisco; tiene configuración *R*.
- **Glicina:** NCC(=O)O. **No tiene ningún centro quiral.**
- **7.2(a):** 1 : OH; 2 : NH; 3 : CH; 4/5 : dos grupos CH₂; 6 : CH₂; 7 : CH₃.
- **7.2(b): Tres:** el carbono del carboxilo, el carbono carbonílico de la amida y el carbono del nitrilo.
- **7.2(c): N-Acetil-S-(2-cianoetil)-L-cisteína,** CC(=O)N[C@@H](CSCCC#N)C(=O)O. Su carbono α tiene configuración *R*.
- **7.3:** Seleccione la **tercera afirmación:** «porque la vitamina C elimina los oxidantes y evita la disminución no deseada de GSH».

Solución

7.1(a)

El GSH es **γ -L-glutamyl-L-cisteinilglicina**, con SMILES N[C@@H](CCC(=O)N[C@@H](CS)C(=O)NCC(=O)O)C(=O)O.

Los dos enlaces amida conectan un residuo de ácido glutámico, un residuo de cisteína y un residuo de glicina. Por tanto, el GSH contiene **tres residuos de aminoácidos**. El enlace del grupo glutamil utiliza el grupo carboxilo de la cadena lateral del ácido glutámico.

7.1(b)

Los aminoácidos libres tienen las siguientes estructuras. Un asterisco sobre un grupo CH marca su átomo de carbono.

Aminoácido	Estructura con el centro quiral marcado	Configuración
Ácido L-glutámico	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<i>S</i>
L-Cisteína	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{SH}$	<i>R</i>
Glicina	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Aquiral

El carbono α del ácido glutámico y el de la cisteína tienen, cada uno, cuatro sustituyentes diferentes. El carbono α de la glicina tiene dos átomos de hidrógeno idénticos y, por tanto, no es quiral.

La L-cisteína tiene configuración *R* porque su cadena lateral, que contiene azufre, tiene mayor prioridad CIP que su grupo carboxilo; esto no cambia su designación como L-aminoácido.

7.2(a)

Los incrementos de la integral proporcionan el número de protones:

Señal	δ aproximado / ppm	Número de protones	Asignación
1	12.8	1	OH de ácido carboxílico
2	6.8	1	NH de amida
3	4.8	1	CH
4/5	2.7–3.1	4 en conjunto	Dos grupos CH_2
6	2.55	2	CH_2
7	2.0	3	CH_3

Las señales 1 y 2 desaparecen tras el tratamiento con D_2O , lo que permite identificar hidrógenos intercambiables. La señal a campo muy bajo, a $\delta 12.8$, es característica de un protón de ácido carboxílico. En consecuencia, la señal 2 corresponde al protón de NH.

La integral de la señal 3 corresponde a un protón y se asigna al $\alpha\text{-CH}$ del aminoácido. Su simplificación tras el intercambio con deuterio muestra que parte de su desdoblamiento original se debía al acoplamiento con el protón de NH vecino.

Las integrales restantes permiten identificar tres grupos metileno y un grupo metilo. El total es de

$$1 + 1 + 1 + 4 + 2 + 3 = 12$$

hidrógenos, en concordancia con $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$.

7.2(b)

Los hidrógenos unidos a carbono pertenecen a un grupo CH, tres grupos CH_2 y un grupo CH_3 . Estos representan

$$1 + 3 + 1 = 5$$

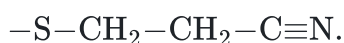
átomos de carbono. Puesto que **A** contiene ocho átomos de carbono, el número de ellos sin hidrógenos unidos es

$$\boxed{8 - 5 = 3}.$$

En la estructura identificada, estos son los dos carbonos carbonílicos y el carbono del nitrilo.

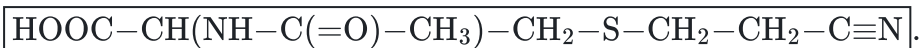
7.2(c)

El acrilonitrilo, $\text{C}=\text{CC}\equiv\text{N}$, es un alqueno activado. La adición conjugada del azufre de la cisteína del GSH al carbono terminal del alqueno produce el fragmento



La porción de cisteína aporta el grupo ácido carboxílico, el $\alpha\text{-CH}$ y otro grupo metileno unido al azufre. La eliminación de las porciones glutamyl y glicil y la acetilación del grupo amino restante producen el ácido mercaptúrico.

La señal del metilo cerca de $\delta 2.0$, junto con el NH de la amida, respalda la presencia de un grupo N-acetilo, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. La combinación de estos fragmentos da



Por tanto, **A** es **N-acetil-S-(2-cianoetil)-L-cisteína**, CC(=O)N[C@@H](CSCCC#N)C(=O)O. Dibuje el carbono α con la configuración *R* que conserva del residuo de cisteína del GSH.

La estructura explica todas las señales:

- Los hidrógenos del ácido carboxílico y de la amida dan las señales 1 y 2.
- El α -CH da la señal 3.
- Los dos grupos metileno adyacentes al azufre dan las señales solapadas 4/5.
- El metileno adyacente al nitrilo da la señal 6.
- El grupo metilo del acetilo da la señal 7.

Su número de hidrógenos es $1_{\text{OH}} + 1_{\text{NH}} + 1_{\text{CH}} + 6_{\text{CH}_2} + 3_{\text{CH}_3} = 12$. Sus tres átomos de oxígeno pertenecen al ácido carboxílico y a la amida, y sus dos átomos de nitrógeno pertenecen a la amida y al nitrilo.

Como comprobación adicional, el grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 + 2 - 12}{2} = 4.$$

Los dos grupos carbonilo contribuyen con dos unidades, y el triple enlace del nitrilo contribuye con otras dos.

7.3

Seleccione la **tercera afirmación**.

