

IChO 2003

Problemas teóricos y soluciones · Atenas, Grecia · 35 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2003/

Problema 1: Solubilidad del yodato de torio

SECCIÓN A: Química general

PREGUNTA 1

La solubilidad molar s (mol dm^{-3}) de $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ en función del producto de solubilidad K_{sp} de esta sal de torio poco soluble viene dada por la ecuación:

(a) $s = (K_{sp}/128)^{1/4}$ ☐

(b) $s = (K_{sp}/256)^{1/5}$ ☐

(c) $s = 256 K_{sp}^{1/4}$ ☐

(d) $s = (128 K_{sp})^{1/4}$ ☐

(e) $s = (256 K_{sp})^{1/5}$ ☐

(f) $s = (K_{sp}/128)^{1/5}/2$ ☐

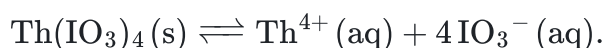
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1. (b) $s = \left(\frac{K_{sp}}{256}\right)^{1/5}$. Marque únicamente la casilla situada junto a (b).

Solución

1. El yodato de torio(IV) se disuelve según



Los iones disueltos son el ion torio(IV), $[\text{Th}^{4+}]$, y el ion yodato, $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$. La representación SMILES del yodato corresponde a una forma resonante; no codifica la geometría piramidal trigonal del ion.

Para una solubilidad molar s , cada mol de sal aporta un mol de iones torio(IV) y cuatro moles de iones yodato. Por tanto, con las concentraciones expresadas en mol dm^{-3} ,

$$[\text{Th}^{4+}] = s, \quad [\text{IO}_3^{-}] = 4s.$$

Utilizando la expresión del producto de solubilidad en términos de concentraciones, en la que se omite el sólido puro,

$$K_{sp} = [\text{Th}^{4+}][\text{IO}_3^-]^4 = s(4s)^4 = 256s^5.$$

Despejando,

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5},$$

que corresponde a la **opción (b)**.

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

Problema 2: Concentración exacta de iones hidrógeno en el ácido clorhídrico

¿Cuál de las siguientes ecuaciones debe utilizarse para calcular exactamente $[\text{H}^+]$ en una disolución acuosa de HCl a cualquier concentración c_{HCl} ? ($K_w = 1 \times 10^{-14}$).

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ ()
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$ ()
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$ ()
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$ ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

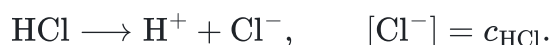
Respuestas

- **2: (b)**. Marque únicamente la casilla junto a

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Solución

2. En el modelo supuesto en el problema, el cloruro de hidrógeno Cl se disocia completamente en iones hidrógeno (protones) $[\text{H}^+]$ e iones cloruro $[\text{Cl}^-]$. Utilizando la notación H^+ del problema para los iones hidrógeno en disolución acuosa,



El agua o también experimenta autoionización y produce iones hidrógeno e iones hidróxido $[\text{OH}^-]$:



Por tanto,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^]}.$$

La electroneutralidad exige que las concentraciones totales de carga positiva y negativa sean iguales:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

Al sustituir se obtiene

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

que corresponde a la **opción (b)**.

De forma equivalente, definiendo $h = [\text{H}^+]$,

$$h^2 - c_{\text{HCl}}h - K_w = 0.$$

La raíz positiva, físicamente admisible, es

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_w}}{2}.$$

Con las concentraciones expresadas en mol L^{-1} , el producto de concentraciones dado es $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$. Cuando $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$, esta expresión tiende correctamente a

$$[\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

La opción (a) desprecia la contribución del agua y solo es una aproximación cuando $c_{\text{HCl}} \gg \sqrt{K_w}$. La opción (c) suma K_w en lugar de la concentración de hidróxido; la opción (d) tiene el signo incorrecto en el balance de cargas. La exactitud indicada se circunscribe al modelo de equilibrio del problema, basado en concentraciones y en la disociación completa.

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

Problema 3: Afirmaciones sobre una disolución de glucosa

La masa molar de la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) es de 180 g mol^{-1} y N_A es la constante de Avogadro. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones no es correcta?

- (a) Una disolución acuosa de glucosa 0.5 M se prepara disolviendo 90 g de glucosa hasta obtener 1000 cm^3 de disolución. ()
- (b) Una cantidad de 1.00 mmol de glucosa tiene una masa de 180 mg. ()
- (c) 0.0100 mol de glucosa contienen $0.0100 \times 24 \times N_A$ átomos. ()
- (d) 90.0 g de glucosa contienen $3 \times N_A$ átomos de carbono. ()
- (e) 100 cm^3 de una disolución 0.10 M contienen 18 g de glucosa. ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- (a) Correcta.
- (b) Correcta.

- (c) Correcta.
- (d) Correcta.
- (e) Incorrecta: la disolución contiene **1.8 g** de glucosa.

Solución

La glucosa, $C_6H_{12}O_6$, tiene la conectividad de cadena abierta representada por el SMILES O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO. Se omite la estereoquímica porque no afecta a estos cálculos.

Utilizamos

$$n = \frac{m}{M}, \quad c = \frac{n}{V},$$

donde $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$ y V es el volumen final de la disolución en litros.

(a) La cantidad de glucosa es

$$n = \frac{90 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}.$$

Dado que $1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$,

$$c = \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol L}^{-1} = 0.5 \text{ M}.$$

La afirmación es correcta.

(b) Al convertir milimoles en moles se obtiene

$$m = nM = (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = 0.180 \text{ g} = 180 \text{ mg}.$$

La afirmación es correcta.

(c) Cada molécula de glucosa contiene

$$6 + 12 + 6 = 24 \text{ átomos}.$$

La muestra contiene $0.0100N_A$ moléculas de glucosa, por lo que su número total de átomos es

$$N_{\text{átomos}} = 24 \times 0.0100N_A = 0.240N_A.$$

La afirmación es correcta.

(d) La cantidad de glucosa es

$$n = \frac{90.0 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol}.$$

Cada molécula de glucosa contiene seis átomos de carbono. Por tanto, la muestra contiene

$$N_{\text{átomos de carbono}} = 6 \times 0.500N_A = 3.00N_A.$$

La afirmación es correcta.

(e) El volumen de la disolución es

$$100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ L}.$$

Por consiguiente,

$$n = cV = (0.10 \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 0.010 \text{ mol},$$

y

$$m = nM = (0.010 \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{1.8 \text{ g}}.$$

La masa indicada de 18 g es diez veces mayor que la correcta. Por tanto, **(e) es la única afirmación incorrecta.**

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

Problema 4: Número de moléculas en un líquido

Si la densidad de un compuesto líquido B es ρ (en g cm^{-3}), M es la masa molar de B y N_A es la constante de Avogadro, entonces el número de moléculas de B en 1 dm^3 de este compuesto es:

(a) $(1000 \times \rho)/(M \times N_A)$ ()

(b) $(1000 \times \rho \times N_A)/M$ ()

(c) $(N_A \times \rho)/(M \times 1000)$ ()

(d) $(N_A \times \rho \times M)/1000$ ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4. (b)** $N = \frac{1000\rho N_A}{M}$ moléculas. Marque la casilla junto a **(b)**; deje las demás casillas en blanco.

Solución

El volumen es

$$V = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3.$$

La masa del líquido es $m = \rho V$, y su cantidad de sustancia es

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}.$$

Al multiplicar la cantidad de sustancia por la constante de Avogadro se obtiene el número de moléculas:

$$N = nN_A = \frac{\rho V N_A}{M}.$$

Con ρ expresada en g cm^{-3} , M en g mol^{-1} y N_A en mol^{-1} , al sustituir se obtiene

$$\boxed{N = \frac{1000\rho N_A}{M}}.$$

Las unidades se cancelan, como corresponde a un recuento:

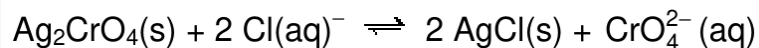
$$\frac{(\text{g cm}^{-3})(\text{cm}^3)}{\text{g mol}^{-1}} \text{mol}^{-1} = 1.$$

Por lo tanto, **(b)** es correcta.

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

Problema 5: Conversión del cromato de plata en cloruro de plata

La constante de equilibrio de la reacción:



viene dada por la ecuación:

(a) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()

(b) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \times K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()

(c) $K = K_{sp}(\text{AgCl})/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()

(d) $K = K_{sp}(\text{AgCl})^2/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()

(e) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})$ ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

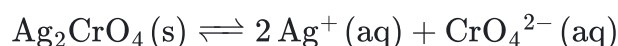
Respuestas

- **(a) Correcta.** Marque esta casilla: $K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}$.
- **(b)** Incorrecta; deje la casilla en blanco.
- **(c)** Incorrecta; deje la casilla en blanco.
- **(d)** Incorrecta; deje la casilla en blanco.
- **(e)** Incorrecta; deje la casilla en blanco.

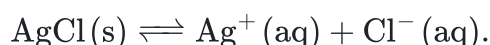
Solución

Las especies implicadas son el cromato de plata $[\text{Ag}^+][\text{Ag}^+][\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, el cloruro de plata $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, el ion plata(I) $[\text{Ag}^+]$, el ion cloruro $[\text{Cl}^-]$ y el ion cromato $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. Las representaciones SMILES de las sales especifican los iones que las constituyen y su estequiometría; los sólidos forman redes iónicas extensas. El cromato presenta una coordinación tetraédrica en torno al cromo.

Los dos equilibrios de solubilidad son



y

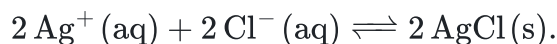


Utilizando actividades adimensionales y tomando como unidad la actividad de cada sólido puro,

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a(\text{Ag}^+)^2 a(\text{CrO}_4^{2-}),$$

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-).$$

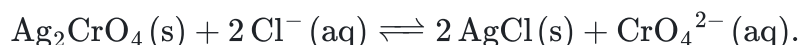
Se invierte el segundo equilibrio y se duplican sus coeficientes:



Al invertir un equilibrio, su constante se convierte en su inversa, y al duplicar sus coeficientes, la constante se eleva al cuadrado. Por tanto, esta reacción de precipitación tiene como constante

$$\frac{1}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

Al sumarla a la disolución del cromato de plata, se cancelan los iones plata y se obtiene la reacción requerida:



Las constantes de equilibrio se multiplican cuando se suman las reacciones, por lo que

$$K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

De forma equivalente, al dividir las expresiones de los productos de solubilidad se obtiene

$$K = \frac{a(\text{CrO}_4^{2-})}{a(\text{Cl}^-)^2},$$

que es exactamente la expresión de la constante de equilibrio para la reacción indicada. Por tanto, **(a)** es la opción correcta.

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

Problema 6: Preparación de una disolución tampón de fosfato

¿Cuántos cm^3 de una disolución de NaOH 1.00 M deben añadirse a 100.0 cm^3 de una disolución de H_3PO_4 0.100 M para obtener una disolución tampón de fosfato con un pH de aproximadamente 7.2? (Los valores de pK del H_3PO_4 son $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)

- (a) 5.0 cm^3 ()
- (b) 10.0 cm^3 ()
- (c) 15.0 mL ()
- (d) 20.0 mL ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6. (c):** Añadir $15.0 \text{ cm}^3 = 15.0 \text{ mL}$ de una disolución de hidróxido de sodio 1.00 M.

Solución

6. El par que constituye el tampón asociado a $pK_2 = 7.2$ es:

- Dihidrogenofosfato, H_2PO_4^- : $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$.
- Hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} : $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])([\text{O}^-])$.

La ecuación de Henderson–Hasselbalch es

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Por tanto, $pH = pK_2 = 7.2$ requiere concentraciones iguales y, en consecuencia, cantidades iguales de estos dos iones. Los valores de pK_1 y pK_3 , muy alejados entre sí, justifican despreciar las otras formas del fosfato a este pH.

Inicialmente, la cantidad de ácido fosfórico, H_3PO_4 ($\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$), es

$$n_0 = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.1000 \text{ L}) = 0.0100 \text{ mol}.$$

El hidróxido de sodio ($[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$) aporta iones hidróxido, OH^- ($[\text{OH}^-]$). Primero, un equivalente neutraliza el ácido fosfórico y lo convierte en dihidrogenofosfato:



Esto consume 0.0100 mol de hidróxido.

A continuación, la mitad del dihidrogenofosfato debe convertirse en hidrogenofosfato:



Esto consume otros

$$\frac{0.0100}{2} = 0.00500 \text{ mol}$$

de hidróxido, de modo que quedan 0.00500 mol de cada componente del tampón.

En estas ecuaciones, H_2O es agua (o); el ion sodio, Na^+ ($[\text{Na}^+]$), es un ion espectador.

Por tanto, la cantidad total de hidróxido de sodio necesaria es

$$n(\text{NaOH}) = 0.0100 + 0.00500 = 0.0150 \text{ mol},$$

lo que da

$$V = \frac{0.0150 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol L}^{-1}} = 0.0150 \text{ L} = \boxed{15.0 \text{ cm}^3}.$$

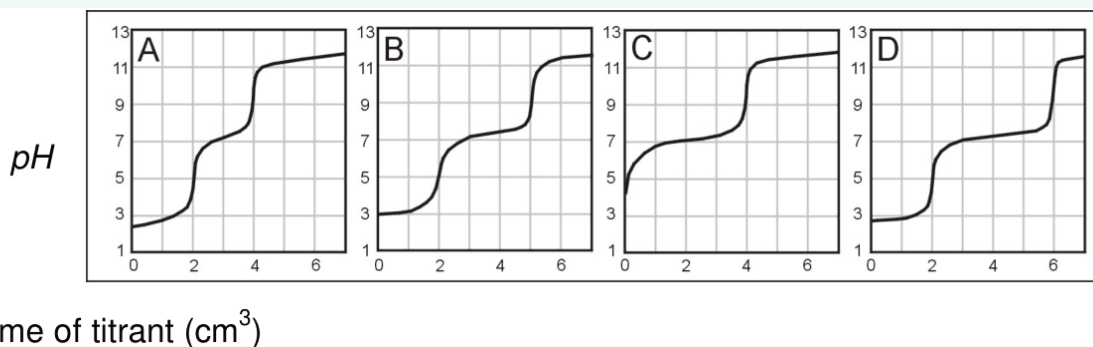
Por consiguiente, se debe seleccionar **(c)**.

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

Problema 7: Curvas de valoración de disoluciones de fosfato

Se valoran disoluciones que contienen H_3PO_4 y/o NaH_2PO_4 con una disolución patrón de una base fuerte. Relacione el contenido de estas disoluciones con las curvas de valoración (pH frente al volumen de valorante) que se muestran en la figura:

(Para H_3PO_4 : $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)



a) La muestra contiene únicamente H_3PO_4 .

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

b) La muestra contiene ambos en una proporción molar $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$.

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

c) La muestra contiene ambos en una proporción molar $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$.

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a) Curva A.
- b) Curva B.
- c) Curva D.

Solución

Las especies químicas necesarias para la explicación son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Ácido fosfórico	H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Dihidrogenofosfato de sodio	NaH_2PO_4	<chem>[Na+].O=P([O-])(O)O</chem>
Ion dihidrogenofosfato	H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>
Ion hidrogenofosfato	HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
Ion hidróxido	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Agua	H_2O	<chem>O</chem>

Sean a y b mol las cantidades iniciales de ácido fosfórico y dihidrogenofosfato de sodio, respectivamente. Los dos puntos de equivalencia observados corresponden a las neutralizaciones sucesivas



y



Para alcanzar el primer punto de equivalencia se requieren a mol de hidróxido. En ese punto, la disolución contiene $a + b$ mol de dihidrogenofosfato, por lo que para alcanzar el segundo punto de equivalencia se requieren otros $a + b$ mol de hidróxido.

Así, para una concentración de base c_B en mol L^{-1} y unos volúmenes acumulados en los puntos de equivalencia V_1, V_2 en litros,

$$c_B V_1 = a, \quad c_B V_2 = 2a + b.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{b}{a}} \quad \text{y} \quad \boxed{a : b = V_1 : (V_2 - 2V_1)}.$$

Los valores de pK_i , muy separados entre sí, permiten distinguir estas etapas de neutralización. Los valores aproximados de pH en el primer y el segundo punto de equivalencia son, respectivamente,

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.65, \quad \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9.6,$$

en concordancia con los dos ascensos pronunciados que se muestran.

a) Solo ácido fosfórico

En este caso, $b = 0$, lo que da

$$V_2 = 2V_1.$$

La curva A tiene puntos de equivalencia aproximadamente en 2 cm^3 y 4 cm^3 , por lo que satisface esta condición. **Marque la curva A.**

b) Proporción molar $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$

En este caso, $b/a = 1/2$, por lo que

$$\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{1}{2} = 2.5.$$

La curva B tiene puntos de equivalencia aproximadamente en 2 cm^3 y 5 cm^3 . De forma equivalente,

$$a : b = 2 : (5 - 2 \times 2) = 2 : 1.$$

Marque la curva B.

c) Proporción molar $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$

En este caso, $b/a = 1$, por lo que

$$\frac{V_2}{V_1} = 3.$$

La curva D tiene puntos de equivalencia aproximadamente en 2 cm^3 y 6 cm^3 . Por tanto,

$$a : b = 2 : (6 - 2 \times 2) = 2 : 2 = 1 : 1.$$

Marque la curva D.

La curva restante, **C**, corresponde únicamente al dihidrogenofosfato de sodio. Comienza cerca del pH del dihidrogenofosfato anfiprótico, aproximadamente 4.65, y no presenta una etapa inicial de neutralización del ácido fosfórico. Su ascenso destacado corresponde a la conversión en hidrogenofosfato.

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

Problema 8: Un propelente de dimetilhidrazina y tetróxido de dinitrógeno

Un sistema combustible/oxidante compuesto por N,N-dimetilhidrazina $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ y N_2O_4 (ambos líquidos) se utiliza habitualmente en la propulsión de vehículos espaciales. Los componentes se mezclan en proporciones estequiométricas de modo que N_2 , CO_2 y H_2O sean los únicos productos (todos gaseosos en las mismas condiciones de reacción). ¿Cuántos moles de gases se producen a partir de 1 mol de $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8 ()
- (b) 9 ()
- (c) 10 ()
- (d) 11 ()
- (e) 12 ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

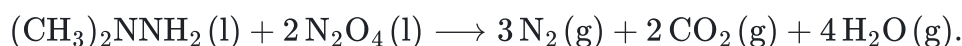
- 8. (b): de gases.

Solución

8. La N,N-dimetilhidrazina $(\text{CN}(\text{C})\text{N})$ tiene la fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Para 1 mol de combustible:

- El balance de carbono da 2 mol de dióxido de carbono, CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$).
- El balance de hidrógeno da 4 mol de agua, H_2O (o).
- Estos productos requieren $2(2) + 4 = 8$ mol de átomos de oxígeno, aportados por 2 mol de tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4 ($[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$).
- Por lo tanto, los reactivos contienen $2 + 2(2) = 6$ mol de átomos de nitrógeno, que producen 3 mol de dinitrógeno, N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$).

La reacción ajustada es



Los tres productos son gases en las condiciones indicadas, por lo que

$$n_{\text{gas}} = (3 + 2 + 4) \text{ mol} = \boxed{9 \text{ mol}}.$$

Por tanto, se selecciona **(b)**.

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

Problema 9: Carga necesaria para electrolizar agua

La electrólisis completa de 1 mol de agua requiere la siguiente cantidad de carga eléctrica (F es la constante de Faraday):

- (a) F ()
- (b) $(4/3) F$ ()
- (c) $(3/2) F$ ()
- (d) $2 F$ ()
- (e) $3 F$ ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **9: (d) $2F$.** Marque la casilla correspondiente a (d); deje las demás casillas en blanco.

Solución

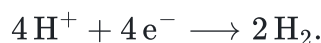
La reacción global de electrólisis es



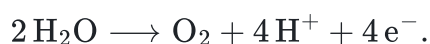
Las especies moleculares son agua (O), hidrógeno ($[\text{H}][\text{H}]$) y oxígeno ($\text{O}=\text{O}$).