La vitamina C, **ácido L-ascórbico**, OC[C@H](O)[C@H]1OC(=O)C(O)=C1O, reduce los oxidantes al tiempo que se oxida a **ácido deshidroascórbico D**, OC[C@H](O)[C@H]1OC(=O)C(=O)C1=O, tal como se representa en el enunciado. La semirreacción de oxidación ajustada correspondiente es



Al ceder electrones a los oxidantes, la vitamina C reduce la cantidad de GSH que debe consumirse para eliminarlos, lo que ayuda a preservar el glutatión reducido.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Lámparas de iluminación

Tema IV - Química relacionada con la luz y la energía

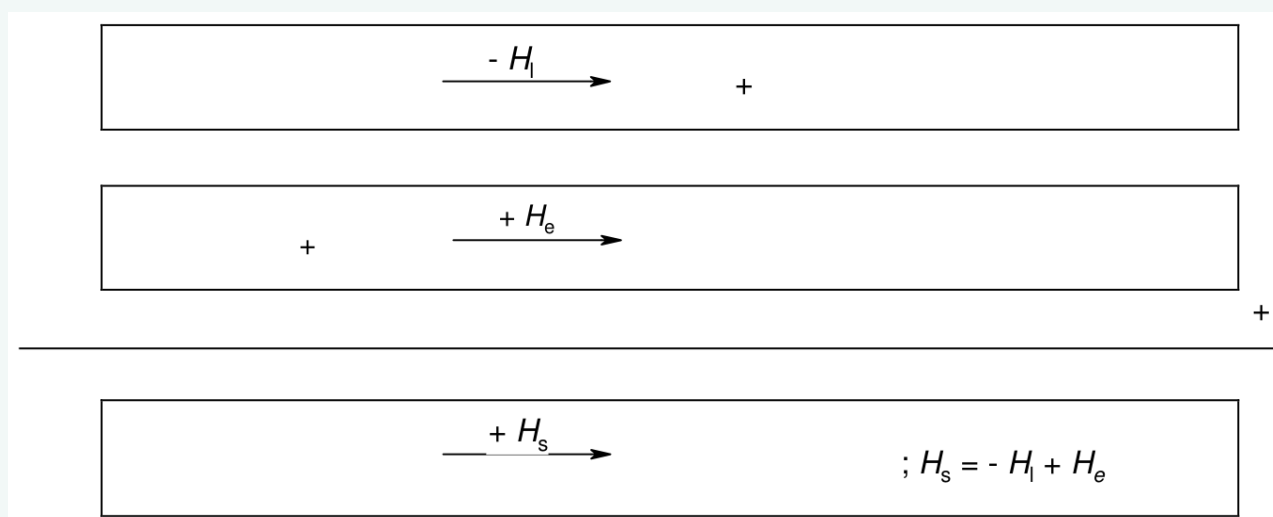
La química desempeña un papel fundamental a la hora de satisfacer nuestras necesidades de luz y energía. Nuestra vida es inconcebible sin luz artificial y sin energía para la movilidad.

PROBLEMA 8

LÁMPARAS DE ILUMINACIÓN

Desde 1891 se fabrican lámparas de iluminación en los Países Bajos. La mejora actual con respecto a la primera lámpara es enorme, especialmente con la introducción de las lámparas de descarga en gases. La vida útil ha aumentado en varios órdenes de magnitud. El color también es un aspecto importante. Actualmente se incorporan compuestos de metales de las tierras raras, como CeBr_3 , para alcanzar una temperatura de color de 6000 K en la lámpara. Estos compuestos son sólidos iónicos a temperatura ambiente y, al calentarlos, subliman parcialmente y producen un vapor de moléculas neutras de haluros metálicos. Para lograr una presión de vapor elevada, la entalpía de sublimación debe ser lo más baja posible.

8.1 Proponga un ciclo termoquímico (ley de Hess) para la sublimación de CeBr_3 , pasando por un vapor de iones mononucleares. ($H_l = H_{\text{lattice}}$; $H_e = H_{\text{electrostatic}}$; $H_s = H_{\text{sublimation}}$; H no es absoluta, H significa ΔH)



La energía reticular del sólido puede calcularse mediante la fórmula de Born-Landé:

$$H_l = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

El factor $f e^2$ (necesario para calcular la energía reticular en kJ mol^{-1}) vale 139 cuando los radios iónicos se introducen en nm. La constante de Madelung A para la red es 2.985. El exponente de Born n es 11. Las cargas de los iones Z_+ y Z_- son números enteros (Z_- es negativo). Para calcular la energía del CeBr_3 gaseoso (cuando se forma a partir de iones), puede utilizarse la misma fórmula de Born-Landé sin A . La estructura del CeBr_3 en fase gaseosa es trigonal plana. El radio de Ce^{3+} es 0.115 nm y el de Br^- es 0.182 nm.

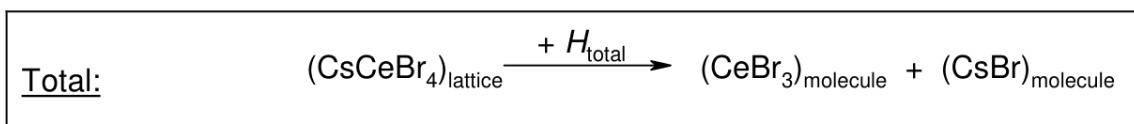
8.2 Calcule la entalpía de sublimación de CeBr_3 (en números enteros; ¡preste atención a los signos!).

Se ha intentado fabricar una lámpara mejor añadiendo una cantidad estequiométrica de CsBr al CeBr_3 de la lámpara, lo que da lugar a CsCeBr_4 sólido a temperatura ambiente. Al disminuir la temperatura de sublimación, aumentará asimismo la vida útil de la lámpara. La red de CsCeBr_4

presenta una estructura de tipo NaCl, con Cs^+ como cationes y CeBr_4^- tetraédricos como aniones complejos. La sublimación de CsCeBr_4 produce un vapor de moléculas de CsBr y CeBr_3 .

8.3 Escriba las ecuaciones de reacción del ciclo termoquímico (ley de Hess) de este proceso, en el que algunas etapas implican iones CeBr_4^- , iones mononucleares y/o moléculas neutras en fase gaseosa.

<u>Step 1:</u>		$\xrightarrow{+ H_1}$		+	
<u>Step 2:</u>	+	$\xrightarrow{+ H_2}$			
<u>Step 3:</u>	+	$\xrightarrow{+ H_3}$			
<u>Step 4:</u>	+	$\xrightarrow{+ H_4}$			



8.4 Calcule la entalpía de sublimación de CsCeBr_4 (en números enteros).

Utilice la fórmula de Born–Landé para todas las etapas del proceso e indique también las energías de cada etapa (¡preste atención a los signos!). La constante de Madelung del NaCl es 1.75. La distancia Cs–Ce en la red es 0.617 nm. El anión CeBr_4^- es un tetraedro en el que la relación entre la arista y la distancia entre un vértice del tetraedro y el centro de gravedad (radio circunscrito) es $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$. El exponente de Born del CsBr es 11. El radio de Cs^+ es 0.181 nm.

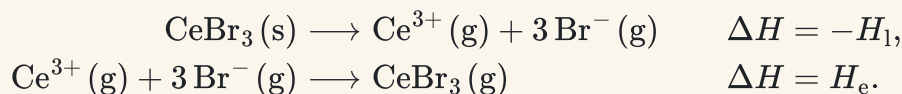
8.5 Conclusión en relación con las respuestas anteriores: ¿Fue una buena idea añadir CsBr ? Marque la respuesta correcta.

- ☐ Añadir CsBr es contraproducente.
- ☐ Añadir CsBr no tiene ninguna influencia.
- ☐ Añadir CsBr es ventajoso.
- ☐ A partir de estos datos no se puede dar una respuesta clara.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 8.1



Por tanto, $\text{CeBr}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CeBr}_3(\text{g})$, con

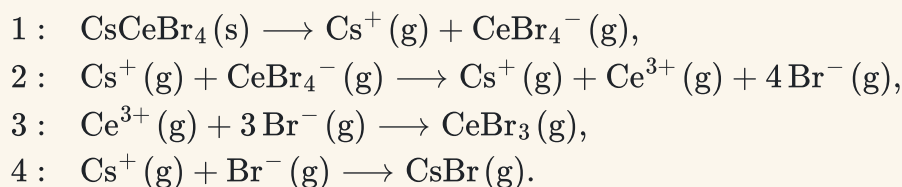
$$\boxed{H_s = -H_1 + H_e}.$$

- 8.2

$$H_1 = -3810, \quad H_e = -3092, \quad \boxed{H_s = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Todas las energías indicadas se expresan en kJ mol^{-1} .

- 8.3 Un orden coherente de las cuatro etapas es



Su suma es



- 8.4 Para el orden anterior:

$$\boxed{H_1 = +358, \quad H_2 = +3542, \quad H_3 = -3092, \quad H_4 = -348 \quad (\text{kJ mol}^{-1})}$$

$$\boxed{H_{\text{total}} = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

- 8.5 Marque «Añadir CsBr es ventajoso».

Solución

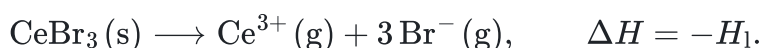
8.1 — Ciclo termoquímico del bromuro de cerio(III)

Las especies son los iones cerio(III), Ce^{3+} , SMILES [Ce+3]; los iones bromuro, Br^{-} , SMILES [Br-]; y el bromuro de cerio(III) gaseoso neutro, CeBr_3 , SMILES conectado [Ce](Br)(Br)Br. La molécula gaseosa es trigonal plana, con el Ce en el centro y tres átomos de Br en los vértices de un triángulo equilátero. El SMILES no especifica esta geometría.

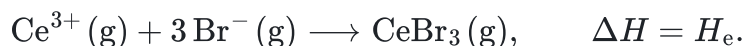
El bromuro de cerio(III) sólido es una red iónica extendida; la composición de su unidad fórmula puede representarse mediante [Ce+3].[Br-].[Br-].[Br-].

La expresión de Born–Landé dada utiliza las cargas iónicas con su signo. En consecuencia, $H_1 < 0$ describe la formación de la red a partir de iones gaseosos separados. Por tanto, romper la red requiere $-H_1 > 0$.

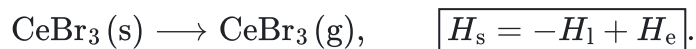
Complete el primer recuadro de reacción con



Complete el segundo recuadro con la asociación de los iones gaseosos para formar una molécula neutra:



Al sumar estas ecuaciones se cancelan todos los iones gaseosos. Por tanto, el recuadro inferior es



8.2 — Entalpía de sublimación del bromuro de cerio(III)

Definimos el factor común

$$C = fe^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 139 \left(1 - \frac{1}{11}\right) = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

La separación Ce–Br es

$$r = 0.115 + 0.182 = 0.297 \text{ nm}.$$

Aplicando la expresión reticular dada una vez por mol de CeBr_3 ,

$$H_{\text{l}} = C \frac{(3)(-1)(2.985)}{0.297} = -3810.06 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para la molécula gaseosa, sumamos las energías de cada par distinto de iones, utilizando la expresión indicada sin constante de Madelung.