Utilizando las semirreacciones en medio ácido, con iones hidrógeno H^+ ($[\text{H}^+]$):

- En el cátodo se produce la reducción:



- En el ánodo se produce la oxidación:



Al sumarlas se obtiene la reacción global anterior. Por tanto, para electrolizar 2 mol de agua es necesario que pasen 4 mol de electrones por el circuito. Para 1 mol de agua,

$$n(\text{e}^-) = 1 \text{ mol} \times \frac{4}{2} = 2 \text{ mol}.$$

Según la ley de Faraday,

$$Q = n(\text{e}^-)F = (2 \text{ mol})F.$$

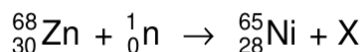
Esto equivale a **dos faradays de carga**, que se expresan como $2F$ en las opciones, por lo que **(d)** es correcta. Las cargas de los electrodos no se suman: la misma carga pasa por ambos electrodos.

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

Problema 10: Partículas emitidas en reacciones nucleares

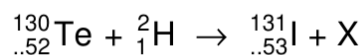
Identifique la partícula X en cada una de las siguientes reacciones nucleares:

a)



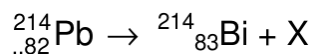
alfa (), beta (), gamma (), neutrón ()

b)



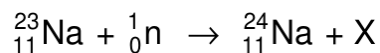
alfa (), beta (), gamma (), neutrón ()

c)



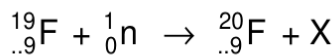
alfa (), beta (), gamma (), neutrón ()

d)



alfa (), beta (), gamma (), neutrón ()

e)



alfa (), beta (), gamma (), neutrón ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **a)** Partícula alfa, α : un núcleo de helio-4, ${}_2^4\text{He}$, equivalente al dicatión de helio-4 [4He^{2+}]. Marque **alfa**.
- **b)** Neutrón, ${}_0^1\text{n}$. Marque **neutrón**.

- **c)** Partícula beta menos, β^- : un electrón, ${}_{-1}^0\text{e}$. Marque **beta**.
- **d)** Fotón gamma, γ . Marque **gamma**.
- **e)** Fotón gamma, γ . Marque **gamma**.

Solución

Las ecuaciones nucleares conservan el número másico total A y la carga eléctrica. Por tanto, tanto la suma de los superíndices como la de los subíndices deben ser iguales en ambos miembros. Para un electrón emitido, el subíndice es -1 , que representa su carga en unidades de la carga elemental.

a)

La partícula que falta tiene

$$A_X = 68 + 1 - 65 = 4, \quad Z_X = 30 + 0 - 28 = 2.$$

Estos valores identifican un núcleo de helio-4, una **partícula alfa**:



b)

La partícula que falta tiene

$$A_X = 130 + 2 - 131 = 1, \quad Z_X = 52 + 1 - 53 = 0.$$

Una partícula con número másico 1 y sin carga eléctrica es un **neutrón**:

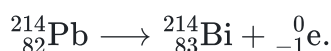


c)

La partícula que falta tiene

$$A_X = 214 - 214 = 0, \quad Z_X = 82 - 83 = -1.$$

Es un electrón, lo que corresponde a una **emisión beta menos**:



El número másico permanece invariable, mientras que la carga nuclear aumenta en una unidad: un neutrón del núcleo se convierte en un protón.

La ecuación anterior sigue la notación abreviada del problema. Físicamente, en la desintegración beta menos también se emite un antineutrino electrónico:



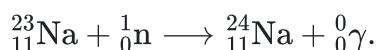
El antineutrino tiene carga eléctrica nula y número másico cero, por lo que no altera la identificación de X como la partícula beta.

d)

La partícula que falta tiene

$$A_X = 23 + 1 - 24 = 0, \quad Z_X = 11 + 0 - 11 = 0.$$

Entre las opciones indicadas, estos valores identifican un **fotón gamma**. La captura de un neutrón produce un núcleo excitado de sodio-24, que libera energía de excitación en forma de radiación gamma:

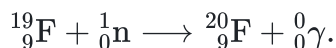


e)

La partícula que falta tiene

$$A_X = 19 + 1 - 20 = 0, \quad Z_X = 9 + 0 - 9 = 0.$$

De nuevo, la partícula adecuada entre las opciones indicadas es un **fotón gamma**, emitido cuando el núcleo de flúor-20 libera energía de excitación tras la captura de un neutrón:



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

Problema 11: Calor de neutralización en un calorímetro

Se mezclan en un calorímetro 10.0 cm^3 de una disolución de HCl 0.50 M y 10.0 cm^3 de una disolución de NaOH 0.50 M , ambas a la misma temperatura. Se registra un aumento de temperatura de ΔT . Estime el aumento de temperatura si se utilizaran 5.0 cm^3 de NaOH 0.50 M en lugar de 10.0 cm^3 . Las pérdidas de calor son despreciables y se consideran iguales los calores específicos de ambas disoluciones.

(a) $(1/2) \Delta T$ ()

(b) $(2/3) \Delta T$ ()

(c) $(3/4) \Delta T$ ()

(d) ΔT ()

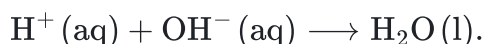
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 11: (b) $\Delta T_{\text{new}} = \frac{2}{3} \Delta T$. Marque los paréntesis junto a (b).

Solución

11. La reacción neta de neutralización es



Las especies son el ion hidrógeno $[\text{H}^+]$, el ion hidróxido $[\text{OH}^-]$ y el agua O .

En el experimento original, las cantidades de sustancia de ácido y de base son, cada una,

$$n_1 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(10.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Reaccionan completamente en una proporción 1 : 1. Con solo 5.0 cm^3 de base, el hidróxido pasa a ser el reactivo limitante:

$$n_2 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(5.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La cantidad neutralizada se reduce a la mitad, por lo que el calor liberado también se reduce a la mitad:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{2}.$$

Para la estimación, suponga que las disoluciones diluidas tienen la misma densidad. La relación entre sus masas totales es entonces

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{10.0 + 5.0}{10.0 + 10.0} = \frac{3}{4}.$$

Despreciando la capacidad calorífica del calorímetro, $q = mc\Delta T$. Puesto que el calor específico c es el mismo en ambos experimentos,

$$\frac{\Delta T_{\text{new}}}{\Delta T} = \frac{q_2}{q_1} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} = \frac{2}{3}.$$

Por tanto, la opción correcta es **(b)**.

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

Problema 12: Espectro de masas del ion SbHCl^+

El antimonio natural consta de los siguientes 2 isótopos estables: ^{121}Sb , ^{123}Sb . El cloro natural consta de los siguientes 2 isótopos estables: ^{35}Cl , ^{37}Cl . El hidrógeno natural consta de los siguientes 2 isótopos estables: ^1H , ^2H . ¿Cuántos picos se esperan en un espectro de masas de baja resolución para el fragmento iónico SbHCl^+ ?

- (a) 4 ☐
- (b) 5 ☐
- (c) 6 ☐
- (d) 7 ☐
- (e) 8 ☐
- (f) 9 ☐

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **12. (c) 6 picos**, a valores nominales de $m/z = 157, 158, 159, 160, 161, 162$.

Solución

12. El fragmento es el ion cloridohidruroantimonio(1+), SbHCl^+ , representado mediante el SMILES `[H][Sb+][Cl]`.

Cada elemento tiene dos isótopos, lo que da

$$2 \times 2 \times 2 = 8$$

combinaciones isotópicas posibles. En un espectro de masas de baja resolución, las combinaciones con la misma **masa nominal** contribuyen al mismo pico.

Para este ion de carga única, el valor nominal de m/z se obtiene sumando los números másicos de los tres isótopos. Las ocho combinaciones dan:

Isótopo de antimonio	Isótopo de cloro	m/z nominal con ^1H	m/z nominal con ^2H
^{121}Sb	^{35}Cl	157	158
^{121}Sb	^{37}Cl	159	160
^{123}Sb	^{35}Cl	159	160
^{123}Sb	^{37}Cl	161	162

Las relaciones masa/carga tabuladas se expresan en Th, donde $1 \text{ Th} = 1 \text{ u/e}$.

Sustituir ^{121}Sb por ^{123}Sb o sustituir ^{35}Cl por ^{37}Cl aumenta la masa nominal en la misma cantidad, 2 u. Por consiguiente, dos combinaciones se superponen en 159 y otras dos se superponen en 160. Sus pequeñas diferencias de masa exacta no se resuelven a baja resolución.

Por tanto, hay **seis picos distintos**, de modo que la opción correcta es **(c)**. Las abundancias isotópicas determinan sus intensidades relativas.

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

Problema 13: Ángulos de difracción de rayos X

El menor ángulo de difracción de un haz monocromático de rayos X en un determinado experimento es de 11.5° . A partir de este dato, debemos esperar un haz de rayos X difractado a:

- (a) 22.0 grados ()
- (b) 22.5 grados ()
- (c) 23.0 grados ()
- (d) 23.5 grados ()
- (e) 24.0 grados ()
- (f) 24.5 grados ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- (a) Incorrecta.
- (b) Incorrecta.
- (c) Incorrecta.
- **(d) Correcta: 23.5° .**
- (e) Incorrecta.
- (f) Incorrecta.

Solución

La interferencia constructiva de los rayos X reflejados por planos cristalinos sucesivos obedece a la **ley de Bragg**:

$$2d \sin \theta_n = n\lambda,$$

donde d es la distancia entre los planos, λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, \dots$ es el orden de difracción. Aquí, θ_n es el ángulo de Bragg, medido con respecto a los planos.

El menor ángulo de difracción corresponde al primer orden, $n = 1$:

$$2d \sin 11.5^\circ = \lambda.$$

Para el segundo orden,

$$2d \sin \theta_2 = 2\lambda.$$

Al dividir estas ecuaciones, se eliminan tanto d como λ :

$$\sin \theta_2 = 2 \sin 11.5^\circ = 0.3987359.$$

Por lo tanto,

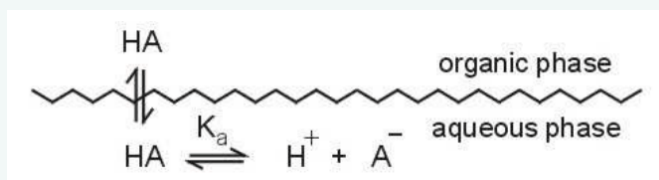
$$\theta_2 = \arcsin(0.3987359) = 23.4992^\circ \approx \boxed{23.5^\circ}.$$

Así pues, **(d)** es la opción correcta. Los demás ángulos indicados no corresponden a un orden de difracción entero. En la hoja de respuestas, marque **(d)** y deje **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(e)** y **(f)** sin marcar.

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

Problema 14: Extracción de un ácido débil

La forma no disociada de un ácido orgánico débil HA puede extraerse de la fase acuosa mediante un disolvente orgánico inmiscible con el agua según el esquema:



Con respecto a esta extracción, ¿son correctas (Y) o no (N) las siguientes afirmaciones?

- (a) La constante de distribución (K_D) del ácido HA depende del pH de la fase acuosa. (Y) (N)
- (b) El ácido HA solo puede extraerse eficazmente de disoluciones acuosas ácidas. (Y) (N)
- (c) La relación de distribución (D) del ácido HA depende del pH de la fase acuosa. (Y) (N)
- (d) La relación de distribución (D) del ácido HA depende principalmente de su concentración. (Y) (N)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

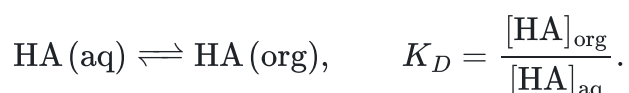
- (a) N

- (b) Y, según la interpretación cualitativa pretendida.
- (c) Y
- (d) N

Solución

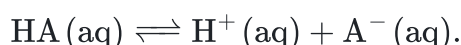
Los símbolos HA y A⁻ representan un ácido orgánico débil no especificado y el ion de su base conjugada. No se proporcionan sus estructuras moleculares, por lo que no pueden asignarse nombres ni cadenas SMILES unívocos. El ion hidrógeno H⁺ es un protón, [H⁺].

(a) La constante de distribución se refiere a la **misma especie química**, HA no disociado, en las dos fases:



En el modelo planteado, a temperatura y composición del disolvente fijas, K_D es independiente del pH de la fase acuosa. Modificar el pH cambia la cantidad de ácido que está sin disociar, pero no modifica esta constante de reparto. Por tanto, **N**.

(b) En la fase acuosa, el ácido se disocia:



Utilizando la aproximación de disolución diluida,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}}[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}},$$

y, por tanto,

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

La fracción del ácido de la fase acuosa presente en su forma no disociada, susceptible de extracción, es, por tanto,

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}.$$

La acidificación inhibe la disociación. Cuando $\text{pH} \ll \text{p}K_a$, casi todo el ácido de la fase acuosa está sin disociar y disponible para la extracción. Aumentar el pH favorece al ion de la base conjugada, que permanece en la fase acuosa según el esquema dado. Esto respalda la respuesta cualitativa pretendida, **Y**.

(c) La relación de distribución utiliza la **concentración analítica total del ácido** en cada fase. Puesto que solo el ácido no disociado pasa a la fase orgánica,

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}}.$$

Al sustituir las relaciones de reparto y de disociación se obtiene

$$D = \frac{K_D [\text{HA}]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} (1 + K_a / [\text{H}^+]_{\text{aq}})} = \boxed{\frac{K_D}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}}.$$

Así, D depende del pH y disminuye a medida que aumenta el pH. Por tanto, **Y**.

(d) La expresión anterior no contiene la concentración total del ácido. A pH, temperatura y composición del disolvente fijos, D es independiente de la concentración analítica del ácido dentro del modelo planteado. Por tanto, **N**.

En una disolución no tamponada, modificar la concentración del ácido puede cambiar el pH y, por ello, afectar indirectamente a D ; esto no convierte a la concentración en su principal factor determinante independiente.

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

Problema 15: Afirmaciones sobre la ley de Beer

En relación con la ley de Beer, ¿son correctas (Y) o no (N) las siguientes afirmaciones?

- (a) La absorbancia es proporcional a la concentración del compuesto absorbente. (Y) (N)
- (b) La absorbancia está relacionada linealmente con la longitud de onda de la luz incidente. (Y) (N)
- (c) El logaritmo de la transmitancia es proporcional a la concentración del compuesto absorbente. (Y) (N)
- (d) La transmitancia es inversamente proporcional al logaritmo de la absorbancia. (Y) (N)
- (e) La transmitancia es inversamente proporcional a la concentración del compuesto absorbente. (Y) (N)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- (a) Y
- (b) N
- (c) Y
- (d) N
- (e) N

Solución

La ley de Beer–Lambert es

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

donde I_0 e I son las intensidades de la luz incidente y transmitida, $\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de absorción molar a la longitud de onda λ , ℓ es la longitud del trayecto óptico y c es la concentración.

La transmitancia se define como $T = I/I_0$, por lo que

$$A = -\log_{10} T, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

Tanto A como T son adimensionales. Por ejemplo, con ℓ en cm y c en mol L^{-1} , ε tiene unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

(a) Correcta (Y). A una longitud de onda y una longitud del trayecto óptico fijas, dentro de las condiciones en las que se cumple la ley de Beer,

$$A = [\varepsilon(\lambda)\ell]c.$$

Por tanto, la absorbancia es proporcional a la concentración.

(b) Incorrecta (N). La dependencia de la absorbancia respecto de la longitud de onda se debe a $\varepsilon(\lambda)$, que varía según el espectro de absorción. La ley de Beer no implica una relación lineal entre la absorbancia y la longitud de onda.

(c) Correcta (Y). Al reordenar la ley se obtiene

$$\log_{10} T = -\varepsilon(\lambda)\ell c.$$

Por tanto, el logaritmo de la transmitancia es proporcional a la concentración, con una constante de proporcionalidad negativa. Elegir otra base del logaritmo solo cambia esa constante.

(d) Incorrecta (N). La relación real es

$$T = 10^{-A},$$

en lugar de $T \propto 1/\log A$.

(e) Incorrecta (N). A una longitud de onda y una longitud del trayecto óptico fijas,

$$T = 10^{-\varepsilon(\lambda)\ell c}.$$

La transmitancia disminuye exponencialmente con la concentración; no es inversamente proporcional a la concentración.

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

Problema 16: Longitudes de onda de la radiación monocromática

Calcule la longitud de onda correspondiente en nanómetros (nm) para una radiación monocromática con las siguientes características numéricas:

a)	3000 Å	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
b)	$5 \times 10^{14} \text{ Hz}$	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
c)	2000 cm^{-1}	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
d)	$2 \times 10^6 \text{ GHz}$	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a) 300 nm
- b) 600 nm
- c) 5000 nm

- d) 150 nm

Solución

Utilice la velocidad de la luz en el vacío, $c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, y las relaciones

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}},$$

donde ν es la frecuencia y $\tilde{\nu}$ es el número de onda.

a) Dado que $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$,

$$\lambda = 3000 \text{ Å} \times \frac{0.1 \text{ nm}}{1 \text{ Å}} = \boxed{300 \text{ nm}}.$$

b) Dado que $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{600 \text{ nm}}.$$

c) La magnitud expresada en cm^{-1} es el número de onda. Su inverso da la longitud de onda en centímetros:

$$\lambda = \frac{1}{2000 \text{ cm}^{-1}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

Utilizando $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm}$,

$$\lambda = 5 \times 10^{-4} \text{ cm} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = \boxed{5000 \text{ nm}}.$$

d) Primero, convierta los gigahercios en hercios:

$$\nu = 2 \times 10^6 \text{ GHz} \times \frac{10^9 \text{ Hz}}{1 \text{ GHz}} = 2 \times 10^{15} \text{ Hz}.$$

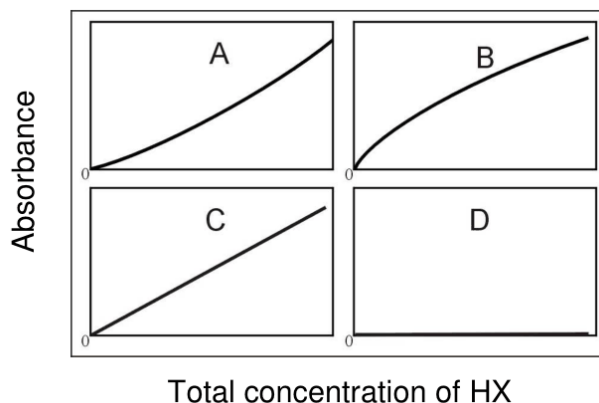
Por lo tanto,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{150 \text{ nm}}.$$

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

Problema 17: Curvas de calibración de un ácido débil

Se midió la absorbancia de disoluciones del ácido débil HX. Asocie la forma esperada de la curva de calibración resultante con las que se muestran en la figura, en las siguientes condiciones:



a) Se utilizaron disoluciones acuosas puras de HX . Solo absorbe la especie no disociada HX .

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

b) Se utilizaron disoluciones acuosas puras de HX . Solo absorbe la especie aniónica X^- .

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

c) Todas las disoluciones de HX contienen un exceso de una base fuerte. Solo absorbe la especie no disociada HX .

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

d) Todas las disoluciones de HX contienen un exceso de un ácido fuerte. Solo absorbe la especie no disociada HX .

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

e) Se utilizaron disoluciones acuosas puras de HX . Tanto HX como X^- absorben. Las mediciones se realizaron a una longitud de onda a la que las absorptividades molares de X^- y HX son iguales y distintas de cero.

Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

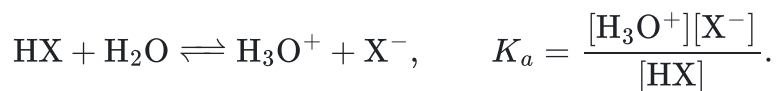
- **a)** Curva **A** — creciente, cóncava hacia arriba.
- **b)** Curva **B** — creciente, cóncava hacia abajo.
- **c)** Curva **D** — absorbancia prácticamente nula.
- **d)** Curva **C** — recta que pasa por el origen.
- **e)** Curva **C** — recta que pasa por el origen.

Solución

Sea la concentración analítica total

$$c = [\text{HX}] + [\text{X}^-].$$

El equilibrio de disociación del ácido es



Aquí, HX es un ácido débil monoprotónico no especificado y X^- es su base conjugada; no se proporcionan sus estructuras, por lo que no se les pueden asignar representaciones moleculares SMILES únicas. Las otras especies utilizadas son el agua H_2O , o; el ion hidronio H_3O^+ , $[\text{OH}_3^+]$; y el ion hidróxido OH^- , $[\text{OH}^-]$.