Hay tres pares Ce–Br atractivos. También hay tres pares Br–Br repulsivos, cuya separación se obtiene a partir del ángulo Br–Ce–Br de 120° :

$$d_{\text{Br-Br}} = \sqrt{r^2 + r^2 - 2r^2 \cos 120^\circ} = \sqrt{3} r = 0.514419 \text{ nm}.$$

Así,

$$\begin{aligned} H_{\text{e}} &= C \left[3 \frac{(3)(-1)}{r} + 3 \frac{(-1)(-1)}{\sqrt{3} r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-9 + \frac{3}{\sqrt{3}} \right) \\ &= -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La contribución atractiva es $-3829.20 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que la repulsión bromuro–bromuro contribuye con $+736.93 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La ley de Hess da

$$\begin{aligned} H_{\text{s}} &= -(-3810.06) + (-3092.27) \\ &= 717.78 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto, redondeando al entero solicitado,

$$\boxed{H_{\text{s}}(\text{CeBr}_3) = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

8.3 — Ciclo termoquímico del tetrabromidocerato(III) de cesio

Las especies adicionales son:

Especie	Nombre	SMILES	Geometría
Cs^+	Ion cesio	[Cs+]	Monoatómica

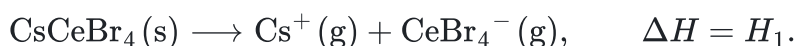
Especie	Nombre	SMILES	Geometría
CeBr_4^-	Ion tetrabromidocerato(III)	$[\text{Ce-}](\text{Br})(\text{Br})(\text{Br})\text{Br}$	Ce en el centro de un tetraedro regular de átomos de Br
$\text{CsBr}(\text{g})$	Molécula de bromuro de cesio	$[\text{Cs}]\text{Br}$	Diatómica

Los SMILES conectados codifican la conectividad y la carga global. En particular, la carga formal de $[\text{Ce-}]$ no indica el estado de oxidación: el Ce es +3 en CeBr_4^- . La geometría tetraédrica debe indicarse por separado.

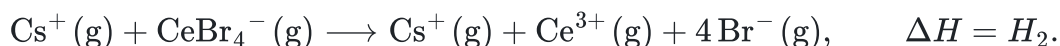
El tetrabromidocerato(III) de cesio sólido, CsCeBr_4 , tiene la representación de unidad fórmula $[\text{Cs+}][\text{Ce-}](\text{Br})(\text{Br})(\text{Br})\text{Br}$. Su red extendida de tipo sal gema está formada por cationes cesio y aniones complejos tetraédricos.

Complete los cuatro recuadros de reacción como sigue.

1. Separe la red en sus iones constituyentes gaseosos:



2. Disocie el anión complejo en iones mononucleares:



El ion cesio es un espectador y su contribución neta a la entalpía de esta etapa es nula.

3. Forme una molécula gaseosa de bromuro de cerio(III):



4. Forme una molécula gaseosa de bromuro de cesio:



Todos los iones intermedios se cancelan al sumar:



$$\boxed{H_{\text{total}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4}.$$

8.4 — Entalpía de sublimación del tetrabromidocerato(III) de cesio

Utilizamos $C = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}$ en todos los cálculos.

Para la **etapa 1**, la red contiene iones de cargas +1 y -1. Su separación es la distancia Cs–Ce dada, 0.617 nm. Al invertir la formación de la red se obtiene

$$H_1 = -C \frac{(+1)(-1)(1.75)}{0.617} = +358.41 \text{ kJ mol}^{-1},$$

por lo que

$$\boxed{H_1 = +358 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Para la **etapa 2**, calculamos la energía de formación del anión complejo tetraédrico a partir de sus iones mononucleares y después invertimos el signo.

Las cuatro distancias Ce–Br son $r = 0.297 \text{ nm}$. Cada uno de los seis pares Br–Br se sitúa a lo largo de una arista del tetraedro, por lo que

$$d_{\text{Br-Br}} = 1.633r = 1.633(0.297) = 0.485001 \text{ nm.}$$

La energía de formación del ion complejo es

$$\begin{aligned} E_4 &= C \left[4 \frac{(3)(-1)}{r} + 6 \frac{(-1)(-1)}{1.633r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-12 + \frac{6}{1.633} \right) \\ &= -3542.34 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La disociación es el proceso inverso:

$$H_2 = -E_4 = +3542.34 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_2 = +3542 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Para la **etapa 3**, la formación de CeBr_3 gaseoso se calculó en 8.2:

$$H_3 = -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \boxed{H_3 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Para la **etapa 4**, la separación cesio-bromuro es

$$r_{\text{Cs-Br}} = 0.181 + 0.182 = 0.363 \text{ nm.}$$

Hay un par iónico atractivo y no hay factor de Madelung:

$$H_4 = C \frac{(+1)(-1)}{0.363} = -348.11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_4 = -348 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Sumando los valores sin redondear,

$$\begin{aligned} H_{\text{total}} &= 358.41 + 3542.34 - 3092.27 - 348.11 \\ &= 460.37 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{H_s(\text{CsCeBr}_4) = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Este valor corresponde a un mol de CsCeBr_4 sólido, que produce un mol de CeBr_3 gaseoso y un mol de CsBr gaseoso.

8.5 — Efecto de añadir bromuro de cesio

Ambos procesos de sublimación producen un mol de CeBr_3 gaseoso por mol de sólido inicial que contiene cerio, pero

$$460 \text{ kJ mol}^{-1} < 718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

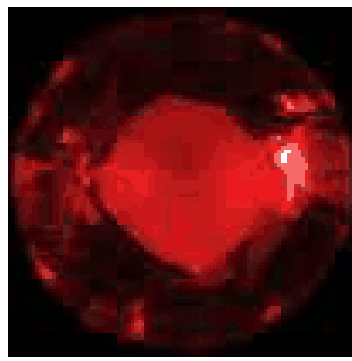
De acuerdo con el criterio entálpico especificado en el problema, añadir CsBr hace, por tanto, más favorable la vaporización y permite el funcionamiento a una temperatura más baja, lo que aumenta la vida útil de la lámpara.

Marque la **tercera opción: «Añadir CsBr es ventajoso»**.

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

Problema 9: Rubí rojo

Los cristales de rubí tienen un color rojo intenso y son muy conocidos por su uso en joyería. No mucha gente sabe que el corazón del primer láser, construido en 1960 por Maiman, era un gran cristal de rubí. El color rojo del rubí se debe a la absorción de luz por los iones Cr^{3+} incorporados en cristales incoloros de óxido de aluminio (Al_2O_3). El ion Cr^{3+} tiene 3 electrones en la subcapa $3d$, y la absorción de luz se debe a transiciones electrónicas entre orbitales $3d$ de menor y mayor energía.



9.1 Indique cuál de los cuatro espectros de absorción corresponde al rubí.

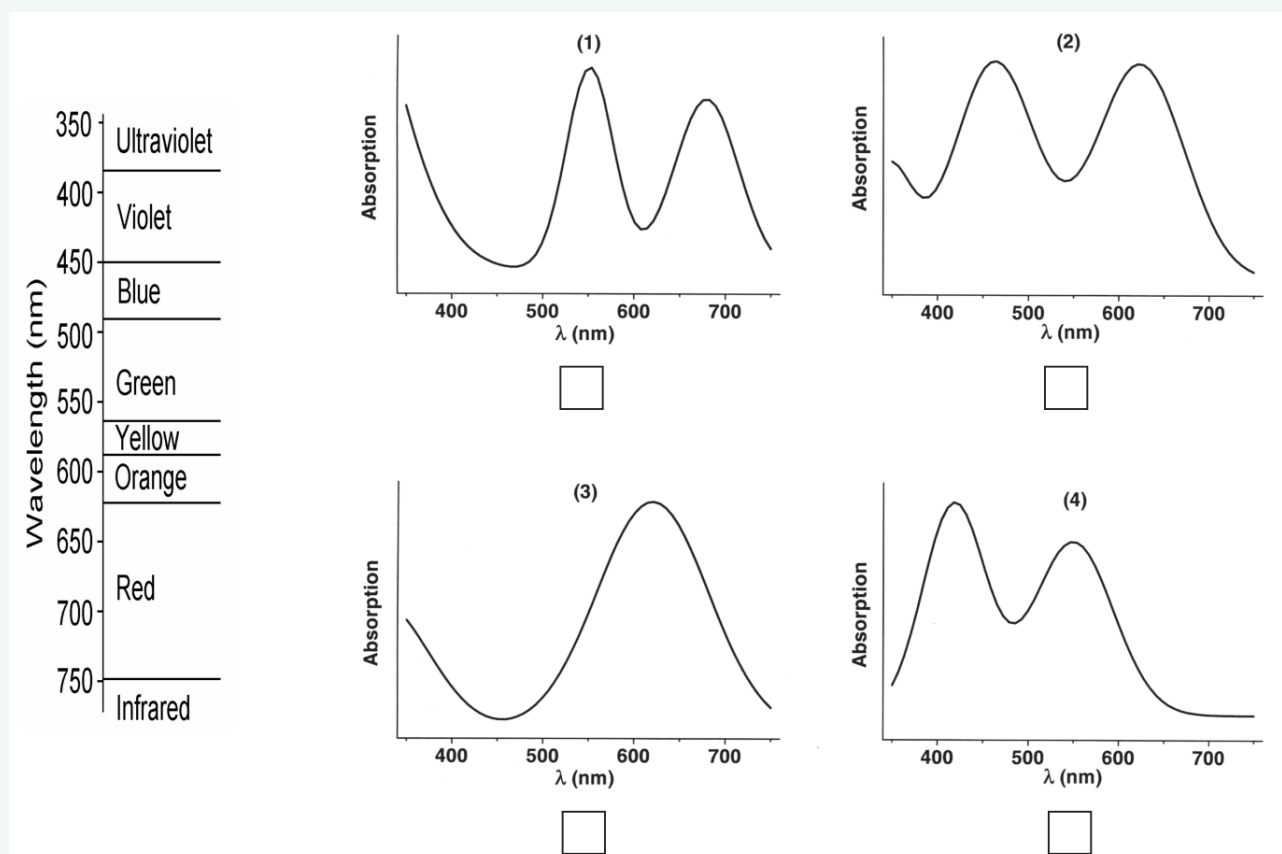


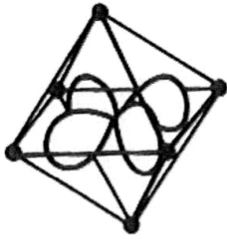
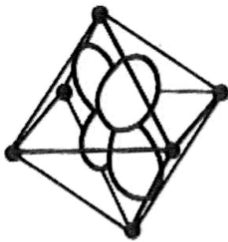
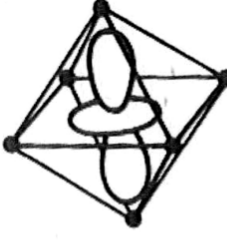
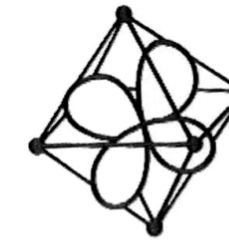
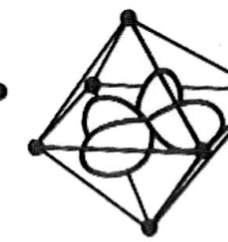
Figura 1

La barra utilizada en los láseres de rubí es un cilindro de 15.2 cm de longitud y 1.15 cm de diámetro. El contenido de iones Cr^{3+} es del 0.050 % en masa. La densidad del Al_2O_3 es 4.05 g cm^{-3} . La masa atómica del Cr = 52 u. ($1 \text{ u} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

9.2 Calcule cuántos iones Cr^{3+} hay en esta barra láser.

En los rubíes, los iones Cr^{3+} están coordinados por 6 iones de oxígeno dispuestos en un octaedro. A continuación se muestra la forma de los cinco orbitales $3d$. El recuadro siguiente muestra el desdoblamiento de los cinco orbitales $3d$ en un grupo de tres orbitales de menor energía (t_{2g}) y un grupo de dos de mayor energía (e_g).