A una longitud de onda y una longitud de paso óptico ℓ fijas, la ley de Beer–Lambert da la absorbancia $\mathcal{A}$:

$$\mathcal{A} = \ell (\varepsilon_{\text{HX}}[\text{HX}] + \varepsilon_{\text{X}^-}[\text{X}^-]).$$

Con las concentraciones en mol L^{-1} , ℓ en cm y las absortividades molares en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, la absorbancia es adimensional.

a) En disoluciones acuosas puras del ácido, despreciando la contribución del agua a la concentración de iones hidronio, definimos

$$x = [\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+], \quad [\text{HX}] = c - x.$$

Entonces

$$K_a = \frac{x^2}{c - x}, \quad x = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_a c} - K_a}{2}.$$

Esta función aumenta con c , pero es cóncava hacia abajo:

$$\frac{d^2 x}{dc^2} = -\frac{2K_a^2}{(K_a^2 + 4K_a c)^{3/2}} < 0.$$

Por consiguiente, $c - x = [\text{HX}]$ es cóncava hacia arriba. Como solo absorbe el ácido no disociado,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell (c - x).$$

Por tanto, la absorbancia aumenta con una pendiente creciente: **curva A**. Desde el punto de vista químico, al aumentar la concentración del ácido disminuye su fracción disociada, por lo que aumenta la fracción presente en forma de HX , que absorbe.

b) Solo absorbe la base conjugada:

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{X}^-} \ell x.$$

La expresión anterior de x es creciente y cóncava hacia abajo. Aunque la concentración absoluta de X^- aumenta, su fracción respecto al ácido total disminuye al aumentar c . Por tanto, la absorbancia aumenta con una pendiente decreciente: **curva B**.

c) Un exceso de base fuerte convierte el ácido prácticamente por completo en su base conjugada:



Con la aproximación de neutralización completa que se presupone,

$$[\text{HX}] \approx 0.$$

Como solo absorbe HX ,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell [\text{HX}] \approx 0.$$

La curva de calibración coincide con el eje horizontal de concentraciones: **curva D**.

d) Un exceso de ácido fuerte inhibe la disociación del ácido débil:

$$\frac{[X^-]}{[HX]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} \ll 1.$$

Por tanto, prácticamente todo el ácido correspondiente a la concentración analítica permanece sin disociar:

$$[HX] \approx c, \quad \mathcal{A} \approx \varepsilon_{HX} \ell c.$$

La absorbancia es proporcional a la concentración total, lo que da una recta que pasa por el origen: **curva C**.

e) Sean las absortividades molares iguales y no nulas

$$\varepsilon_{HX} = \varepsilon_{X^-} = \varepsilon > 0.$$

Las absorbancias de las dos especies se suman:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon \ell [HX] + \varepsilon \ell [X^-] \\ &= \varepsilon \ell ([HX] + [X^-]) \\ &= \varepsilon \ell c. \end{aligned}$$

Por tanto, la disociación no afecta a la absorbancia a esta longitud de onda. La curva de calibración es una recta que pasa por el origen: **curva C**.

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

Problema 18: El oxoácido de cloro más fuerte

¿Cuál de los siguientes ácidos es el más fuerte?

- a) ácido perclórico, HClO_4 ()
- b) ácido clórico, HClO_3 ()
- c) ácido cloroso, HClO_2 ()
- d) ácido hipocloroso, HClO ()
- (e) Todos son igual de fuertes porque todos contienen cloro ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **18: a)** Ácido perclórico, HClO_4 , SMILES oc1(=O)(=O)=O. Marque únicamente la casilla junto a **a**).

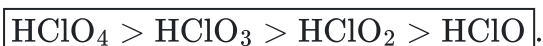
Solución

18. Los cuatro ácidos tienen las siguientes estructuras, representadas mediante enlaces localizados convencionales:

Ácido	SMILES
Ácido perclórico	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>
Ácido clórico	<chem>OC1(=O)=O</chem>
Ácido cloroso	<chem>OC1=O</chem>
Ácido hipocloroso	<chem>OC1</chem>

En los oxoácidos de un mismo elemento central, la acidez aumenta con el número de átomos de oxígeno adicionales unidos a dicho elemento. Estos átomos de oxígeno atraen densidad electrónica, lo que estabiliza la base conjugada que se forma cuando el grupo ácido $\text{O}-\text{H}$ pierde su protón. La deslocalización de la carga negativa de la base conjugada entre los átomos de oxígeno también contribuye a esta estabilización.

Por consiguiente, el orden de fuerza ácida es



El ácido perclórico produce el **ion perclorato**, particularmente estable y débilmente básico, ClO_4^- , SMILES [O-]C1(=O)(=O)=O. Este SMILES representa una forma de resonancia localizada; el ion real tiene enlaces cloro-oxígeno equivalentes, con su carga negativa deslocalizada entre los cuatro átomos de oxígeno.

Por tanto, **a) ácido perclórico** es el más fuerte. El mero hecho de contener el mismo elemento central no hace que estos ácidos sean igual de fuertes.

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

Problema 19: Estructura cristalina del hierro

¿Qué estructura describe mejor el sistema cristalino del hierro en el que el número de coordinación es 8?

- a) cúbica simple ()
- b) cúbica centrada en el cuerpo ()
- c) cúbica de empaquetamiento compacto ()
- d) hexagonal de empaquetamiento compacto ()
- e) ninguna de las anteriores ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 19. b) cúbica centrada en el cuerpo.

Solución

19. El número de coordinación es el número de átomos vecinos más próximos que rodean a un átomo.

En una estructura **cúbica centrada en el cuerpo (BCC)**, el átomo situado en el centro de una celda unidad cúbica tiene ocho vecinos más próximos, uno en cada vértice. Si la longitud de la arista del cubo es a , los ocho vecinos se encuentran a la misma distancia:

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

Todos los átomos tienen este mismo entorno, por lo que el número de coordinación es **8**.

A modo de comparación, la estructura cúbica simple tiene un número de coordinación de 6, mientras que tanto la cúbica de empaquetamiento compacto como la hexagonal de empaquetamiento compacto tienen un número de coordinación de 12. Por lo tanto, marque **b**).

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

Problema 20: Mayor tercera energía de ionización

¿Cuál de los siguientes elementos tiene la mayor tercera energía de ionización?

- a) B ☐
- b) C ☐
- c) N ☐
- d) Mg ☐
- e) Al ☐

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

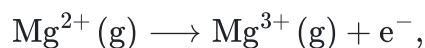
- **20. d) Mg, magnesio.** Marque la casilla junto a d).

Solución

20. La tercera energía de ionización es la energía necesaria para extraer un electrón de un ion gaseoso con doble carga positiva. Por tanto, compare las configuraciones electrónicas **después de las dos primeras ionizaciones**:

Ion (nombre y SMILES)	Configuración electrónica	Electrón extraído en la tercera ionización
Dicación de boro, [B+2]	$1s^2 2s^1$	Electrón de valencia $2s$
Dicación de carbono, [C+2]	$1s^2 2s^2$	Electrón de valencia $2s$
Dicación de nitrógeno, [N+2]	$1s^2 2s^2 2p^1$	Electrón de valencia $2p$
Dicación de magnesio, [Mg+2]	$1s^2 2s^2 2p^6$	Electrón interno $2p$
Dicación de aluminio, [Al+2]	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Electrón de valencia $3s$

El magnesio ya ha perdido sus dos electrones de valencia $3s$, por lo que queda una capa cerrada con la configuración electrónica del neón. Su tercera ionización,



extrae, por tanto, un electrón de esta capa interna cerrada. El producto es el tricatione de magnesio, $[\text{Mg}^{3+}]$.

Este electrón interno está fuertemente ligado: ocupa la capa $n = 2$ y experimenta la atracción del núcleo del magnesio, que tiene 12 protones. Los electrones $n = 2$ extraídos del boro, del carbono y del nitrógeno son electrones de valencia en átomos con cargas nucleares mucho menores. El aluminio, en cambio, pierde el electrón de valencia $3s$ que le queda.

En consecuencia, **el magnesio tiene la mayor tercera energía de ionización.**

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

Problema 21: Un elemento del segundo período a partir de sus energías de ionización

¿Qué elemento del segundo período (fila) tiene las seis primeras energías de ionización (IE en electronvoltios, eV) que se indican a continuación?

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6
11	24	48	64	392	490

- a) B ()
- b) C ()
- c) N ()
- d) O ()
- e) F ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

21. **b) Carbono, C.** Marque la casilla junto a la opción b).

Solución

21. La característica decisiva es el gran aumento entre la cuarta y la quinta energías de ionización:

$$IE_4 = 64 \text{ eV}, \quad IE_5 = 392 \text{ eV}.$$

Este salto indica que, al extraer los cuatro primeros electrones, la capa externa queda vacía. Por tanto, el quinto electrón debe extraerse de una capa interna, donde los electrones están mucho más fuertemente ligados al núcleo. Así pues, el elemento tiene **cuatro electrones de valencia**.

El elemento del segundo período con cuatro electrones de valencia es el carbono, cuya configuración electrónica en el estado fundamental es

$$1s^2 2s^2 2p^2.$$

Las cuatro primeras ionizaciones extraen los dos electrones $2p$ y los dos electrones $2s$. La quinta y la sexta extraen los dos electrones $1s$ de la capa interna, lo que explica sus energías de ionización mucho mayores.

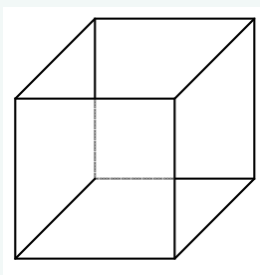
Por tanto, la opción correcta es **b) C**.

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

Problema 22: Plata cúbica centrada en las caras

La plata metálica existe como un sólido con empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc).

a) Dibuje una celda unidad fcc.



b) ¿Cuántos átomos hay en la celda unidad fcc?

c) Se ha determinado que la densidad de la plata es de 10.5 g cm^{-3} . ¿Cuál es la longitud de cada arista de la celda unidad?

d) ¿Cuál es el radio atómico de los átomos de plata en el cristal?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **a)** Un cubo con átomos centrados en sus ocho vértices y en los centros de sus seis caras.
- **b)** 4 átomos por celda unidad.
- **c)** $a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 409 \text{ pm}$.
- **d)** $r = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} = 144 \text{ pm}$.

Solución

a) Dibuje un cubo y coloque un átomo en cada uno de sus ocho vértices y en el centro de cada una de sus seis caras, incluidas las caras ocultas. No hay ningún átomo en el centro del cubo. Los átomos vecinos están en contacto a lo largo de las diagonales de las caras.

b) Cada átomo situado en un vértice se comparte entre ocho celdas unidad, por lo que aporta $1/8$ de átomo a la celda. Cada átomo situado en el centro de una cara se comparte entre dos celdas, por lo que aporta $1/2$ de átomo. Por tanto,

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4 \text{ átomos por celda unidad}}.$$

c) Utilice la masa molar estándar $M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ y la constante de Avogadro $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

La masa de una celda unidad es

$$m_{\text{celda}} = \frac{ZM}{N_A} = \frac{4(107.87 \text{ g mol}^{-1})}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.16489 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Para un cubo cuya arista tiene una longitud a , el volumen es a^3 . Por tanto,

$$\rho = \frac{m_{\text{celda}}}{a^3}, \quad a = \left(\frac{ZM}{\rho N_A} \right)^{1/3}.$$

Sustituyendo,

$$a = \left[\frac{4(107.87)}{(10.5)(6.02214076 \times 10^{23})} \text{ cm}^3 \right]^{1/3} = 4.08639 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Con tres cifras significativas,

$$a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.409 \text{ nm} = 409 \text{ pm}.$$

d) A lo largo de la diagonal de una cara, un átomo situado en un vértice está en contacto con el átomo situado en el centro de la cara, que a su vez está en contacto con el átomo del vértice opuesto. Cada una de las dos distancias entre centros es $2r$, de modo que la diagonal tiene una longitud de $4r$.

Geométricamente, la diagonal de la cara es $a\sqrt{2}$. Así,

$$4r = a\sqrt{2}, \quad r = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

Utilizando la longitud de la arista sin redondear,

$$r = \frac{408.639 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 144.476 \text{ pm}.$$

Con tres cifras significativas,

$$r = 144 \text{ pm} = 0.144 \text{ nm} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

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

Problema 23: Haluros de hidrógeno, disoluciones tampón y electrólisis

¿Son correctas (Y) o no (N) las siguientes afirmaciones?

- a) HF hierve a una temperatura mayor que HCl. (Y) (N)
- b) HBr hierve a una temperatura menor que HI (Y) (N)
- c) Se puede obtener HI puro haciendo reaccionar ácido sulfúrico concentrado con KI. (Y) (N)
- d) Las disoluciones de amoníaco son disoluciones tampón porque contienen el par conjugado $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$. (Y) (N)
- e) El agua pura a 80 °C es ácida. (Y) (N)

f) Durante la electrólisis de una disolución acuosa de KI con electrodos de grafito, el pH cerca del cátodo es inferior a 7. (Y) (N)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a) Y
- b) Y
- c) N
- d) N
- e) N
- f) N

Solución

a) Y — los enlaces de hidrógeno elevan el punto de ebullición del fluoruro de hidrógeno.

El fluoruro de hidrógeno, HF ($[H]F$), forma fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares. El cloruro de hidrógeno, HCl ($[H]Cl$), presenta atracciones dipolo–dipolo y de dispersión de London, pero carece de enlaces de hidrógeno de intensidad comparable.

En consecuencia, separar las moléculas para llevarlas a la fase gaseosa requiere más energía en el caso del HF, lo que le confiere un punto de ebullición mayor a pesar de su menor masa molar.

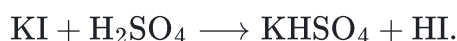
b) Y — las fuerzas de dispersión son más intensas en el yoduro de hidrógeno.

El yoduro de hidrógeno, HI ($[H]I$), tiene una nube electrónica más grande y más polarizable que el bromuro de hidrógeno, HBr ($[H]Br$). Sus fuerzas de dispersión de London, más intensas, dan lugar a un punto de ebullición mayor:

$$T_b(HBr) < T_b(HI).$$

c) N — el ácido sulfúrico concentrado oxida el yoduro de hidrógeno.

La reacción ácido–base inicial entre el yoduro de potasio, KI ($[K^+] \cdot [I^-]$), y el ácido sulfúrico, H₂SO₄ (OS (=O) (=O)O), puede escribirse como



Aquí, KHSO₄ es hidrogenosulfato de potasio ($[K^+] \cdot OS(=O)(=O)[O^-]$).

Sin embargo, el ácido sulfúrico concentrado también actúa como agente oxidante. Oxida el yoduro de hidrógeno a yodo, I₂ (I I). Una posible reacción redox posterior es

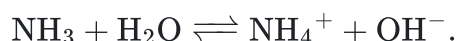


Los otros productos de esta ecuación son sulfuro de hidrógeno, H₂S (s), y agua, H₂O (o). El estado de oxidación del yodo cambia de -1 a 0 , mientras que el del azufre cambia de $+6$ a -2 .

Por tanto, la reacción no proporciona yoduro de hidrógeno puro.

d) N — la mera presencia de un par conjugado es insuficiente.

El amoníaco, NH_3 (N), reacciona en pequeña medida con el agua para formar iones amonio, NH_4^+ ($[\text{NH}_4^+]$), e iones hidróxido, OH^- ($[\text{OH}^-]$):



Una disolución tampón eficaz requiere concentraciones apreciables de ambos miembros del par conjugado, lo que le permite consumir el ácido y la base añadidos sin que se produzca un cambio grande en el pH.

En una disolución ordinaria de amoníaco, solo una pequeña fracción del amoníaco forma iones amonio. Su mera presencia no basta para constituir una disolución tampón eficaz. Una disolución de amoníaco que contenga una cantidad adecuada de una sal de amonio puede formar una disolución tampón.

e) N — el agua pura sigue siendo neutra a 80 °C.

El agua experimenta autoionización:



donde H_3O^+ es el ion hidronio ($[\text{OH}_3^+]$).

En el agua pura, los dos iones se producen en cantidades iguales:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-].$$

Esta igualdad determina la neutralidad. A 80 °C, el producto iónico del agua es mayor que a 25 °C, por lo que el pH neutro es inferior a 7:

$$\text{pH}_{\text{neutro}} = \frac{1}{2} \text{p}K_w(80^\circ\text{C}) < 7.$$

Por tanto, un pH inferior a 7 no hace que el agua pura sea ácida a esta temperatura.

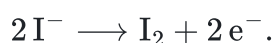
f) N — se produce hidróxido en el cátodo.

En una disolución acuosa de yoduro de potasio, el agua se reduce en el cátodo de grafito:

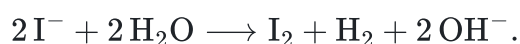


El gas producido es hidrógeno, H_2 ($[\text{H}]$ [H]). El hidróxido se acumula cerca del cátodo, haciendo que esa región sea alcalina; en condiciones habituales de temperatura ambiente, su pH es superior a 7.

En el ánodo, los iones yoduro, I^- ($[\text{I}^-]$), se oxidan:



La reacción global correspondiente a los procesos de los electrodos es



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

Problema 24: Zinc y ácido nítrico

En determinadas condiciones de concentración y temperatura, el HNO_3 reacciona con el Zn y sus productos de reducción son NO_2 y NO en una proporción molar de 1 : 3. ¿Cuántos moles de HNO_3 se consumen por 1 mol de Zn?

- a) 2.2 ()
- b) 2.4 ()
- c) 2.6 ()
- d) 2.8 ()
- e) 3.0 ()
- f) 3.2 ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **24. d)** Se consumen 2.8 mol de ácido nítrico, HNO_3 ($\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$), por 1 mol de zinc. Marque la opción **d)**.

Solución

24. El zinc se oxida del estado de oxidación 0 al +2, por lo que 1 mol de zinc libera 2 mol de electrones.

El nitrógeno tiene un estado de oxidación de +5 en el ácido nítrico. Sus productos de reducción son:

- Dióxido de nitrógeno, NO_2 ($\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)$): el nitrógeno tiene un estado de oxidación de +4, por lo que se requiere **un electrón** por molécula. Este SMILES representa un radical mediante una distribución de cargas formales.
- Monóxido de nitrógeno, NO ($[\text{N}]=\text{O}$): el nitrógeno tiene un estado de oxidación de +2, por lo que se requieren **tres electrones** por molécula.

Supongamos que se forman x mol de NO_2 y $3x$ mol de NO por mol de zinc. El balance de electrones da

$$x + 3(3x) = 2, \quad x = 0.20.$$

Por tanto, la cantidad de ácido nítrico **reducido** es

$$n_{\text{reducido}} = (0.20 + 0.60) \text{ mol} = 0.80 \text{ mol}.$$

Otros 2 mol de ácido nítrico aportan los iones nitrato, NO_3^- ($[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$), necesarios para formar 1 mol de nitrato de zinc(II), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$). El SMILES de la sal especifica su composición iónica.

La reacción global ajustada es



donde H_2O es agua (0).

Por lo tanto,

$$n(\text{HNO}_3) = 2.00 + 0.80 = \span style="border: 1px solid black; padding: 0 5px;">2.8 \text{ mol}$$

por 1 mol de zinc, lo que confirma la **opción d)**.

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

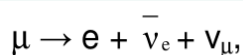
Problema 25: Muón

SECCIÓN B: QUÍMICA FÍSICA

PROBLEMA 25 Muón

El muón (μ) es una partícula subatómica de la familia de los leptones que tiene la misma carga y el mismo comportamiento magnético que el electrón, pero tiene una masa diferente y es inestable, es decir, se desintegra en otras partículas en un plazo de microsegundos tras su creación. Aquí intentará determinar la masa del muón mediante dos métodos bastante diferentes.

a) La reacción de desintegración espontánea más común del muón es:



donde $\bar{\nu}_e$ es el antineutrino electrónico y ν_μ el neutrino muónico. En un experimento concreto con un muón en reposo, $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ se llevaron una energía total de 2.000×10^{-12} J, mientras que el electrón se movía con una energía cinética de 1.4846×10^{-11} J. Determine la masa del muón.

b) En numerosos experimentos se ha estudiado la espectroscopia de átomos que han capturado un muón en lugar de un electrón. Estos átomos exóticos se forman en diversos estados excitados. La transición del tercer estado excitado al primer estado excitado de un átomo compuesto por un núcleo de ^1H y un muón ligado a él se observó a una longitud de onda de 2.615 nm. Determine la masa del muón.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a) A partir de la conservación de la energía, $m_\mu = 1.8835 \times 10^{-28}$ kg. El suceso descrito presenta una inconsistencia con la conservación de la cantidad de movimiento: la cantidad de movimiento del electrón, $p_e c = 1.49 \times 10^{-11}$ J, supera la que pueden llevar los dos neutrinos, $c |\mathbf{p}_{\bar{\nu}_e} + \mathbf{p}_{\nu_\mu}| \leq 2.000 \times 10^{-12}$ J.
- b) $m_\mu = 1.884 \times 10^{-28}$ kg, teniendo en cuenta la masa finita del protón.