9.3 Indique en las casillas siguientes cuáles de los orbitales $3d$ (d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) pertenecen al grupo t_{2g} y cuáles al grupo e_g .

				
$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{z^2}	d_{xz}	d_{xy}

9.4 Indique mediante flechas la distribución y la dirección del momento magnético de espín de los tres electrones $3d$ del Cr^{3+} entre los cinco orbitales d en el estado de menor energía del Cr^{3+} .

$3d \text{---} 5 \times$

e_g

t_{2g}

Se coloca el rubí en una balanza (no magnética). Cuando la balanza está en equilibrio (Figura 2), se coloca un imán directamente debajo del platillo que contiene el rubí.

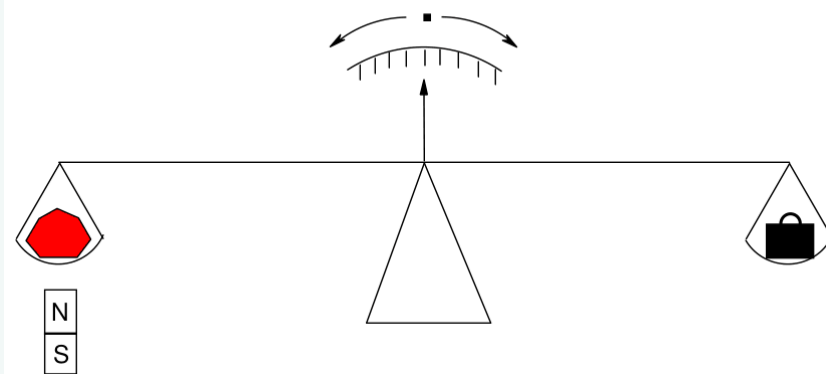


Figura 2

9.5 Indique qué le ocurrirá al rubí (marque la respuesta correcta)

- ☐ El imán atrae al rubí (el rubí se mueve hacia abajo)
- ☐ El imán no influye en el rubí (el rubí no se mueve)
- ☐ El imán repele al rubí (el rubí se mueve hacia arriba)
- ☐ El imán tiene un efecto oscilante sobre el rubí (el rubí se mueve hacia arriba y hacia abajo)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **9.1:** Espectro **(4)**.
- **9.2:** 3.7×10^{20} iones de cromo(III), Cr^{3+} , SMILES $[\text{Cr}+3]$.
- **9.3:** $t_{2g} : d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}; e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$. Rellene las casillas de izquierda a derecha con $e_g, t_{2g}, e_g, t_{2g}, t_{2g}$.
- **9.4:** $t_{2g}^3 e_g^0$: un electrón en cada orbital t_{2g} , los tres con espines paralelos; ambos orbitales e_g vacíos.
- **9.5:** El imán atrae al rubí (el rubí se mueve hacia abajo).

Solución

9.1

El rubí se ve rojo porque absorbe otras longitudes de onda visibles con mayor intensidad que las longitudes de onda rojas.

El espectro **(4)** presenta una fuerte absorción en las regiones violeta-azul y verde, con muy poca absorción en la región roja, especialmente entre aproximadamente 650–750 nm. Por tanto, la luz roja se transmite preferentemente, lo que confiere al cristal su color rojo. Marque la casilla situada debajo del espectro **(4)**.

9.2

El volumen de la barra cilíndrica es

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L = \pi \left(\frac{1.15 \text{ cm}}{2} \right)^2 (15.2 \text{ cm}) = 15.79 \text{ cm}^3.$$

Utilizando la densidad proporcionada, su masa es

$$m_{\text{rod}} = \rho V = (4.05 \text{ g cm}^{-3})(15.79 \text{ cm}^3) = 63.94 \text{ g}.$$

La fracción másica de cromo es

$$w = \frac{0.050}{100} = 5.0 \times 10^{-4}.$$

Por tanto, conservando cifras adicionales en los cálculos intermedios,

$$m_{\text{Cr}} = w m_{\text{rod}} = (5.0 \times 10^{-4})(63.94 \text{ g}) = 0.03197 \text{ g} = 3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

Utilizando la masa atómica dada para cada ion de cromo(III),

$$m_{\text{ion}} = (52)(1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Por consiguiente,

$$N = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{ion}}} = \frac{3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}}{8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 3.682 \times 10^{20}.$$

El porcentaje en masa de cromo se da con dos cifras significativas, por lo que

$$N = 3.7 \times 10^{20} \text{ iones de cromo(III).}$$

9.3

Cada ion de cromo(III), Cr^{3+} ([Cr+3]), está rodeado por seis iones óxido, O^{2-} ([O-2]), en una disposición octaédrica. Estos SMILES de iones individuales no codifican la geometría de coordinación del cristal.

Tomando las direcciones metal-oxígeno como ejes cartesianos:

- Los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ apuntan directamente hacia los iones circundantes. Sus electrones experimentan una mayor repulsión electrostática, por lo que estos orbitales forman el grupo e_g de mayor energía.
- Los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} apuntan entre esas direcciones. Experimentan una menor repulsión y forman el grupo t_{2g} de menor energía.

Así,

$$t_{2g} = \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\}, \quad e_g = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}.$$

Los dibujos están ordenados como $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} , d_{xy} , por lo que debe escribir en las casillas, de izquierda a derecha:

$$e_g, \quad t_{2g}, \quad e_g, \quad t_{2g}, \quad t_{2g}.$$

9.4

Los tres electrones $3d$ ocupan los tres orbitales t_{2g} de menor energía. La regla de Hund exige que los orbitales degenerados se ocupen individualmente con espines paralelos antes de que se produzca el apareamiento.

La ocupación en el estado fundamental es, por tanto,

$$\boxed{t_{2g}^3 e_g^0}.$$

En el diagrama de la hoja de respuestas, coloque **una flecha hacia arriba en cada una de las tres líneas inferiores** t_{2g} y deje **vacías ambas líneas superiores** e_g . Tres flechas hacia abajo representarían la orientación opuesta equivalente.

Hay tres electrones desapareados, con espín total

$$S = 3 \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2}.$$

9.5

Los tres electrones desapareados confieren a los centros de cromo(III) una respuesta paramagnética. En el tratamiento previsto por el problema, el rubí es, por consiguiente, atraído hacia el campo magnético más intenso cerca del imán.

Como el imán está debajo del rubí, la fuerza magnética se dirige hacia abajo. Seleccione la primera opción:

El imán atrae al rubí (el rubí se mueve hacia abajo).

La solución se comprobó con la solución oficial.

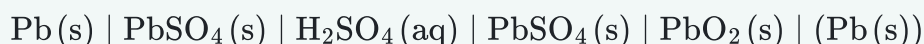
Problema 10: Baterías de tracción para vehículos

Es probable que los vehículos eléctricos (VE) alimentados por baterías sean cada vez más comunes en los próximos 50 años debido a la creciente preocupación por la contaminación causada por los vehículos que utilizan motores de combustión. La razón del escaso éxito comercial actual de los VE es que las especificaciones de las baterías deben ofrecer unas prestaciones y unos costes comparables a los de los vehículos de propulsión convencional.

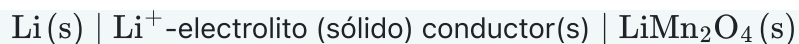
Las baterías de plomo-ácido se utilizan ampliamente como fuentes portátiles de energía para vehículos y para tracción. Una batería de plomo-ácido que puede recargarse de manera eficiente tiene una densidad de energía de 45 Wh/kg.

En el desarrollo actual de las baterías para VE, la solución más prometedora a largo plazo es la batería recargable y ligera de iones de litio. Estas baterías son objeto de intensas investigaciones en todo el mundo y también resultan prometedoras para el almacenamiento de electricidad procedente de células solares. Su peso es 1/3 del de una batería de plomo-ácido. El litio se utiliza como electrodo negativo. Tiene una elevada capacidad específica y un elevado potencial de electrodo. Un material habitual para el electrodo positivo es la espinela LiMn_2O_4 , inocua para el medio ambiente. La estructura de espinela comprende una matriz de iones óxido con empaquetamiento cúbico compacto, estabilizada por iones de litio en huecos tetraédricos e iones de manganeso en huecos octaédricos. En LiMn_2O_4 , la mitad de los iones de manganeso tiene un estado de oxidación +3 y la otra mitad, un estado de oxidación +4.

Una batería de plomo-ácido se representa mediante:



Una batería de litio se representa mediante:



Durante la descarga se forma el producto de inserción $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. La carga de la batería da lugar a los productos Li(s) y LiMn_2O_4 .

10.1 Indique las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos de la batería de plomo-ácido durante la descarga.

10.2 Indique las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos de la batería de iones de litio durante la descarga.

10.3 Indique los números de coordinación de los iones de litio y de los iones de manganeso en la estructura de espinela de LiMn_2O_4 .

Un automóvil familiar típico de 1000 kg necesita al menos 5 kWh de energía para recorrer 50 km, lo que corresponde al consumo de unos 5.0 litros o 3.78 kg de gasolina. Este automóvil convencional tiene un depósito de gasolina de 50 L de volumen. El peso del depósito es de 10 kg. El consumo de combustible es de 10 km L^{-1} .

10.4 Calcule el peso adicional del automóvil si el depósito de gasolina se sustituye por una batería equivalente en un VE basado en **(a)** una batería de plomo-ácido y **(b)** una batería de litio.

Suponga que, en todos los casos, el rendimiento del motor es el mismo. Calcule:

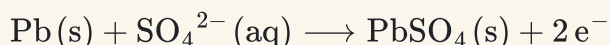
(a) El peso adicional de un automóvil con batería de plomo-ácido.

(b) El peso adicional de un automóvil con batería de litio.

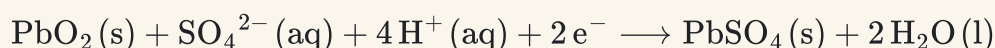
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

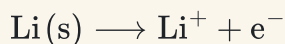
- 10.1** Electrodo negativo (ánodo):



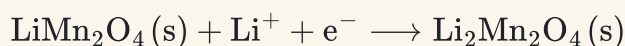
Electrodo positivo (cátodo):



- 10.2** Electrodo negativo (ánodo):



Electrodo positivo (cátodo):



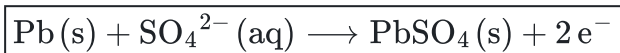
- 10.3** Iones de litio: **4**, coordinación tetraédrica. Iones de manganeso: **6**, coordinación octaédrica.
- 10.4(a)** Masa adicional mínima nominal: aproximadamente $1.1 \times 10^3 \text{ kg}$; el cálculo da $1063.3 \dots \text{ kg}$.
- 10.4(b)** Masa adicional mínima nominal: aproximadamente $3.2 \times 10^2 \text{ kg}$; el cálculo da $322.6 \dots \text{ kg}$.

Solución

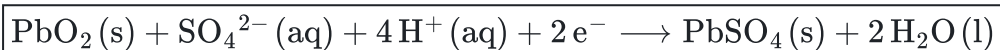
10.1 — Batería de plomo-ácido

Durante la descarga, la oxidación tiene lugar en el electrodo negativo y la reducción, en el electrodo positivo.