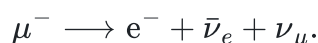
Solución

El problema no proporciona valores numéricos de las constantes físicas. Utilizamos los valores estándar

$$\begin{aligned}c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\m_e &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\m_p &= 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\R_\infty &= 1.09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.\end{aligned}$$

a)

La desintegración, con las cargas de las partículas indicadas explícitamente, es



Como el muón inicial está en reposo, su energía total es su energía en reposo, $m_\mu c^2$. El electrón final posee tanto energía en reposo como energía cinética. Por tanto,

$$m_\mu c^2 = m_e c^2 + K_e + E_{\bar{\nu}_e} + E_{\nu_\mu}.$$

La energía indicada para los neutrinos ya es la energía total de ambos, por lo que

$$m_\mu = m_e + \frac{K_e + E_{\text{neutrinos}}}{c^2}.$$

Al sustituir los valores se obtiene

$$\begin{aligned} m_\mu &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg} + \frac{1.4846 \times 10^{-11} + 2.000 \times 10^{-12}}{(2.99792458 \times 10^8)^2} \text{ kg} \\ &= \boxed{1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}}. \end{aligned}$$

Esto equivale aproximadamente a $206.76 m_e$.

b)

El núcleo de $^1\text{H}^+$ es un protón (ion hidrógeno-1; SMILES [1H+]). Junto con el muón negativo ligado a él, forma hidrógeno muónico. La notación SMILES estándar no puede representar un muón ni su estado orbital.

Ambas partículas se mueven alrededor de su centro de masas común, por lo que los niveles de energía hidrogenoides dependen de la **masa reducida**

$$m_r = \frac{m_\mu m_p}{m_\mu + m_p},$$

en lugar de depender únicamente de m_μ . Para una carga nuclear $Z = 1$,

$$E_n = -hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \frac{1}{n^2}.$$

El estado fundamental tiene $n = 1$; por tanto, el tercer estado excitado corresponde a $n = 4$, y el primer estado excitado, a $n = 2$. Para el fotón emitido,

$$\frac{hc}{\lambda} = E_4 - E_2 = hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

Como la expresión entre paréntesis es igual a $3/16$,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{16} R_\infty \frac{m_r}{m_e}.$$

Así,

$$\begin{aligned} m_r &= \frac{16m_e}{3R_\infty \lambda} \\ &= \frac{16(9.1093837 \times 10^{-31})}{3(1.09737316 \times 10^7)(2.615 \times 10^{-9})} \text{ kg} \\ &= 1.6930185 \times 10^{-28} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Despejando la masa del muón de la relación de la masa reducida,

$$\frac{1}{m_\mu} = \frac{1}{m_r} - \frac{1}{m_p}, \quad m_\mu = \frac{m_r m_p}{m_p - m_r}.$$

En consecuencia,

$$m_{\mu} = \frac{(1.6930185 \times 10^{-28})(1.6726219 \times 10^{-27})}{1.6726219 \times 10^{-27} - 1.6930185 \times 10^{-28}} = \boxed{1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 26: Espectro del CO

PROBLEMA 26 Espectro del CO

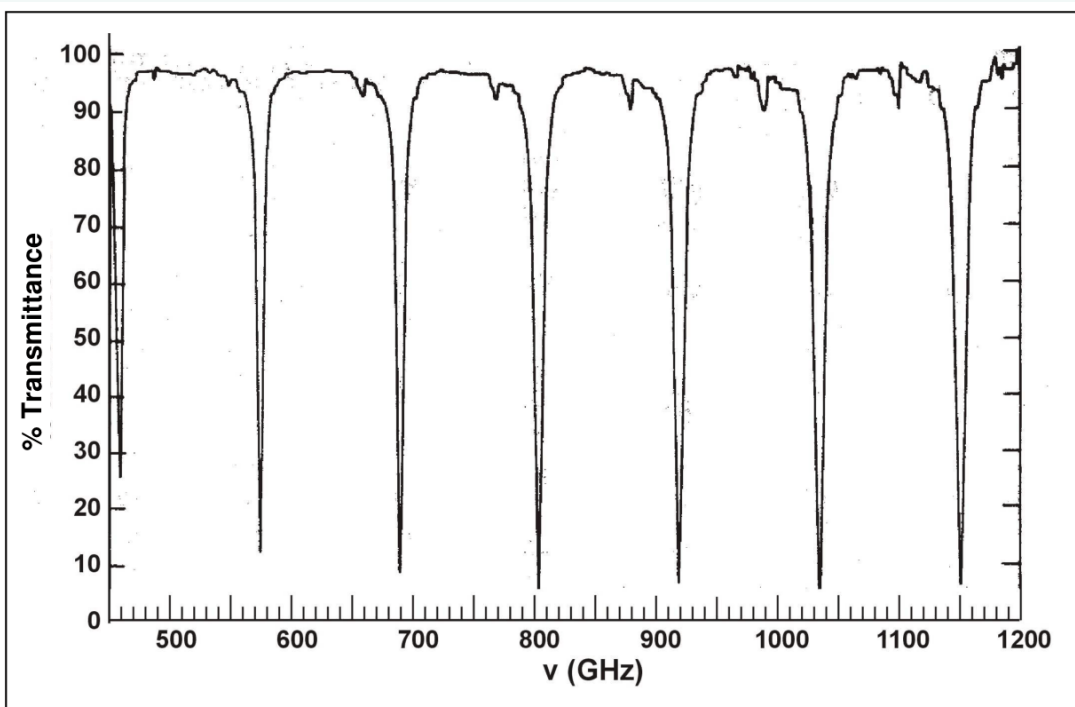
Los niveles de energía rotacional de las moléculas diatómicas se describen adecuadamente mediante la fórmula $E_J = B J(J + 1)$, donde J es el número cuántico rotacional de la molécula y B , su constante rotacional. La constante B está relacionada con la masa reducida μ y la longitud de enlace R de la molécula mediante la ecuación

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

En general, las transiciones espectroscópicas aparecen a energías de los fotones iguales a la diferencia de energía entre los estados correspondientes de una molécula ($h\nu = \Delta E$). Las transiciones rotacionales observadas se producen entre niveles rotacionales adyacentes, por lo que $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J + 1)$. En consecuencia, las transiciones rotacionales sucesivas que aparecen en el espectro (como el que se muestra aquí) cumplen la ecuación $h(\Delta\nu) = 2B$.

A partir del espectro proporcionado, determine las siguientes magnitudes para $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, con las unidades apropiadas:

- $\Delta\nu$
- B
- R



Respuestas

- a) $\Delta\nu \approx 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ Hz}$
- b) $B \approx 3.81 \times 10^{-23} \text{ J}$
- c) $R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}$

Solución

La molécula es monóxido de carbono, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, con el SMILES isotópico $[^{12}\text{C}-]#[^{16}\text{O}]$.

a) Separación en frecuencia, $\Delta\nu$

Las líneas de absorción intensas aparecen como mínimos de transmitancia. En el espectro, los mínimos próximos a 460 y 1150 GHz abarcan seis intervalos sucesivos. Por tanto,

$$\Delta\nu \approx \frac{1150 - 460}{6} \text{ GHz} = 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

b) Constante rotacional, B

Para la transición $J \rightarrow J + 1$,

$$h\nu_J = B[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = 2B(J + 1).$$

Por lo tanto, las líneas espectrales adyacentes tienen una separación

$$\Delta\nu = \nu_{J+1} - \nu_J = \frac{2B}{h}.$$

Utilizando el valor estándar de la constante de Planck $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$,

$$B = \frac{h\Delta\nu}{2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})}{2} \approx \boxed{3.81 \times 10^{-23} \text{ J}}.$$

Aquí, B tiene unidades de energía, tal como se define en el enunciado.

c) Longitud de enlace, R

Aproximando las masas de los isótopos por $12u$ y $16u$, la masa reducida es

$$\mu = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} u = 6.85714 u.$$

Utilizando la conversión estándar $u = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$,

$$\mu \approx 1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Despejando en la expresión dada para B ,

$$R = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2\mu B}} = \sqrt{\frac{(6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8\pi^2(1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg})(3.80999 \times 10^{-23} \text{ J})}}.$$

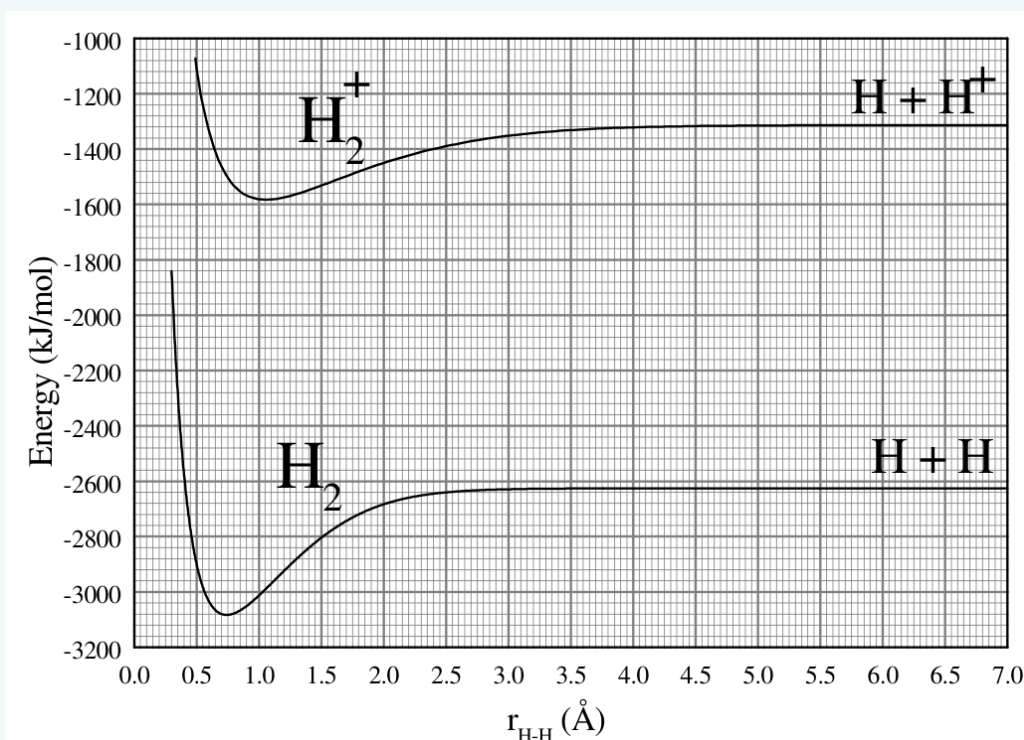
Por consiguiente,

$$R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 27: Molécula de hidrógeno

Utilizando la información proporcionada en esta gráfica, dé respuestas numéricas con las unidades apropiadas a las siguientes preguntas:



1. ¿Cuáles son las longitudes de enlace de equilibrio de H₂ y H₂⁺?
2. ¿Cuáles son las energías de enlace de H₂ y H₂⁺?
3. ¿Cuál es la energía de ionización de la molécula de H₂?
4. ¿Cuál es la energía de ionización del átomo de H?
5. Si utilizamos radiación electromagnética de frecuencia $3.9 \times 10^{15} \text{ Hz}$ para ionizar H₂, ¿cuál será la velocidad de los electrones extraídos? (Ignore la energía vibracional molecular.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. Hidrógeno molecular, H₂ ([H][H]): $r_e \approx 0.75 \text{ Å}$. Cation dihidrógeno, H₂⁺ ([H][H⁺]): $r_e \approx 1.05 \text{ Å}$.
2. $D_e(\text{H}_2) \approx 460 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D_e(\text{H}_2^+) \approx 270 \text{ kJ mol}^{-1}$.
3. $I(\text{H}_2) \approx 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$.
4. $I(\text{H}) \approx 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5. Rapidez del electrón: $v \approx 4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$.

Solución

Los valores aproximados de energía leídos de la gráfica que se utilizan a continuación son:

Curva	Energía mínima / kJ mol^{-1}	Energía a separación infinita / kJ mol^{-1}
H_2	-3080	-2620, correspondiente a $\text{H} + \text{H}$
H_2^+	-1580	-1310, correspondiente a $\text{H} + \text{H}^+$

Aquí, H es un átomo de hidrógeno ($[\text{H}]$), y H^+ es un protón ($[\text{H}^+]$). La notación SMILES indicada para H_2^+ especifica la conectividad y la carga; no expresa su enlace de un electrón, cuyo orden de enlace es $1/2$.

1. Longitudes de enlace de equilibrio

La separación de equilibrio es la posición del mínimo de cada curva de energía potencial: acortar o alargar el enlace desde esta posición aumenta su energía.

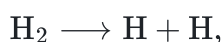
La lectura de las coordenadas horizontales de los mínimos da

$$r_e(\text{H}_2) \approx 0.75 \text{ \AA}, \quad r_e(\text{H}_2^+) \approx 1.05 \text{ \AA}.$$

2. Energías de enlace

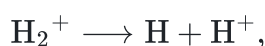
La energía de enlace es la energía positiva necesaria para separar la molécula en equilibrio en los fragmentos indicados en su límite de disociación.

Para el hidrógeno molecular,



$$D_e(\text{H}_2) = E(\text{H} + \text{H}) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -2620 - (-3080) = \boxed{460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Para el catión dihidrógeno,



$$D_e(\text{H}_2^+) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E_{\min}(\text{H}_2^+) \approx -1310 - (-1580) = \boxed{270 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3. Energía de ionización de la molécula de hidrógeno

El proceso de ionización es



Considerando la molécula y el ion molecular en sus respectivas geometrías de equilibrio, y el electrón extraído en reposo en el infinito, la energía de ionización es la diferencia entre los mínimos de las dos curvas:

$$I(\text{H}_2) = E_{\min}(\text{H}_2^+) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -1580 - (-3080) = \boxed{1500 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4. Energía de ionización del átomo de hidrógeno

La ionización atómica es

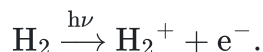


Los dos límites de disociación difieren precisamente en este proceso: un átomo de hidrógeno permanece inalterado mientras que el otro se ioniza. Por tanto,

$$I(\text{H}) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E(\text{H} + \text{H}) \approx -1310 - (-2620) = \boxed{1310 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5. Velocidad de los electrones extraídos

La fotoionización se produce según



Despreciando la energía vibracional molecular y la insignificante energía cinética de retroceso del ion, la conservación de la energía da

$$h\nu = \frac{I(\text{H}_2)}{N_A} + \frac{1}{2} m_e v^2.$$

Utilizando las constantes estándar

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

la energía del fotón es

$$E_\gamma = (6.626 \times 10^{-34})(3.9 \times 10^{15}) = 2.584 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

La energía de ionización por molécula es

$$E_{\text{ion}} = \frac{1500 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Así, el electrón adquiere una energía cinética

$$K_e = E_\gamma - E_{\text{ion}} \approx 9.3 \times 10^{-20} \text{ J},$$

y su rapidez es

$$v = \sqrt{\frac{2K_e}{m_e}} \approx \sqrt{\frac{2(9.3 \times 10^{-20})}{9.109 \times 10^{-31}}} = \boxed{4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}}.$$

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.

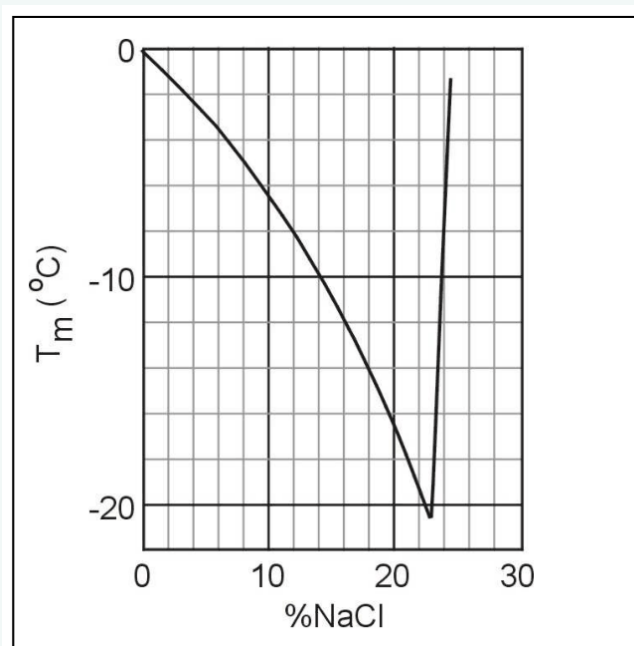
Problema 28: Crioscopia

Los químicos necesitan a menudo un baño en el que llevar a cabo un proceso a una temperatura inferior al punto de congelación del agua (0°C) y muy superior al punto de sublimación del CO_2 (-78°C); en ese caso, mezclan hielo de agua preparado a su punto de fusión y NaCl . Según las cantidades utilizadas, se pueden alcanzar temperaturas de hasta -20°C .

Preparamos un baño frío mezclando 1 kg de hielo a 0°C con 150 g de NaCl en un recipiente térmicamente aislado. Rodee con un círculo las letras Y o N para indicar si las siguientes afirmaciones son correctas (Y) o no (N).

- El proceso de mezcla es espontáneo. (Y) (N)
- La variación de entropía durante el proceso de mezcla es negativa. (Y) (N)

c) El siguiente diagrama representa el punto de congelación de las disoluciones acuosas de NaCl en función de la composición de la disolución (porcentaje en masa). ¿Cuál es el punto de congelación del baño según el diagrama?



d) Si se utilizara una masa igual de MgCl₂ en lugar de NaCl, ¿sería mayor el punto de congelación? (Y) (N)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a) Y.
- b) N. La entropía del sistema aislado aumenta.
- c) Aproximadamente $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando la composición global de 13.0% de NaCl en masa.
- d) Y, según el modelo crioscópico ideal habitual, con disociación completa.

Solución

a) El agua, H₂O (l), está presente inicialmente como hielo sólido a su punto de fusión. La sal disuelta disminuye el potencial químico del agua líquida, lo que hace favorable la fusión del hielo para incorporarse a la disolución salina. Por tanto, la disolución de la sal y la fusión del hielo tienen lugar espontáneamente.

La fusión absorbe energía. Como el recipiente está térmicamente aislado, esta energía procede del propio baño, lo que provoca que su temperatura disminuya.

b) Para el sistema aislado en su conjunto, no hay transferencia de entropía mediante intercambio de calor con el entorno. Por consiguiente,

$$\Delta S_{\text{system}} = S_{\text{generated}} > 0$$

para este proceso espontáneo e irreversible.

Los aumentos de entropía asociados a la mezcla y a la fusión superan la disminución de entropía asociada al enfriamiento. Por tanto, la afirmación de que la variación de entropía es negativa es **falsa**.

c) Tomando las cantidades indicadas como la composición de la disolución resultante, el porcentaje en masa de sal es

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% = \frac{150 \text{ g}}{150 \text{ g} + 1000 \text{ g}} \times 100\% = 13.0\%.$$

Para un valor de 13.0% en el eje horizontal, la rama descendente de la gráfica da aproximadamente

$$T_f \approx -9^\circ \text{C}.$$

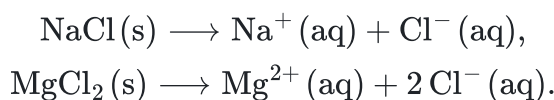
Este es el punto de congelación asociado a la **composición global de la disolución** indicada.

d) El descenso del punto de congelación depende del número de partículas disueltas por unidad de masa de disolvente:

$$\Delta T_f = i K_f b,$$

donde i es el factor de van 't Hoff y b es la molalidad de unidades fórmula.

Las ecuaciones de disociación ideal son



Por tanto, $i = 2$ para el cloruro de sodio e $i = 3$ para el cloruro de magnesio. Las especies disueltas son el ion sodio ($[\text{Na}^+]$), el ion magnesio ($[\text{Mg}^{2+}]$) y el ion cloruro ($[\text{Cl}^-]$); estos SMILES no representan sus capas de hidratación.