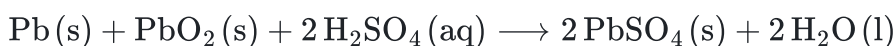
En el electrodo negativo, el plomo metálico se oxida del estado de oxidación 0 al +2. Se combina con el sulfato para formar sulfato de plomo(II) sólido:



En el electrodo positivo, el plomo del óxido de plomo(IV) se reduce de +4 a +2, formando también sulfato de plomo(II). El oxígeno se ajusta con agua y el hidrógeno, con iones hidrógeno:



En cada semirreacción se transfieren dos electrones. Al sumarlas se obtiene la reacción global de descarga, escrita utilizando ácido sulfúrico:



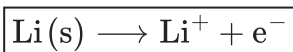
Las especies moleculares e iónicas utilizadas aquí tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	Nombre	SMILES
SO_4^{2-}	Ion sulfato	[O-]S(=O)(=O)[O-]
H^+	Ion hidrógeno (protón)	[H+]
H_2O	Agua	O
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	OS(=O)(=O)O

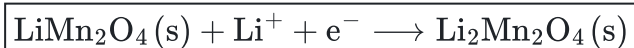
La notación del ion hidrógeno en disolución acuosa representa un protón solvatado. Los materiales metálicos y cristalinos de los electrodos tienen estructuras extendidas, cuyas redes no se especifican mediante SMILES moleculares.

10.2 — Batería de litio

En el electrodo negativo, el litio metálico se oxida a un ion de litio, liberando un electrón:



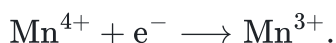
El ion de litio atraviesa el electrolito sólido. En el electrodo positivo, la inserción de iones de litio y la captación de electrones convierten el óxido de litio y manganeso en el producto de inserción indicado:



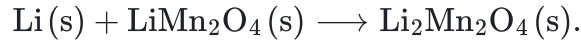
Para identificar la reducción, se utiliza la neutralidad eléctrica. Tomando +1 para el litio y -2 para el oxígeno, la suma de los estados de oxidación del manganeso es:

$$\begin{aligned}\text{LiMn}_2\text{O}_4 : \quad & 8 - 1 = 7, \\ \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 : \quad & 8 - 2 = 6.\end{aligned}$$

Por tanto, el par inicial manganeso(III)/manganeso(IV) se convierte en dos centros de manganeso(III). Se acepta un electrón por unidad fórmula; formalmente:



La reacción global de descarga es, por tanto:



Los iones son el ion litio, Li^+ , $[\text{Li}+1]$; el ion manganeso(III), Mn^{3+} , $[\text{Mn}+3]$; y el ion manganeso(IV), Mn^{4+} , $[\text{Mn}+4]$. Los iones de manganeso ocupan posiciones dentro de la red del óxido; estos SMILES especifican sus cargas formales, pero no describen dicha red.

10.3 — Números de coordinación

El número de coordinación es el número de iones óxido vecinos más próximos que rodean a un catión. Un ion óxido, O^{2-} , tiene el SMILES $[\text{O}-2]$.

- Los iones de litio ocupan **huecos tetraédricos**: cada uno tiene cuatro iones óxido como vecinos más próximos, situados en los vértices de un tetraedro. Por tanto,

$$\boxed{\text{CN}(\text{Li}^+) = 4}.$$

- Los iones de manganeso ocupan **huecos octaédricos**: cada uno tiene seis iones óxido como vecinos más próximos, situados en los vértices de un octaedro. Por tanto,

$$\boxed{\text{CN}(\text{Mn}^{3+}) = \text{CN}(\text{Mn}^{4+}) = 6}.$$

Estas geometrías de coordinación son propiedades de la estructura cristalina y no quedan reflejadas en los SMILES de los iones individuales.

10.4 — Masa adicional del vehículo

Una batería equivalente debe proporcionar la energía necesaria para alcanzar la autonomía que se obtiene con un depósito de gasolina lleno:

$$R = (50 \text{ L})(10 \text{ km L}^{-1}) = 500 \text{ km}.$$

Utilizando la necesidad mínima de energía indicada,

$$E_{\min} = \frac{5 \text{ kWh}}{50 \text{ km}}(500 \text{ km}) = 50 \text{ kWh} = 5.0 \times 10^4 \text{ Wh}.$$

La masa de gasolina en el depósito lleno es

$$m_{\text{petrol}} = (50 \text{ L}) \left(\frac{3.78 \text{ kg}}{5.0 \text{ L}} \right) = 37.8 \text{ kg}.$$

Al sustituir el depósito y su combustible se retiran

$$m_{\text{removed}} = 10 + 37.8 = 47.8 \text{ kg}.$$

En consecuencia,

$$\Delta m = m_{\text{battery}} - 47.8 \text{ kg}.$$

La hipótesis de igualdad de rendimientos no requiere ninguna corrección adicional por el rendimiento relativo. El cálculo utiliza el consumo de energía indicado; el problema no proporciona ninguna relación para corregirlo al aumentar la masa del vehículo.

10.4(a) — Batería de plomo-ácido

Con una densidad de energía de 45 Wh kg^{-1} ,

$$m_{\text{lead-acid}} = \frac{5.0 \times 10^4 \text{ Wh}}{45 \text{ Wh kg}^{-1}} = 1111.1 \dots \text{ kg}.$$

Por tanto,

$$\Delta m_{\text{lead-acid}} = 1111.1 \dots - 47.8 = 1063.3 \dots \text{ kg} \approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg}.$$

10.4(b) — Batería de litio

Para la misma energía almacenada, la batería de litio tiene un tercio de la masa de la batería de plomo-ácido:

$$m_{\text{lithium}} = \frac{1111.1 \dots}{3} = 370.37 \dots \text{ kg}.$$

Por tanto,

$$\Delta m_{\text{lithium}} = 370.37 \dots - 47.8 = 322.57 \dots \text{ kg} \approx 3.2 \times 10^2 \text{ kg}.$$

Estas son estimaciones mínimas nominales porque la necesidad de energía indicada es de «al menos» 5 kWh por cada 50 km.

La solución se comprobó con la solución oficial.