Utilizando las masas molares aproximadas habituales

$$M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{MgCl}_2) = 95.21 \text{ g mol}^{-1},$$

las cantidades de partículas disueltas producidas por 150 g son

$$\begin{aligned}n_{\text{particles}}(\text{NaCl}) &= 2 \frac{150 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 5.13 \text{ mol}, \\ n_{\text{particles}}(\text{MgCl}_2) &= 3 \frac{150 \text{ g}}{95.21 \text{ g mol}^{-1}} = 4.73 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Para masas iguales de disolvente,

$$\frac{\Delta T_f(\text{MgCl}_2)}{\Delta T_f(\text{NaCl})} = \frac{4.73}{5.13} \approx 0.921.$$

Por tanto, una masa igual de cloruro de magnesio da lugar a menos partículas disueltas y a un descenso del punto de congelación menor. Su punto de congelación es **mayor**, por lo que la respuesta es **Y**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 29: Piscina

Una piscina muy grande llena de agua a una temperatura de 20 °C se calienta mediante una resistencia con una potencia de calentamiento de 500 W durante 20 minutos. Suponiendo que el agua de la piscina no está en contacto con nada más que la resistencia, determine:

a) El calor suministrado al agua.

b) ¿La variación de entropía de la resistencia es positiva, negativa o nula?

(i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$ ()

c) ¿La variación de entropía del agua es positiva, negativa o nula?

i) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{pool}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{pool}} < 0$ ()

d) ¿La variación de entropía del sistema es positiva, negativa o nula?

(i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ()

e) ¿Es reversible el proceso? (Y) (N)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **a)** $Q_{\text{water}} = 6.0 \times 10^5 \text{ J} = 6.0 \times 10^2 \text{ kJ}$.
- **b)** Seleccione **(ii)**: $\Delta S_{\text{res}} = 0$, suponiendo un funcionamiento en régimen estacionario.
- **c)** Seleccione **(i)**: $\Delta S_{\text{pool}} > 0$.
- **d)** Seleccione **(i)**: $\Delta S_{\text{total}} > 0$.
- **e)** Seleccione **N**: el proceso es irreversible.

Solución

a) El calor suministrado es igual a la potencia de calentamiento multiplicada por el tiempo de funcionamiento:

$$t = 20 \times 60 = 1200 \text{ s},$$
$$Q_{\text{water}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(1200 \text{ s}) = \boxed{6.0 \times 10^5 \text{ J}}.$$

b) En el modelo previsto de funcionamiento en régimen estacionario, la resistencia recibe continuamente trabajo eléctrico y transfiere al agua la energía resultante en forma de calor. Su temperatura y su estado termodinámico permanecen constantes. Puesto que la entropía es una función de estado,

$$\Delta S_{\text{res}} = 0.$$

Esto no significa que no se genere entropía en el interior de la resistencia. El calentamiento por efecto Joule genera entropía, que se transfiere continuamente al agua junto con el calor; no hay acumulación neta en la resistencia.

c) El agua recibe calor y su entropía aumenta. Como la piscina es muy grande, su temperatura cambia de forma despreciable, por lo que puede tratarse aproximadamente como un foco térmico a

$$T_{\text{pool}} = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

Al evaluar la variación de entropía utilizando una trayectoria reversible de transferencia de calor entre los mismos estados, se obtiene

$$\Delta S_{\text{pool}} \approx \frac{Q_{\text{water}}}{T_{\text{pool}}} = \frac{6.0 \times 10^5 \text{ J}}{293.15 \text{ K}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} > 0.$$

Así,

$$\Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

Un pequeño aumento real de la temperatura modificaría la aproximación numérica, pero no el signo positivo.

d) Considerando que el sistema está formado por la resistencia y la piscina,

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{pool}} = 0 + \Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

Por lo tanto,

$$\Delta S_{\text{total}} > 0.$$

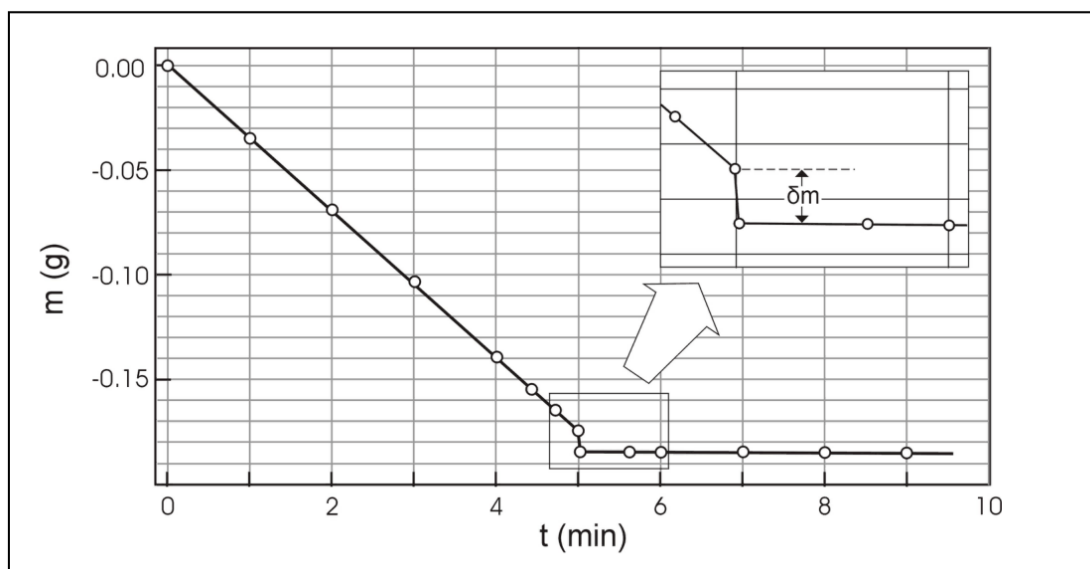
El trabajo eléctrico suministra energía sin transferir entropía. El aumento de la entropía total se debe a la disipación irreversible.

e) Un proceso reversible no genera entropía. Aquí, la energía eléctrica se disipa mediante el calentamiento por efecto Joule, lo que produce una variación positiva de la entropía total. Por lo tanto, el proceso es **irreversible** y debe seleccionarse **N**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 30: Velocidad de un gas

El experimento descrito aquí proporciona una forma sencilla de determinar la velocidad media u de las moléculas en la fase gaseosa de un líquido volátil. Se coloca un recipiente ancho y poco profundo (una placa de Petri), lleno hasta la mitad con etanol, sobre una balanza electrónica, con su tapa al lado, y se pone a cero la balanza en el instante $t = 0$. Se registran las lecturas de la balanza tal como se muestra en el diagrama.



En $t = 5$ min se coloca la tapa sobre la placa. El líquido deja de evaporarse, pero las moléculas atrapadas ejercen presión contra la tapa, lo que reduce la lectura de la balanza en δm . Por lo tanto, la fuerza ejercida sobre la tapa es $f = \delta m g$. La fuerza también es igual a la tasa de variación de la cantidad de movimiento de las moléculas que se evaporan, es decir, $f = \frac{1}{2} u \frac{dm}{dt}$. Utilizando los datos proporcionados, determine la velocidad media de las moléculas de etanol a 290 K. Suponga que $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **30.** La rapidez molecular media del etanol a 290 K es aproximadamente

$$u = 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Solución

30. El etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, tiene la representación SMILES `CCO`.

La pendiente del tramo rectilíneo de la gráfica antes de colocar la tapa proporciona la tasa de evaporación. La lectura de la balanza disminuye de 0.000 g a aproximadamente -0.175 g en 5.0 min. Tomando el valor absoluto de la tasa de pérdida de masa,

$$\dot{m}_{\text{evap}} = \frac{0.175 \text{ g}}{5.0 \text{ min}} = 0.035 \text{ g min}^{-1} = \frac{0.035 \times 10^{-3}}{60} \text{ kg s}^{-1} = 5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}.$$

Al cerrar la tapa, la lectura disminuye de aproximadamente -0.175 g a -0.185 g. Por tanto,

$$\delta m = (-0.175) - (-0.185) = 0.010 \text{ g} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

Utilizando la relación para la fuerza proporcionada en el enunciado,

$$f = \delta m g = (1.0 \times 10^{-5} \text{ kg})(9.8 \text{ m s}^{-2}) = 9.8 \times 10^{-5} \text{ N}.$$

Igualando esta expresión a la tasa de transferencia de cantidad de movimiento indicada,

$$\delta m g = \frac{1}{2} u \dot{m}_{\text{evap}},$$

se obtiene

$$u = \frac{2\delta m g}{\dot{m}_{\text{evap}}} = \frac{2(9.8 \times 10^{-5} \text{ N})}{5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}} = 3.36 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Con una precisión adecuada para los datos de la gráfica, la rapidez molecular media a 290 K es

$$u \approx 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 31: Identificación de un éster

SECCIÓN C: Química orgánica

PROBLEMA 31 Identificación de un éster

Se saponificaron 2.81 g de un diéster **A**, ópticamente activo y que contenía únicamente C, H y O, con 30.00 cm³ de una disolución de NaOH 1.00 M. Tras la saponificación, se necesitaron 6.00 cm³ de una disolución de HCl 1.00 M para valorar únicamente el NaOH no consumido de la disolución. Los productos de la saponificación fueron un ácido dicarboxílico **B** ópticamente inactivo, MeOH y un alcohol **C** ópticamente activo. El alcohol **C** reaccionó con I₂/NaOH para dar un precipitado amarillo y C₆H₅COONa. El diácido **B** reaccionó con Br₂ en CCl₄ para dar un único producto ópticamente inactivo (compuesto **D**). La ozonólisis de **B** dio un solo producto.

- Determine la masa molecular del compuesto **A**.
- Escriba las fórmulas estructurales de **A**, **B** y **C** sin información estereoquímica.
- Escriba las posibles fórmulas estereoquímicas (con enlaces en cuña sólida y discontinua) de **C**.
- Escriba la fórmula estereoquímica de **D** utilizando una proyección de Fischer.
- Escriba la fórmula estereoquímica de **B**.

El diéster **A** también reaccionó con Br₂ en CCl₄ y se convirtió en una mezcla de dos compuestos (**E**, **F**), ambos ópticamente activos.

- Escriba todas las posibles fórmulas estereoquímicas de **E** y **F** utilizando proyecciones de Fischer. Designe todos los centros estereogénicos como *R* o *S* en todas las fórmulas.

Si utilizamos Na¹⁸OH para la saponificación del compuesto **A**, ¿se incorporaría el isótopo de oxígeno en alguno de los productos **B** y **C**, o en ambos?

- Marque la respuesta correcta:

- Solo **B** ()
- Solo **C** ()
- Tanto **B** como **C** ()

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **a)** $M_r(\mathbf{A}) = 234$, que corresponde a una masa molar de 234 g mol^{-1} .
- **b)** Estructuras sin información estereoquímica:
 - **A:** but-2-enedioato de metilo y 1-feniletilo, COC(=O)C=CC(=O)OC(C)c1ccccc1.
 - **B:** ácido but-2-enedioico, O=C(O)C=CC(=O)O.
 - **C:** 1-feniletanol, CC(O)c1ccccc1.
- **c)** Las posibilidades son **(R)-1-feniletanol**, C[C@H](O)c1ccccc1, y **(S)-1-feniletanol**, C[C@@H](O)c1ccccc1. A continuación se describen sus representaciones con cuñas sólidas y discontinuas.
- **d)** **D** es el **ácido meso-(2R,3S)-2,3-dibromobutanodioico**, O=C(O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O. En su proyección de Fischer, ambos átomos de bromo están en el mismo lado.
- **e)** **B** es el **ácido fumárico, ácido (E)-but-2-enedioico**, O=C(O)/C=C/C(=O)O: los grupos carboxilo están en disposición trans.
- **f)** Numerando la cadena de butanodioato desde el extremo del éster metílico y denominando 1' al estereocentro del alcohol original, las cuatro configuraciones posibles son
 $(2R, 3S, 1'R), (2S, 3R, 1'R), (2R, 3S, 1'S), (2S, 3R, 1'S)$.
 Para cualquiera de las dos configuraciones fijas en 1', los dos productos correspondientes son diastereómeros. Sus nombres completos, SMILES y posiciones en las proyecciones de Fischer aparecen a continuación.
- **g)** i) Solo B.

Solución

a) Masa molecular de A

La valoración por retroceso mide el hidróxido de sodio restante:



Aquí, el hidróxido de sodio es $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, el cloruro de hidrógeno es Cl , el cloruro de sodio es $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ y el agua es O .

Las cantidades inicial y restante de base son

$$\begin{aligned} n_{\text{initial}}(\text{NaOH}) &= (30.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.0300 \text{ mol}, \\ n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) &= (6.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.00600 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$n_{\text{consumed}}(\text{NaOH}) = 0.0240 \text{ mol}.$$

Cada molécula de un diéster consume dos equivalentes de hidróxido:

$$n(\mathbf{A}) = \frac{0.0240}{2} = 0.0120 \text{ mol}.$$

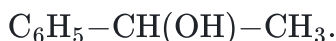
Por lo tanto,

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2.81 \text{ g}}{0.0120 \text{ mol}} = 234 \text{ g mol}^{-1}.$$

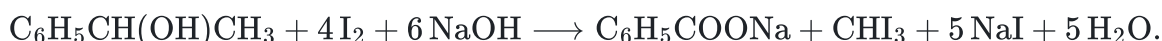
b) Estructuras constitucionales de A, B y C

El precipitado amarillo es **yodoformo**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$. Un alcohol ópticamente activo que experimenta la reacción del yodoformo contiene la unidad $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$. La formación de **benzoato de sodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, identifica al otro sustituyente como fenilo.

En consecuencia, **C es 1-feniletanol**:



Su reacción del yodoformo ajustada es



El yodo tiene el SMILES II ; el yoduro de sodio tiene el SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

El otro alcohol es **metanol**, CO . La formación del diéster a partir del diácido y los dos alcoholes elimina dos moléculas de agua, por lo que

$$M(\mathbf{A}) = M(\mathbf{B}) + M(\text{CH}_3\text{OH}) + M(\mathbf{C}) - 2M(\text{H}_2\text{O}).$$

Utilizando las masas fórmula nominales,

$$M(\mathbf{B}) \approx 234 + 2(18) - 32 - 122 = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Un ácido dicarboxílico de esta masa, que contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno, tiene la fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Su grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 4}{2} = 3.$$

Dos unidades se deben a los carbonilos de los grupos carboxilo; la tercera corresponde al alqueno que reacciona con el bromo. La obtención de un único producto orgánico mediante ozonólisis permite identificar dos mitades equivalentes en el alqueno:

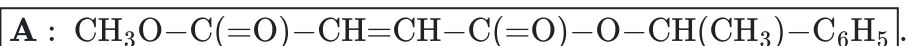


Por ejemplo, una ozonólisis reductora convencional da dos moléculas de **ácido glioxílico (ácido 2-oxoacético)**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Esta ecuación ajustada utiliza sulfuro de dimetilo como reactivo para el tratamiento reductor posterior. El ozono es $[\text{O}-] [\text{O}^+]=\text{O}$, el sulfuro de dimetilo es CSC y el sulfóxido de dimetilo es $\text{CS}(\text{C})=\text{O}$. El enunciado no especifica el tratamiento posterior.

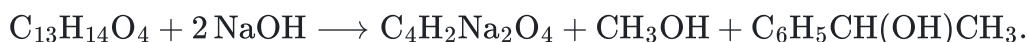
La combinación de **B**, metanol y **C** da



Su fórmula molecular es $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$, coherente con la masa molar medida:

$$13(12) + 14(1) + 4(16) = 234.$$

La ecuación ajustada de saponificación es



El producto real en medio alcalino es **but-2-enedioato de disodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot$

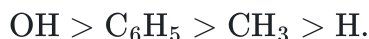
$[\text{O}^-] \text{C}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. El diácido **B** se obtiene mediante una acidificación posterior:



Esta acidificación es independiente de la valoración por retroceso indicada, que mide únicamente el hidróxido no consumido.

c) Posibles fórmulas estereoquímicas de C

El carbono del alcohol está unido a cuatro grupos diferentes. Sus prioridades CIP son



Por tanto, **C** puede tener la configuración *R* o la configuración *S*; la información proporcionada no permite elegir entre ellas.

Para dibujar con precisión las representaciones con cuñas sólidas y discontinuas, coloque el carbono estereogénico en el centro, con el fenilo arriba a la izquierda y el metilo arriba a la derecha, ambos conectados mediante enlaces ordinarios en el plano:

- **(R)-1-feniletanol**: coloque OH abajo a la izquierda mediante una **cuña sólida dirigida hacia el observador**, y H abajo a la derecha mediante una **cuña discontinua que se aleja del observador**.
- **(S)-1-feniletanol**: mantenga esas posiciones, pero invierta los tipos de cuña: OH se representa con una cuña discontinua que se aleja del observador, y H con una cuña sólida dirigida hacia el observador.

Estos son los dos enantiómeros cuyos SMILES estereoquímicos se indican en las Respuestas.

d) Proyección de Fischer de D

La bromación añade dos átomos de bromo a través del doble enlace:



El bromo es BrBr; el disolvente, tetracloruro de carbono, es $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

La adición es **anti**. Por tanto, el único estereoisómero ópticamente inactivo es el **ácido meso-2,3-dibromobutanodioico**.

Su proyección de Fischer se describe de la siguiente manera:

- Coloque la cadena de cuatro carbonos verticalmente, con COOH tanto arriba como abajo.
- En cada uno de los dos carbonos estereogénicos, coloque Br a la **izquierda** y H a la **derecha**.
- Los enlaces horizontales apuntan hacia el observador; los verticales se alejan de él.

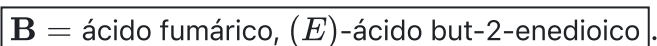
La numeración desde arriba da **C2** *R* y **C3** *S*. En cualquiera de los dos centros, las prioridades son



La simetría interna hace que esta molécula sea aquiral a pesar de sus dos centros estereogénicos.

e) Fórmula estereoquímica de B

La adición anti al alqueno **trans** produce el dibromuro meso encontrado en el apartado (d). Por tanto,

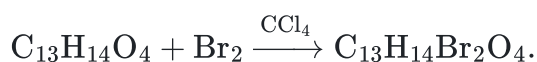


Para dibujarlo, coloque el doble enlace horizontalmente. Coloque COOH por encima del carbono izquierdo del alqueno y por debajo del carbono derecho; coloque los dos hidrógenos en las posiciones restantes.

Así, los dos grupos carboxilo se encuentran en lados opuestos del doble enlace. Su SMILES estereoquímico es O=C(O)/C=C/C(=O)O.

f) Todas las posibles fórmulas estereoquímicas de E y F

La saponificación conserva la configuración del alqueno, por lo que **A** es un éster mixto del ácido fumárico. Su bromación tiene la siguiente ecuación molecular ajustada:

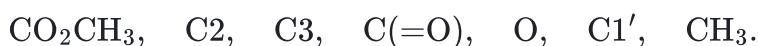


La adición anti genera las configuraciones (2*R*, 3*S*) o (2*S*, 3*R*) en los dos nuevos centros estereogénicos. El estereocentro del grupo 1-feniletilo ya existente conserva su configuración.

Numere la cadena de butanodioato desde el **extremo del éster metílico** y designe el estereocentro del alcohol original como **C1'**. Las designaciones de los productos que aparecen a continuación son arbitrarias.

Producto	Nombre completo	SMILES estereoquímico
<i>E_R</i>	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)-2,3-dibromobutanodioato de metilo y [(1 <i>R</i>)-1-feniletilo]	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
<i>F_R</i>	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-2,3-dibromobutanodioato de metilo y [(1 <i>R</i>)-1-feniletilo]	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
<i>E_S</i>	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)-2,3-dibromobutanodioato de metilo y [(1 <i>S</i>)-1-feniletilo]	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>
<i>F_S</i>	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-2,3-dibromobutanodioato de metilo y [(1 <i>S</i>)-1-feniletilo]	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>

Para las cuatro **proyecciones de Fischer**, utilice la siguiente secuencia vertical conectada, de arriba abajo:



Aquí, Ph representa el grupo fenilo, C₆H₅. Complete los enlaces horizontales de acuerdo con esta tabla; cada entrada especifica **izquierda / derecha**, seguida de la configuración del centro.

Producto	En C2	En C3	En C1'
<i>E_R</i>	Br/H, <i>R</i>	Br/H, <i>S</i>	Ph/H, <i>R</i>
<i>F_R</i>	H/Br, <i>S</i>	H/Br, <i>R</i>	Ph/H, <i>R</i>
<i>E_S</i>	Br/H, <i>R</i>	Br/H, <i>S</i>	H/Ph, <i>S</i>
<i>F_S</i>	H/Br, <i>S</i>	H/Br, <i>R</i>	H/Ph, <i>S</i>

Como es habitual, los enlaces horizontales de Fischer se proyectan hacia el observador y los verticales se alejan de él.

Para un enantiómero de **A** con 1'*R*, los productos son *E_R* y *F_R*; para 1'*S*, son *E_S* y *F_S*. Cada par está formado por diastereómeros. Entre ambos pares, *E_R*/*F_S* y *F_R*/*E_S* son pares de enantiómeros.

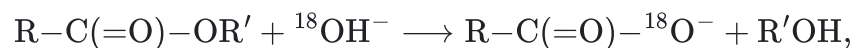
g) Incorporación de oxígeno-18

La opción correcta es

i) Solo B.

La saponificación transcurre mediante una sustitución nucleófila acílica. El hidróxido ataca al carbono carbonílico del éster; el colapso del intermedio tetraédrico rompe el enlace entre el carbono acílico y el oxígeno alcoxílico original. Ese oxígeno original permanece en el alcohol.

Para cualquiera de los dos grupos éster, el balance isotópico es



donde R y R' representan los grupos orgánicos correspondientes.

Así, el hidróxido de sodio marcado con oxígeno-18, $[Na^+] \cdot [{}^{18}OH^-]$, introduce oxígeno-18 en los grupos carboxilato de **B**. Una representación del **fumarato de disodio marcado una vez en cada grupo carboxilato** es

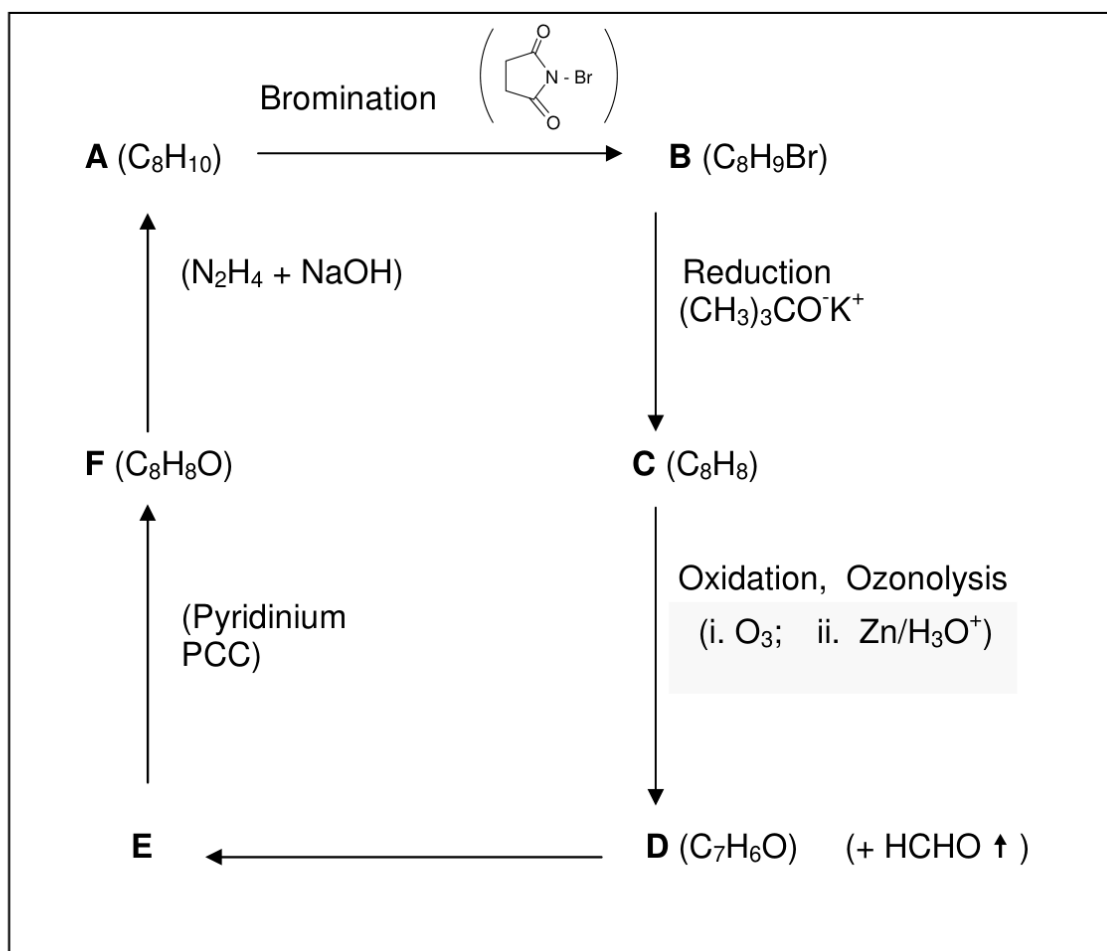


La acidificación conserva las marcas isotópicas en **B**. El alcohol **C** conserva su oxígeno original del éster y no incorpora el isótopo mediante este mecanismo.

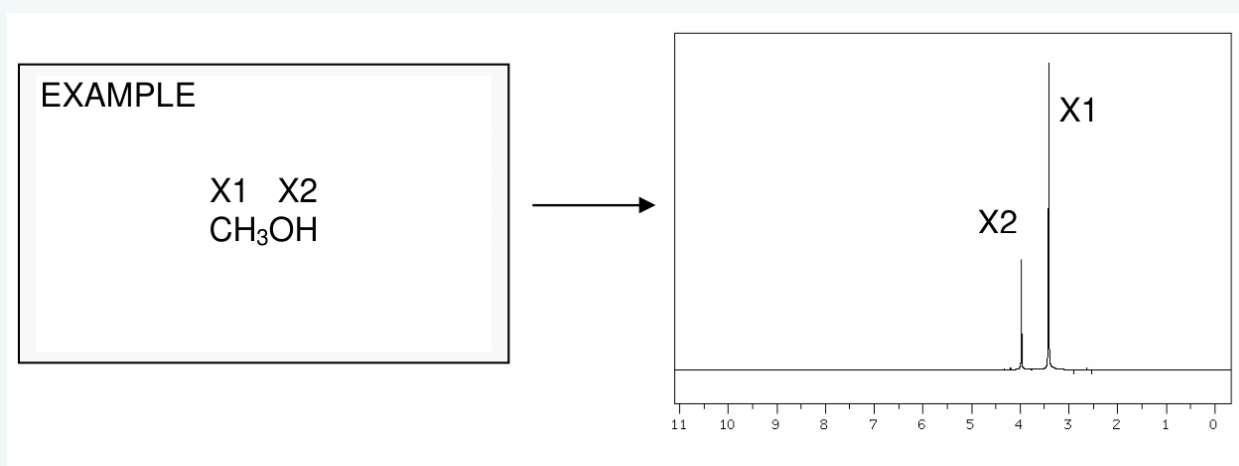
La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

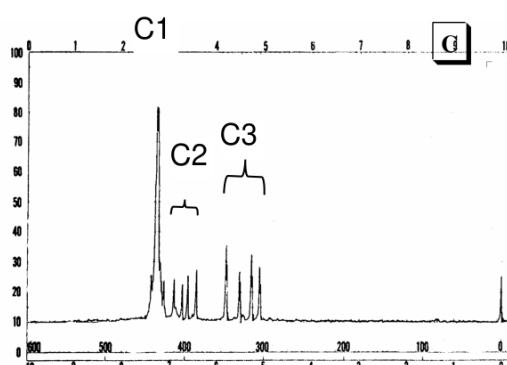
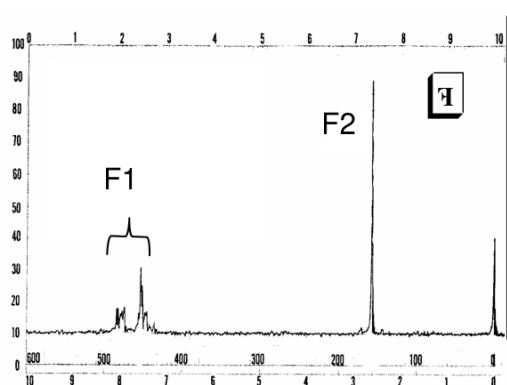
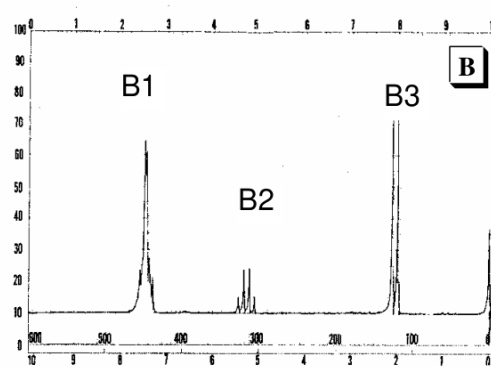
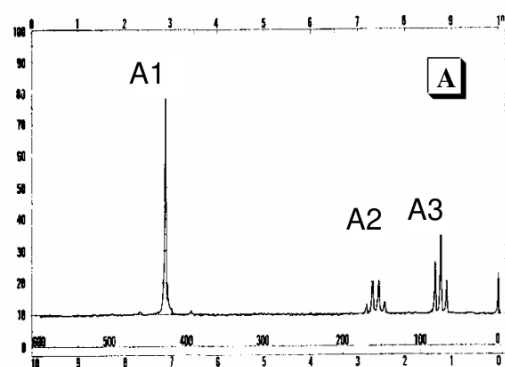
Problema 32: Enigma de RMN

Un compuesto orgánico **A** (C_8H_{10}) da lugar a la siguiente cadena de reacciones:

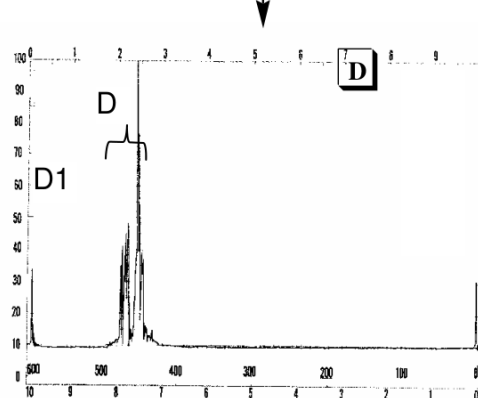
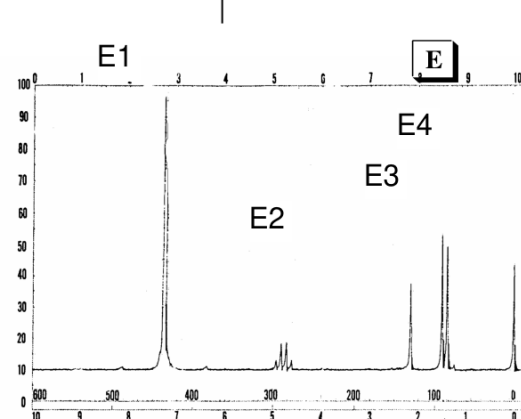


A partir de los espectros de RMN de ^1H proporcionados, dibuje las estructuras de los compuestos **A**, **B**, **C**, **D**, **E** y **F**, y asigne los grupos de átomos de hidrógeno de cada compuesto a los picos correspondientes de RMN de ^1H , como se muestra en el ejemplo.





Integration 5 : 1 : 2



Observaciones generales: Los espectros de RMN se registraron en CDCl_3 con un espectrómetro Perkin Elmer de 60 MHz. En condiciones normales (exposición al aire, a la luz y al vapor de agua), pueden formarse impurezas ácidas en las disoluciones de CDCl_3 y catalizar el intercambio rápido de determinados protones.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

El problema proporcionado no tiene apartados numerados ni puntuaciones indicadas. A continuación se conservan las etiquetas de los compuestos.

- **A — Etilbenceno**, $C_6H_5CH_2CH_3$, SMILES CCc1ccccc1. **A1**: cinco H aromáticos; **A2**: CH_2 bencílico, 2 H; **A3**: CH_3 terminal, 3 H.
- **B — (1-Bromoetil)benceno**, $C_6H_5CH(Br)CH_3$, que se espera obtener como racemato. SMILES de los enantiómeros: C[C@H](Br)c1ccccc1 y C[C@@H](Br)c1ccccc1. **B1**: cinco H aromáticos; **B2**: $CHBr$, 1 H; **B3**: CH_3 , 3 H.
- **C — Estireno (etenilbenceno)**, $C_6H_5CH=CH_2$, SMILES C=Cc1ccccc1. **C1**: cinco H aromáticos; **C2**: CH vinílico adyacente al anillo, 1 H; **C3**: los dos H vinílicos terminales no equivalentes, 2 H en total.
- **D — Benzaldehído**, C_6H_5CHO , SMILES O=Cc1ccccc1. **D1**: H aldehídico, 1 H; **D2** (el corchete de la región aromática etiquetado como «D» en la imagen escaneada): cinco H aromáticos.
- **E — 1-Feniletanol**, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, fórmula molecular $C_8H_{10}O$, que se espera obtener como racemato. SMILES de los enantiómeros: C[C@H](O)c1ccccc1 y C[C@@H](O)c1ccccc1. **E1**: cinco H aromáticos; **E2**: $CH(OH)$, 1 H; **E3**: H del hidroxilo, 1 H; **E4**: CH_3 , 3 H.
- **F — Acetofenona (1-feniletan-1-ona)**, $C_6H_5COCH_3$, SMILES CC(=O)c1ccccc1. **F1**: cinco H aromáticos; **F2**: CH_3 adyacente al carbonilo, 3 H.

Solución

Los desplazamientos químicos que se indican a continuación son lecturas aproximadas de los espectros proporcionados, en ppm. Cada envoltente aromática de cinco protones contiene los protones orto, meta y para de un anillo bencénico monosustituido; asignarles una única etiqueta no implica que los cinco sean químicamente equivalentes.

A — Identificación del hidrocarburo de partida

Para C_8H_{10} , el grado de insaturación es

$$DBE = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

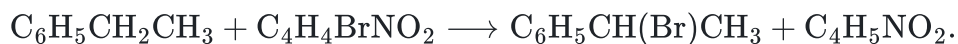
Esto es compatible con un anillo bencénico. El espectro identifica los dos carbonos restantes como un grupo etilo:

Etiqueta	δ aproximado / ppm	Asignación	Multiplicidad
A1	7.2	Cinco H aromáticos	Envoltente aromática
A2	2.6	CH_2 bencílico, 2 H	Cuarteto
A3	1.3	CH_3 terminal, 3 H	Triplete

La señal de los protones del metileno se desdobra por los tres protones vecinos del metilo, mientras que la señal de los protones del metilo se desdobra por los dos protones del metileno. Por tanto, **A es etilbenceno**.

B — Bromación bencílica

El reactivo representado es la **N-bromosuccinimida**, SMILES O=C1CCC(=O)N1Br. Sustituye un hidrógeno bencílico por bromo, dando **(1-bromoetil)benceno**. La reacción ajustada es



El otro producto es la **succinimida**, SMILES O=C1CCC(=O)N1.

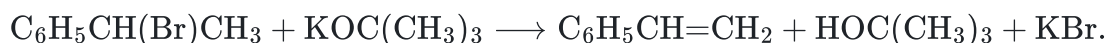
Etiqueta	δ aproximado / ppm	Asignación	Multiplicidad
B1	7.2–7.6	Cinco H aromáticos	Multiplete
B2	5.2	CHBr, 1 H	Cuarteto
B3	2.0	CH ₃ , 3 H	Doblete

La sustitución de un H bencílico por bromo electronegativo desplaza considerablemente a campo bajo la señal del H metínico restante. La señal del metino se desdobra por los tres H del metilo, y la del grupo metilo se desdobra por el único H metínico.

Se crea un centro estereogénico. En condiciones aquirales de bromación radicalaria, se espera que el producto sea racémico; los dos enantiómeros tienen espectros idénticos en el disolvente aquiral indicado.

C — Eliminación para formar estireno

El **terc-butóxido de potasio**, SMILES CC(C)(C)[O-].[K+], extrae un hidrógeno del grupo metilo mientras el bromuro se desprende del carbono adyacente. Se trata de una deshidrobromación E2:



Los subproductos son **terc-butanol**, SMILES CC(C)(C)O, y **bromuro de potasio**, SMILES [K+].[Br-].

Por tanto, la flecha etiquetada como «Reducción» en el esquema representa una **eliminación**. El producto es **estireno**.

Etiqueta	δ aproximado / ppm	Asignación	Multiplicidad
C1	7.2–7.5	Cinco H aromáticos	Multiplete
C2	6.7	CH vinílico adyacente al anillo, 1 H	Aproximadamente un doblete de dobletes
C3	5.2 y 5.7	CH ₂ terminal, 1 H en cada posición	Dos patrones aproximadamente de doblete de dobletes

Esto da la integración indicada:

$$\boxed{\text{C1} : \text{C2} : \text{C3} = 5 : 1 : 2}.$$

Los dos hidrógenos terminales del alqueno no son equivalentes: uno es cis y el otro trans respecto al hidrógeno vinílico adyacente al anillo. Por ello, tienen distintos desplazamientos químicos y distintas constantes de acoplamiento vecinal. C2 se acopla por separado con ambos.

D — Ozonólisis reductora

La ruptura del doble enlace de la cadena lateral produce un compuesto carbonílico a partir de cada carbono del alqueno:

- El carbono adyacente al anillo da **benzaldehído, D**.
- El carbono terminal da **metanal (formaldehído)**, SMILES C=O.

Una ecuación neta ajustada que incluye el tratamiento final con zinc en medio ácido es



El tratamiento final reductor preserva los aldehídos producidos.

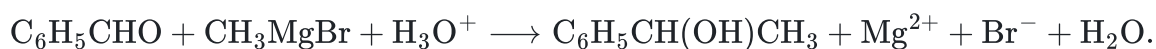
Etiqueta	δ aproximado / ppm	Asignación	Multiplicidad
D1	10	CHO aldehídico, 1 H	Aproximadamente un singlete
D2, impreso como «D»	7.4–8.0	Cinco H aromáticos	Multipletes

La resonancia aldehídica característica y la fórmula $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ permiten identificar **D como benzaldehído**.

E — Adición de metilo al aldehído

El espectro de E contiene un doblete de metilo, un cuarteto de metino y un protón de hidroxilo intercambiable. Junto con los cinco hidrógenos aromáticos, estos permiten identificar el **1-feniletanol**.

Se obtiene a partir de D por adición de **bromuro de metilmagnesio**, SMILES C[Mg]Br, seguida de un tratamiento final ácido:



El grupo metilo forma un enlace con el carbono carbonílico del aldehído, y el oxígeno del alcóxido resultante se protona durante el tratamiento final. La adición a cualquiera de las dos caras del grupo carbonilo plano da los dos enantiómeros en cantidades iguales en condiciones aquirales.

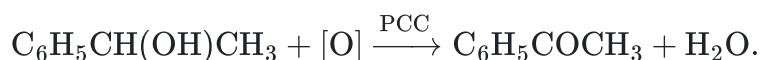
Etiqueta	δ aproximado / ppm	Asignación	Multiplicidad
E1	7.3	Cinco H aromáticos	Envolvente aromática
E2	4.8	CH(OH), 1 H	Cuarteto
E3	2.2	H del hidroxilo, 1 H	Singlete intercambiable
E4	1.5	CH ₃ , 3 H	Doblete

El protón metínico se acopla con los tres protones del metilo, mientras que los protones del metilo se acoplan con el protón metínico. El intercambio catalizado por ácido mencionado en el problema explica por qué el protón del hidroxilo no produce un desdoblamiento adicional resuelto. Su desplazamiento y su anchura de línea dependen de las condiciones de intercambio.

F — Oxidación del alcohol y cierre del ciclo de reacciones

El **clorocromato de piridinio (PCC)**, SMILES c1cc[nH+]cc1.[O-][Cr](=O)(=O)Cl, oxida el alcohol secundario E a la cetona **acetofenona, F**.

Si se utiliza [O] para representar un equivalente de átomo de oxígeno aportado por el oxidante, la transformación orgánica ajustada es



Etiqueta	δ aproximado / ppm	Asignación	Multiplicidad
F1	7.4–8.0	Cinco H aromáticos	Multipletos
F2	2.6	COCH ₃ , 3 H	Singlete

El grupo metilo no tiene ningún carbono adyacente que lleve protones, por lo que su señal es un singlete. Su posición a campo bajo es compatible con su unión a un grupo carbonilo. Las resonancias del metino y del hidroxilo de E desaparecen.

Por último, la **hidrazina**, SMILES NN, con **hidróxido de sodio**, SMILES [Na+] . [OH-], lleva a cabo una reducción de Wolff–Kishner al calentar:



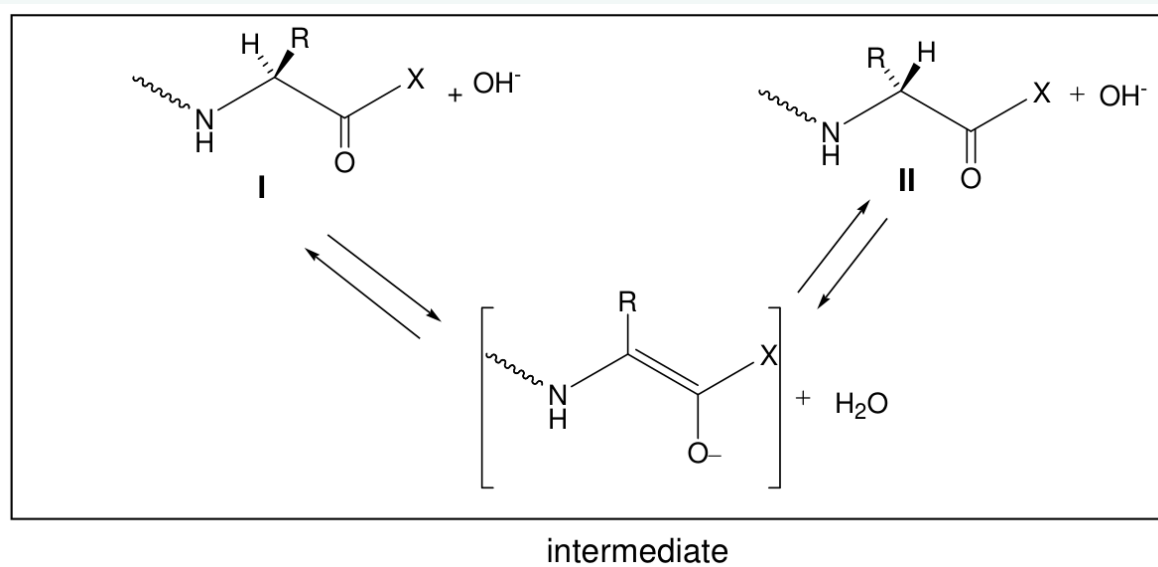
El grupo carbonilo se convierte en un grupo metileno, regenerando el **etilbenceno**, **A**. Los subproductos son **dinitrógeno**, SMILES N#N, y **agua**, SMILES O.

Para completar la información, las otras especies que aparecen en las ecuaciones ajustadas de los tratamientos finales son **ozono** O=[O+][O-], **zinc** [Zn], **hidronio** [OH3+], **ion zinc(II)** [Zn+2], **ion magnesio(II)** [Mg+2] e **ion bromuro** [Br-].

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 33: Péptidos

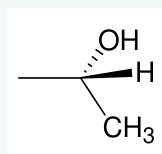
La racemización de los α -aminoácidos y los péptidos puede producirse mediante un mecanismo de α -enolización, y tanto el calor como la presencia de bases fuertes aceleran considerablemente el proceso:



1. Dibuje las fórmulas estereoquímicas **I** y **II** (con enlaces en cuña sólida y discontinua) de los aminoácidos que componen la mezcla que ha alcanzado el equilibrio mediante el mecanismo de α -enolización descrito anteriormente, aplicado a cada uno de los siguientes hidroxiaminoácidos **A** y **B**:

A: serina (R = –CH₂OH)

B: (2*S*, 3*R*)-treonina (R =

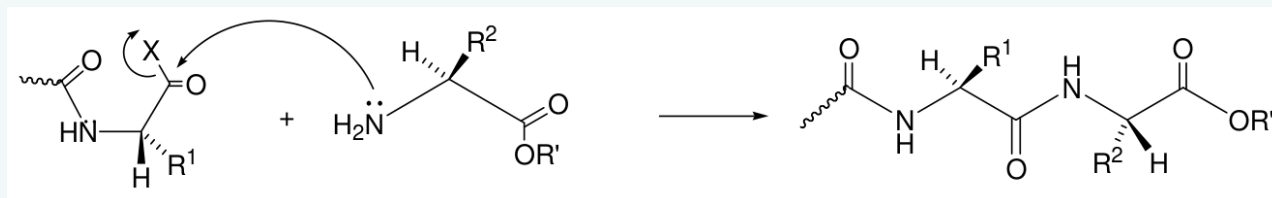


)

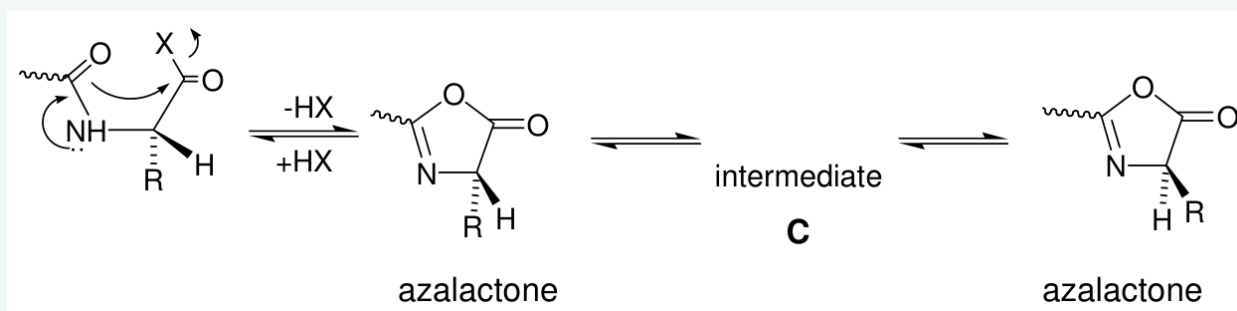
2. Marque la casilla que corresponda a la definición correcta de la relación entre las estructuras que ha dibujado en cada uno de los casos A y B anteriores.

	enantiómeros	diastereómeros
A _{I,II}	☐	☐
B _{I,II}	☐	☐

Durante la síntesis de péptidos, para formar un nuevo enlace peptídico es necesario activar el grupo carboxilo, es decir, este debe poseer un buen grupo saliente, tal como se representa en el siguiente esquema simplificado:



En esta etapa de la síntesis puede producirse un segundo mecanismo de racemización; el oxígeno carbonílico de la amida se encuentra a cinco átomos de distancia del grupo carboxilo activado y puede atacar intramolecularmente al carboxilo activado, formando un intermedio cíclico de cinco miembros (una azlactona) cuyo hidrógeno en el centro estereogénico se equilibra rápidamente, tal como se representa en el siguiente esquema simplificado:



3. Escriba la fórmula estructural del intermedio **C** que interconvierte las dos azlactonas y explica así la pérdida de la configuración estereoquímica del centro estereogénico.

Las azlactonas son sustancias muy reactivas que aún pueden reaccionar con el grupo amino de un aminoácido. Por tanto, la reacción de acoplamiento puede llegar a completarse, aunque dé lugar a productos racemizados o epimerizados.

4. Si se calienta *N*-benzoilglicina, C₉H₉NO₃, a 40 °C con anhídrido acético, se convierte en una sustancia muy reactiva, C₉H₇NO₂ (**P₁**).

a) Proponga una estructura para la sustancia **P₁**.

b) Escriba el producto o los productos de la reacción de la sustancia **P₁** con el éster etílico de la S-alanina (**P₂**) (la cadena lateral R del aminoácido alanina es un grupo metilo), utilizando fórmulas estereoquímicas (con enlaces en cuña sólida y discontinua) tanto para los reactivos como para el producto.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. **A — serina:** - I: (2*S*)-serina, $N[C@@H](CO)C(=O)O$. - II: (2*R*)-serina, $N[C@H](CO)C(=O)O$.

B — treonina: - I: (2*S*, 3*R*)-treonina, $N[C@@H]([C@H](O)C)C(=O)O$. - II: (2*R*, 3*R*)-alo-treonina, $N[C@H]([C@H](O)C)C(=O)O$.

Más adelante se dan instrucciones precisas para dibujar los enlaces en cuña sólida y discontinua.

2. **A:** enantiómeros. **B:** diastereómeros, concretamente epímeros en C2.

3. **C:** el tautómero enólico plano, un **1,3-oxazol-5-ol 2,4-disustituido**, $*C1=NC(*)=C(O)O1$.

El primer * representa el sustituyente procedente del grupo N-acilo; el segundo representa la cadena lateral R del aminoácido.

4. **(a) P₁: 2-fenil-1,3-oxazol-5(4H)-ona**, la azlactona derivada de la glicina, $O=C1CN=C(c2ccccc2)O1$.

(b) P₂: (2*S*)-2-aminopropanoato de etilo, $N[C@@H](C)C(=O)OCC$.

El único producto de acoplamiento es el **éster etílico de la N-benzoilglicil-(*S*)-alanina**, $O=C(c1ccccc1)NCC(=O)N[C@@H](C)C(=O)OCC$. Su estereocentro de alanina conserva la configuración *S*.

Solución

1. Productos estereoquímicos de la α-enolización

La eliminación del hidrógeno α da lugar a un intermedio cuyo carbono α es trigonal plano. La reprotonación por cualquiera de las dos caras restablece un carbono tetraédrico y produce una u otra configuración en ese carbono.

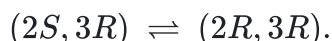
Para ambos aminoácidos, el orden de prioridad en C2 es



El carbono del carboxilo tiene mayor prioridad que el carbono de la cadena lateral porque su lista de átomos unidos, contando el doble enlace carbonílico según las reglas CIP, es (O, O, O). Las listas correspondientes a las cadenas laterales de la serina y la treonina son (O, H, H) y (O, C, H), respectivamente.

A: serina. La serina tiene un solo centro estereogénico. Por tanto, la enolización interconvierte la (2*S*)-serina y la (2*R*)-serina. En un medio aquiral, su mezcla en equilibrio es racémica.

B: treonina. El mecanismo indicado elimina el hidrógeno de C2. No cambia la configuración del carbono C3 de la cadena lateral. En consecuencia,



El segundo componente es la $(2R, 3R)$ -alo-treonina. Los dos componentes no tienen por qué encontrarse en una proporción de equilibrio 1 : 1, ya que son diastereómeros.

Para los dibujos solicitados, utilice la siguiente convención precisa. Los enlaces ordinarios se encuentran en el plano de la página; una cuña sólida apunta hacia el observador y una cuña discontinua apunta en sentido contrario.

- En C2, dibuje el enlace con el carbono del carboxilo hacia abajo a la izquierda y el enlace con la cadena lateral hacia abajo a la derecha, ambos en el plano de la página.
- Para **I**, dibuje NH_2 hacia arriba a la derecha con una cuña sólida y H hacia arriba a la izquierda con una cuña discontinua. Esto da la configuración $2S$.
- Para **II**, dibuje NH_2 hacia arriba a la izquierda con una cuña discontinua y H hacia arriba a la derecha con una cuña sólida. Esto da la configuración $2R$.
- Para la treonina, continúe el dibujo en C3 con su enlace con C2 hacia arriba a la izquierda y su enlace con CH_3 hacia arriba a la derecha, ambos en el plano de la página. Dibuje OH hacia abajo a la derecha con una cuña sólida y H hacia abajo a la izquierda con una cuña discontinua. Mantenga esta disposición tanto en **B-I** como en **B-II**: da la configuración $3R$.

Estas estructuras se escriben en la forma neutra del aminoácido; el estado de protonación no altera las conclusiones estereoquímicas.

2. Relaciones entre los productos

En la serina, la inversión de su único centro estereogénico produce su imagen especular no superponible. El par está formado por **enantiómeros**.

En la treonina, C2 se invierte mientras que C3 conserva su configuración. Por tanto, los productos son **diastereómeros**, concretamente **epímeros en C2**.

Las casillas cumplimentadas son:

	enantiómeros	diastereómeros
A_{I,II}	☒	☐
B_{I,II}	☐	☒

3. Intermedio C

Numere consecutivamente el anillo de la azlactona como O1–C2–N3–C4–C5. El carbono α del aminoácido se convierte en el carbono C4 del anillo.

La enolización transfiere el hidrógeno de C4 al oxígeno carbonílico, transformando el enlace C4–C5 en un doble enlace y el carbonilo de C5 en un grupo hidroxilo. El intermedio neutro resultante es el **1,3-oxazol-5-ol 2,4-disustituido** identificado anteriormente:



Para dibujarlo, construya un anillo de cinco miembros con estos enlaces y sustituyentes sucesivos:

- O1–C2, con el sustituyente N-acilo original unido a C2;

- C2=N3;
- N3–C4, con la cadena lateral R unida a C4;
- C4=C5, con OH unido a C5;
- C5–O1, cerrando el anillo.

C4 no tiene hidrógeno en este tautómero y es plano, por lo que no presenta ningún enlace en cuña sólida o discontinua que especifique una configuración. Al volver a la forma carbonílica, la protonación en C4 puede producirse por cualquiera de las dos caras.

En condiciones básicas, el **enolato de la azlactona** correspondiente, *C1=NC(*)=C([O-])O1, produce la misma pérdida de configuración en C4. Su carga negativa está deslocalizada; el SMILES mostrado representa la forma de resonancia con la carga en el oxígeno.

4(a). Identificación y formación de P₁

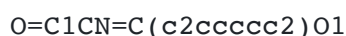
El material de partida es la **N-benzoilglicina (ácido hipúrico)**, O=C(O)CNC(=O)c1ccccc1.

El cambio de fórmula



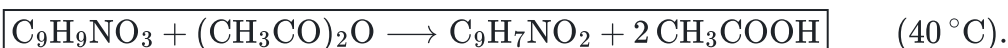
corresponde formalmente a la pérdida de una molécula de **agua**, o. Esto concuerda con una ciclodeshidratación para formar una azlactona.

El **anhídrido acético**, CC(=O)OC(=O)C, activa el grupo carboxilo. El oxígeno carbonílico de la benzamida ataca intramolecularmente al carbono del carboxilo activado. A continuación, la eliminación y la transferencia de protones forman la **2-fenil-1,3-oxazol-5(4H)-ona**, P₁:



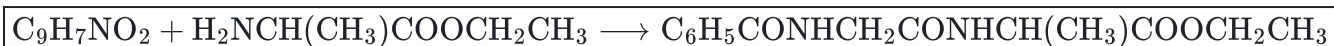
Para dibujarla, el anillo de cinco miembros tiene los átomos y enlaces sucesivos O1–C2=N3–C4–C5–O1. Una un grupo fenilo a C2, dibuje C4 como CH₂ y dibuje un oxígeno carbonílico unido mediante un doble enlace a C5. No hay ningún centro estereogénico en P₁.

Al incluir el anhídrido acético, la reacción global ajustada produce **ácido acético**, CC(=O)O:

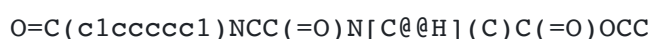


4(b). Reacción con el éster etílico de la S-alanina

El nitrógeno del grupo amino del (2*S*)-**2-aminopropanoato de etilo**, P₂, ataca el carbonilo de C5 de P₁. El colapso del intermedio tetraédrico rompe el enlace C5–O1 del anillo. Las transferencias de protones restablecen el carbonilo de la benzamida y dan lugar al péptido:



El producto es el **éster etílico de la N-benzoilglicil-(S)-alanina**:



Se conservan todos los átomos de los dos reactivos. El balance de fórmulas moleculares es



Para los dibujos estereoquímicos de P₂ y del producto, sitúe el enlace del carbono α de la alanina con el carbonilo del éster hacia abajo a la izquierda y su enlace con CH₃ hacia abajo a la derecha, ambos en el plano de la página. Dibuje su enlace con el nitrógeno hacia arriba a la derecha con una cuña sólida y su

enlace con el hidrógeno hacia arriba a la izquierda con una cuña discontinua. Esto da la configuración S en ambas estructuras. El nitrógeno lleva dos hidrógenos en P_2 ; en el producto, lleva un hidrógeno y el grupo acilo $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$.

El residuo de glicina permanece como CH_2 y no puede convertirse en un centro estereogénico. El estereocentro de la alanina se conserva durante el acoplamiento. Por tanto, la vía de la azlactona especificada da lugar a **un único producto estereoquímico**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 34: Aluminio

SECCIÓN D: Química inorgánica

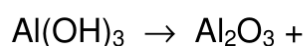
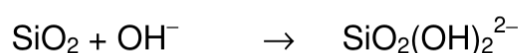
PROBLEMA 34 Aluminio

Una de las mayores fábricas de Grecia, situada cerca de la antigua ciudad de Delfos, produce alúmina (Al_2O_3) y aluminio metálico a partir del mineral bauxita extraído del monte Parnaso. La bauxita es un óxido hidróxido mixto de aluminio: $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, donde $0 < x < 1$.

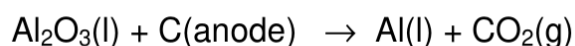
La producción de Al metálico sigue un proceso de dos etapas:

(i) Proceso Bayer: extracción, purificación y deshidratación de la bauxita (las composiciones típicas de las bauxitas utilizadas industrialmente son Al_2O_3 40 – 60 %, H_2O 12 – 30 %, SiO_2 libre y combinada 1 – 15 %, Fe_2O_3 7 – 30 %, TiO_2 3 – 4 %, F , P_2O_5 , V_2O_5 , etc., 0.05 – 0.2 %). Este proceso comprende la disolución en NaOH acuoso, la separación de las impurezas insolubles, la precipitación parcial del hidróxido de aluminio y el calentamiento a 1200°C .

Complete y ajuste las siguientes reacciones químicas:



ii) Proceso Héroult-Hall: electrólisis de alúmina pura disuelta en criolita fundida, Na_3AlF_6 . Los intervalos típicos de composición del electrolito son Na_3AlF_6 (80 – 85 %), CaF_2 (5 – 7 %), AlF_3 (5 – 7 %), Al_2O_3 (2 – 8 %, repuesta de forma intermitente). La electrólisis se realiza a 940°C , a una presión constante de 1 atm, en una celda de acero revestida de carbono (cátodo) con ánodos de carbono. Ajuste la reacción principal de la electrólisis:



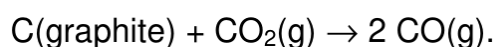
Dado que la criolita es un mineral bastante escaso, se prepara mediante la siguiente reacción.

Complete y ajuste esta reacción:



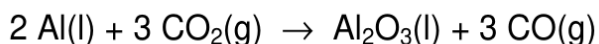
Durante el proceso de electrólisis tienen lugar varias reacciones paralelas que degradan los ánodos de grafito (C) o reducen el rendimiento.

iii) Utilizando los datos termodinámicos que se proporcionan a continuación, que se consideran independientes de la temperatura, determine las magnitudes termodinámicas ΔH , ΔS y ΔG a 940°C para la reacción:



	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (grafito)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

iv) A la misma temperatura y utilizando los datos de la tabla del apartado (iii), determine las magnitudes ΔH y ΔG para la reacción



sabiendo que $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Muestre sus cálculos)

v) El aluminio puro es un metal de color blanco plateado con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). El aluminio se disuelve fácilmente en ácido clorhídrico concentrado caliente, produciendo el catión $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, así como en bases fuertes a temperatura ambiente, produciendo el anión tetrahidroxoaluminato hidratado, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (aq). En ambos casos se libera H₂. El AlF₃ se obtiene tratando Al₂O₃ con HF gaseoso a 700°C , mientras que los demás trihaluros, AlX₃, se obtienen mediante la reacción exotérmica directa del Al con el dihalógeno correspondiente. Escriba las 4 reacciones químicas descritas anteriormente.

vi) El AlCl₃ es un sólido cristalino que presenta una red en capas con Al(III) de número de coordinación 6, pero en el punto de fusión (192.4°C) la estructura cambia a un dímero molecular con número de coordinación 4, Al₂Cl₆. El dímero molecular con enlaces covalentes, en fase gaseosa y a alta temperatura, se disocia en moléculas trigonales planas de AlCl₃.

Para el dímero molecular Al₂Cl₆, en fase gaseosa, se midieron dos distancias Al—Cl diferentes (206 y 221 pm). Dibuje la estructura espacial del dímero e indique las distancias Al—Cl correspondientes.

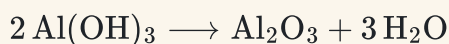
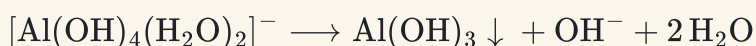
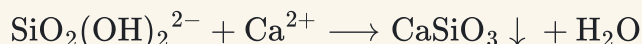
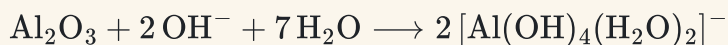
vii) ¿Cuál es la hibridación del átomo o los átomos de Al en Al₂Cl₆ y AlCl₃?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las magnitudes termodinámicas que se indican a continuación se expresan por mol de reacción tal como está escrita, a $T = 1213.15 \text{ K}$. Los nombres moleculares e iónicos y los SMILES se proporcionan en los apartados correspondientes de la solución.

- (i) Las reacciones ajustadas, con la precipitación del silicato de calcio escrita en forma iónica neta, son:



- (ii) Electrólisis:



Preparación de la criolita:



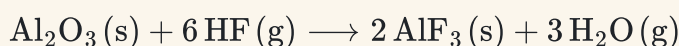
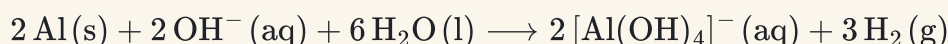
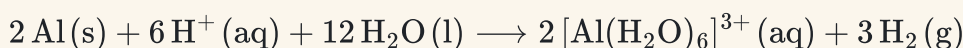
- (iii)

$$\Delta H = +172 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S = +176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (iv)

$$\Delta H = -740 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -587 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (v) Los cuatro tipos de reacción son:



- (vi) El dímero de cloruro de aluminio, Al_2Cl_6 , tiene dos átomos de cloro puente y cuatro terminales. Cada aluminio presenta una geometría aproximadamente tetraédrica:

$$d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{terminal}}) = 206 \text{ pm}, \quad d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{bridging}}) = 221 \text{ pm}.$$

SMILES con enlaces dativos: $\text{Cl}[\text{Al}]1(\text{Cl})<-\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})(\text{Cl})<-\text{Cl}1$.

- (vii) En el modelo convencional de hibridación:

$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 : \text{sp}^3 \text{ en cada aluminio}; \quad \text{AlCl}_3 \text{ monómero} : \text{sp}^2.$$

Solución

Para los compuestos de coordinación que aparecen a continuación se utilizan SMILES con enlaces dativos, con flechas del donador al aceptor. Estos especifican la conectividad; sus geometrías espaciales de coordinación se describen por separado. Los sólidos de estructura extendida, entre ellos

la alúmina, la sílice, el hidróxido de aluminio, el silicato de calcio, el fluoruro de aluminio sólido, el grafito y el aluminio metálico, no tienen un único SMILES molecular.

(i) Proceso Bayer

La alúmina es anfótera: se disuelve en una disolución de hidróxido para formar el complejo aluminato soluble. Dos átomos de aluminio requieren dos aniones como productos, por lo que el balance de carga exige dos iones hidróxido. El balance de oxígeno e hidrógeno requiere entonces siete moléculas de agua:

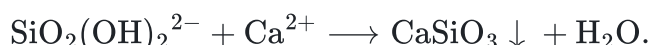


Hay 12 átomos de oxígeno, 16 átomos de hidrógeno y una carga total de -2 a cada lado.

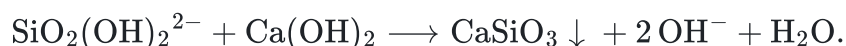
La sílice es un óxido ácido. La adición de dos iones hidróxido da el silicato especificado con carga doble:



Los iones calcio eliminan este silicato disuelto por precipitación:



Si el calcio se aporta como hidróxido de calcio, la ecuación equivalente con este reactivo es

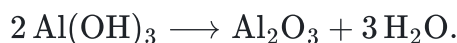


Por tanto, la adición de cal también regenera hidróxido.

La precipitación parcial del hidróxido de aluminio libera un ion hidróxido y las dos moléculas de agua coordinadas:



Por último, el calentamiento deshidrata el hidróxido:



Los identificadores moleculares e iónicos pertinentes son:

Especie	Nombre	SMILES
H_2O	Agua	O
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Ion diaquatetrahidroxidoaluminato(III)	[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH2])(<-[OH2])
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	Ion dihidrogenoortosilicato	[O-][Si]([O-])(O)O
Ca^{2+}	Ion calcio(II)	[Ca+2]

El aluminato hidratado tiene seis átomos donadores de oxígeno alrededor del aluminio, lo que corresponde a una coordinación octaédrica; el problema no especifica una disposición cis/trans de los ligandos agua. El silicato presenta coordinación tetraédrica alrededor del silicio. El hidróxido de calcio tiene el SMILES de unidad fórmula iónica $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$.

(ii) Electrólisis y preparación de la criolita

En la electrólisis, cada átomo de aluminio pasa del estado de oxidación $+3$ al 0 , aceptando tres electrones. Cada átomo de carbono pasa de 0 a $+4$ en el dióxido de carbono, liberando cuatro electrones. El menor número común de electrones es doce, lo que requiere cuatro átomos de aluminio y tres átomos de carbono:



Esto también ajusta los seis átomos de oxígeno.

Una unidad fórmula de criolita requiere un átomo de aluminio, tres átomos de sodio y seis átomos de flúor. Por tanto, los reactivos deben incluir una unidad de hidróxido de aluminio, tres de hidróxido de sodio y seis moléculas de fluoruro de hidrógeno. El hidrógeno y el oxígeno restantes forman seis moléculas de agua:

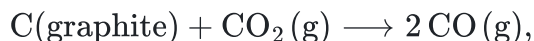


El fluoruro de hidrógeno tiene el SMILES F; el dióxido de carbono tiene el SMILES O=C=O.

La criolita es **hexafluoridoaluminato(III) de sodio**. Sus constituyentes iónicos son tres iones sodio, $[\text{Na}^+]$, y un ion hexafluoridoaluminato(III), $[\text{AlF}_6]^{3-}$, con el SMILES de enlaces dativos $[\text{Al}+3](<-[\text{F}-])(<-[\text{F}-])(<-[\text{F}-])(<-[\text{F}-])(<-[\text{F}-])(<-[\text{F}-])$. Los seis átomos donadores de flúor forman una esfera de coordinación octaédrica. El hidróxido de sodio tiene el SMILES de unidad fórmula iónica $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

(iii) Reacción del grafito con dióxido de carbono

Para



la entalpía de reacción es la suma de las entalpías de formación de los productos menos la de los reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - [\Delta_f H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(-111) - [0 + (-394)] \\ &= \boxed{+172 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Análogamente,

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2S^\circ(\text{CO}) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(198) - (6 + 214) \\ &= \boxed{+176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

La temperatura es

$$T = 940 + 273.15 = 1213.15 \text{ K}.$$

Al convertir la entropía a $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

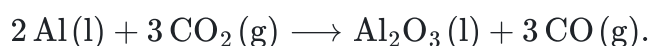
$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 172 - (1213.15)(0.176) \\ &= -41.5144 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-41.5 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

La reacción es endotérmica, pero su variación positiva de entropía —coherente con el aumento de la cantidad de gas de uno a dos moles— hace que su energía de Gibbs estándar sea negativa a esta temperatura. Por tanto, proporciona una vía termodinámicamente favorable para el consumo de los ánodos de grafito.

El monóxido de carbono tiene el SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$; el dióxido de carbono tiene el SMILES O=C=O.

(iv) Oxidación del aluminio líquido por dióxido de carbono

La reacción es



Las entalpías de formación de la tabla se refieren al aluminio sólido y a la alúmina sólida. Dentro de la aproximación del problema que las considera independientes de la temperatura, las entalpías necesarias en estado líquido son

$$\Delta_f H(\text{Al(l)}) = 0 + 11 = 11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

y

$$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = -1676 + 109 = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned} \Delta H &= [-1567 + 3(-111)] - [2(11) + 3(-394)] \\ &= -1900 - (-1160) \\ &= \boxed{-740 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

De forma equivalente, la entalpía de reacción en estado sólido es -827 kJ mol^{-1} , y la corrección neta por fusión es

$$109 - 2(11) = 87 \text{ kJ mol}^{-1},$$

lo que da $-827 + 87 = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Utilizando la entropía de reacción proporcionada,

$$\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -0.126 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

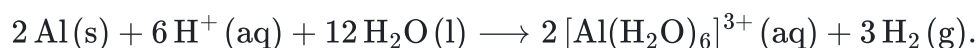
obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta G &= -740 - (1213.15)(-0.126) \\ &= -587.1431 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-587 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Esta energía de Gibbs estándar muy favorable explica cómo el contacto con dióxido de carbono puede reoxidar el aluminio producido y disminuir su rendimiento.

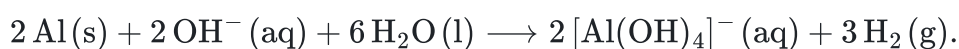
(v) Reacciones del aluminio y preparación de sus haluros

En medio ácido, dos átomos de aluminio pierden seis electrones en total, mientras que seis iones hidrógeno se reducen a tres moléculas de hidrógeno. Doce moléculas de agua aportan los seis ligandos aqua de cada aluminio:



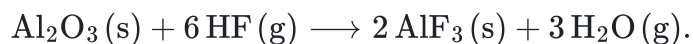
El cloruro es un ion espectador en esta ecuación iónica neta.

En medio básico, el aluminio vuelve a oxidarse a +3, pero el producto es tetrahidroxidoaluminato:



Ambos lados contienen dos átomos de aluminio, ocho átomos de oxígeno, catorce átomos de hidrógeno y una carga total de -2 .

El tratamiento de la alúmina con fluoruro de hidrógeno a 700°C es una conversión ácido-base sin cambio en el estado de oxidación del aluminio:



Seis moléculas de fluoruro de hidrógeno aportan los seis átomos de flúor para dos unidades de fluoruro de aluminio y los seis átomos de hidrógeno para tres moléculas de agua.

Para el cloro, el bromo y el yodo, la combinación directa es una reacción redox:



Dos átomos de aluminio liberan seis electrones, y cada uno de los seis átomos de halógeno acepta uno.

Otros identificadores moleculares e iónicos son:

Especie	Nombre	SMILES
HCl	Cloruro de hidrógeno; su disolución acuosa es el ácido clorhídrico	Cl
H ⁺	Ion hidrógeno, utilizado como notación del ácido en medio acuoso	[H+]
Cl ⁻	Ion cloruro	[Cl-]
H ₂	Hidrógeno	[H][H]
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	Ion hexaaquaaluminio(III)	[Al+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Al(OH) ₄] ⁻	Ion tetrahidroxidoaluminato(III)	[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])
Cl ₂	Cloro	ClCl
Br ₂	Bromo	BrBr
I ₂	Yodo	II

El hexaaquaaluminio(III) es octaédrico, mientras que el tetrahidroxidoaluminato(III) es tetraédrico. Los iones hidrógeno acuosos están solvatados; [H+] es la abreviatura convencional utilizada en la ecuación iónica neta.

Las **conectividades de los monómeros** de los trihaluros son cloruro de aluminio Cl[Al](Cl)Cl, bromuro de aluminio Br[Al](Br)Br y yoduro de aluminio I[Al](I)I. Estas cadenas por sí solas no especifican la agregación en dímeros ni las estructuras en fase condensada.

(vi) Estructura y longitudes de enlace del dímero

Un monómero aislado de cloruro de aluminio tiene solo seis electrones en la capa de valencia del aluminio. La dimerización permite que un cloro de cada monómero done un par de electrones no enlazantes al otro aluminio, formando dos puentes de cloro. Cada aluminio tiene entonces cuatro átomos de cloro vecinos: dos terminales y dos puente.

El dímero de cloruro de aluminio tiene el SMILES con enlaces dativos: Cl[Al]1(Cl)<-Cl[Al](Cl)(Cl)<-Cl1.

La estructura espacial solicitada debe dibujarse de la siguiente manera:

1. Sitúe los dos átomos de aluminio en los vértices izquierdo y derecho de un rombo, con los dos cloros puente en sus vértices superior e inferior. Una cada cloro puente a ambos átomos de aluminio. Esto da un anillo central plano de cuatro miembros.

2. Una dos cloros terminales a cada aluminio, orientados hacia fuera del anillo: uno mediante una cuña sólida hacia el observador y otro mediante una cuña discontinua que se aleje del observador.
3. Indique **206 pm** en los cuatro enlaces terminales y **221 pm** en los cuatro enlaces entre aluminio y cloro puente. No hay ningún enlace directo aluminio–aluminio.

Esta estructura consiste en dos tetraedros de coordinación distorsionados que comparten la arista definida por los dos cloros puente. Los contactos puente son más largos que los enlaces terminales porque cada cloro puente participa en el enlace con dos centros de aluminio.

Las flechas de donación en el SMILES son una representación formal de los enlaces; no implican longitudes diferentes para los cuatro contactos puente equivalentes por simetría.

(vii) Hibridación

En el dímero, cada aluminio tiene cuatro direcciones de enlace dispuestas de forma aproximadamente tetraédrica. Por tanto, la asignación convencional es



El monómero gaseoso de cloruro de aluminio, $Cl[Al](Cl)Cl$, tiene tres enlaces coplanares con ángulos de enlace de aproximadamente 120° . Su asignación convencional es



con un orbital p vacío perpendicular al plano molecular.

Estas asignaciones se refieren al dímero y al monómero moleculares descritos en el apartado (vi), en lugar de a los centros de aluminio con número de coordinación seis del sólido cristalino.

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 35: Cinética

Se determinó que la reacción catalizada por ácido $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$ era de primer orden respecto a los iones hidrógeno. Manteniendo constante la concentración de iones hidrógeno, se midió el tiempo necesario para que la concentración de yodo disminuyera en $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ a distintas concentraciones de los reactivos.

A partir de la información proporcionada en la tabla, realice las siguientes tareas:

$[CH_3COCH_3]$	$[I_2]$	Tiempo
(mol dm^{-3})	(mol dm^{-3})	(min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	$[\text{I}_2]$	Tiempo
1.50	...	...
...	...	0.36

- a) Deduzca la ley de velocidad de la reacción y calcule la constante de velocidad.
- b) Calcule el tiempo necesario para que reaccione el 75 % de CH_3COCH_3 en presencia de un exceso de I_2 .
- c) Represente gráficamente la dependencia de la velocidad respecto a $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ y a $[\text{I}_2]$, manteniendo fija la concentración inicial de los demás reactivos.
- d) Si la velocidad se duplica al aumentar la temperatura en 10 °C desde 298 K, calcule la energía de activación de esta reacción.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a) La ley de velocidad es

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

A la concentración fija de iones hidrógeno,

$$k_{\text{obs}} \equiv k[\text{H}^+] \simeq 5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

La constante completa k no puede evaluarse numéricamente sin conocer $[\text{H}^+]$. Los tiempos que faltan son **7.2 min** y **1.2 min**; la concentración de acetona que falta es 5.0 mol dm^{-3} . Las concentraciones de yodo que faltan no quedan determinadas de forma unívoca.

- b) A la misma concentración constante de iones hidrógeno,

$$t_{75\%} \simeq 2.5 \times 10^2 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

- c) Velocidad en función de la concentración de acetona: **una recta que pasa por el origen**, con pendiente k_{obs} . Velocidad en función de la concentración de yodo: **una recta horizontal** en el intervalo en el que se cumple la dependencia de orden cero respecto al yodo.

- d)

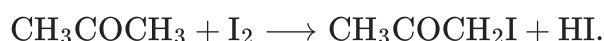
$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Solución

a) Ley de velocidad y constante de velocidad

Las especies son acetona (propan-2-ona), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$; yodo molecular, I_2 ; yodoacetona (1-yodopropan-2-ona), $\text{CC}(=\text{O})\text{CI}$; yoduro de hidrógeno, $[\text{H}]\text{I}$; y el ion hidrógeno que actúa como catalizador, $[\text{H}^+]$.

La reacción ajustada es



Su estequiometría 1 : 1 da

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt}.$$

Como se indica que la dependencia respecto a los iones hidrógeno es de primer orden, escribimos

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3]^m[\text{I}_2]^n.$$

Cada medida corresponde a la misma disminución de la concentración de yodo, por lo que la velocidad media es

$$\bar{v} = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{t}.$$

La concentración de acetona solo cambia un 1-4% en los cuatro primeros experimentos, por lo que estas velocidades medias aproximan las velocidades iniciales.

A concentración fija de yodo, duplicar la concentración de acetona reduce el tiempo a la mitad:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7.2}{3.6} = 2 = \left(\frac{0.50}{0.25}\right)^m.$$

Por tanto, $m = 1$, lo que también se confirma al volver a duplicar la concentración de 0.50 a 1.00 mol dm^{-3} .

A concentración fija de acetona, duplicar la concentración de yodo no modifica el tiempo:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{3.6}{3.6} = 1 = \left(\frac{0.100}{0.050}\right)^n.$$

Por tanto, $n = 0$.

En consecuencia,

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

La reacción es de primer orden respecto a la acetona, de primer orden respecto a los iones hidrógeno y de orden cero respecto al yodo: el orden global es dos.

A concentración constante de iones hidrógeno, definimos

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+], \quad v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Utilizando el segundo experimento,

$$k_{\text{obs}} \simeq \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{(3.6 \text{ min})(0.50 \text{ mol dm}^{-3})} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

La constante de velocidad completa es

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]},$$

con unidades de $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Para obtener su valor numérico se necesita la concentración de iones hidrógeno.

Con la misma aproximación para intervalos cortos,

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] t = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{k_{\text{obs}}} = 1.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}.$$

Por tanto, las filas incompletas quedan así:

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_2] / \text{mol dm}^{-3}$	Tiempo / min
0.25	0.100	7.2
1.50	No determinada	1.2
5.0	No determinada	0.36

Las concentraciones de yodo no especificadas deben permitir la disminución de concentración indicada y encontrarse dentro del régimen de dependencia de orden cero respecto al yodo.

b) Tiempo para una conversión del 75%

Con yodo en exceso y manteniendo constante la concentración de iones hidrógeno,

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

La integración da

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t}\right) = k_{\text{obs}}t.$$

Después de que haya reaccionado el 75%, queda el 25%:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t = 0.25[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0.$$

Por tanto,

$$t_{75\%} = \frac{\ln 4}{k_{\text{obs}}} = \frac{1.3863}{5.5556 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 249.5 \text{ min}.$$

Así,

$$t_{75\%} \simeq 250 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

c) Dependencia de la velocidad respecto a las concentraciones de los reactivos

En ambas gráficas, sitúe la concentración en mol dm^{-3} en el eje horizontal y la velocidad en $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ en el eje vertical.

- **Velocidad en función de la concentración de acetona:** manteniendo fijas las concentraciones de iones hidrógeno y de yodo,

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Trace una recta que pase por el origen con pendiente $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Algunos puntos representativos son

$$(0.25, 1.39 \times 10^{-3}), \quad (0.50, 2.78 \times 10^{-3}), \quad (1.00, 5.56 \times 10^{-3}).$$

- **Velocidad en función de la concentración de yodo:** manteniendo fijas las concentraciones de iones hidrógeno y de acetona,

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{fixed}}.$$

Trace una recta horizontal. Por ejemplo, para una concentración de acetona de 0.50 mol dm^{-3} , su altura es $2.78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, también para las concentraciones de yodo de 0.050 y 0.100 mol dm^{-3} . Esta relación no se aplica una vez agotado el yodo.

d) Energía de activación

Si las concentraciones de los reactivos no cambian, duplicar la velocidad significa duplicar la constante de velocidad. Las temperaturas son

$$T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 308 \text{ K}.$$

La relación de Arrhenius da

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Utilizando $k_2/k_1 = 2$ y $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$E_a = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{(1/298 - 1/308) \text{ K}^{-1}} = 5.289 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.