

# IChO 2004

Problemas teóricos y soluciones · Kiel, Alemania · 8 problemas teóricos con soluciones completas

[eulersolve.org/icho/2004/](http://eulersolve.org/icho/2004/)

## Problema 1: Termodinámica

Para la fiesta de su 18<sup>th</sup> cumpleaños, en febrero, Peter planea convertir una caseta del jardín de sus padres en una piscina con una playa artificial. Para estimar los costes de calentar el agua y la caseta, Peter obtiene los datos de la composición del gas natural y de su precio.

**1.1** Escriba las ecuaciones químicas de la combustión completa de los principales componentes del gas natural, el metano y el etano, que figuran en la Tabla 1. Suponga que el nitrógeno es inerte en las condiciones elegidas.

Calcule la entalpía de reacción, la entropía de reacción y la energía de Gibbs en condiciones estándar ( $1.013 \cdot 10^5$  Pa,  $25.0^\circ\text{C}$ ) para la combustión del metano y del etano según las ecuaciones anteriores, suponiendo que todos los productos son gaseosos.

Las propiedades termodinámicas y la composición del gas natural se encuentran en la Tabla 1.

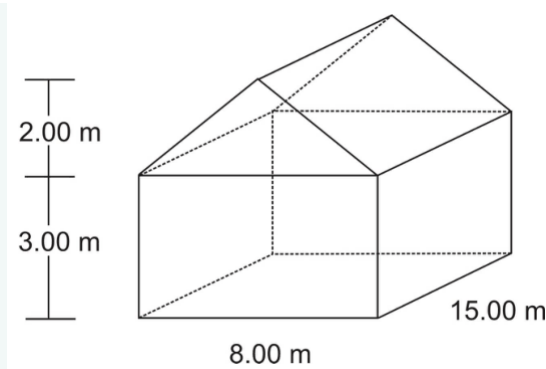
**1.2** La densidad del gas natural especificada por PUC, la empresa de servicios públicos, es  $0.740\text{ g dm}^{-3}$  ( $1.013 \times 10^5$  Pa,  $25.0^\circ\text{C}$ ).

a) Calcule la cantidad de metano y de etano (en moles) en  $1.00\text{ m}^3$  de gas natural (¡el gas natural, el metano y el etano no son gases ideales!).

b) Calcule la energía de combustión que se libera como energía térmica al quemar  $1.00\text{ m}^3$  de gas natural en condiciones estándar, suponiendo que todos los productos son gaseosos. (Si no ha obtenido la cantidad en 1.2a), suponga que  $1.00\text{ m}^3$  de gas natural corresponde a  $40.00\text{ mol}$  de gas natural.)

Según PUC, la energía de combustión será de  $9.981\text{ kWh}$  por  $\text{m}^3$  de gas natural si todos los productos son gaseosos. ¿Cuál es la desviación (en porcentaje) respecto al valor que ha obtenido en b)?

La piscina del interior de la caseta tiene  $3.00\text{ m}$  de ancho,  $5.00\text{ m}$  de largo y  $1.50\text{ m}$  de profundidad (por debajo del suelo). La temperatura del agua del grifo es de  $8.00^\circ\text{C}$  y la temperatura del aire en la caseta (cuyas dimensiones se indican en la figura siguiente) es de  $10.0^\circ\text{C}$ . Suponga una densidad del agua de  $\rho = 1.00\text{ kg dm}^{-3}$  y que el aire se comporta como un gas ideal.



**1.3** Calcule la energía (en MJ) necesaria para calentar el agua de la piscina hasta  $22.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la energía necesaria para calentar la cantidad inicial de aire (21.0 % de  $\text{O}_2$ , 79.0 % de  $\text{N}_2$ ) hasta  $30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una presión de  $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ .

En febrero, la temperatura exterior es de unos  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el norte de Alemania. Como las paredes de hormigón y el tejado de la caseta son relativamente delgados (20.0 cm), habrá una pérdida de energía. Esta energía se transfiere al entorno (deben despreciarse las pérdidas de calor hacia el agua y/o el terreno). La conductividad térmica de las paredes y del tejado es de  $1.00\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$ .

**1.4** Calcule la energía (en MJ) necesaria para mantener la temperatura del interior de la caseta a  $30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante la fiesta (12 horas).

$1.00\text{ m}^3$  de gas natural suministrado por PUC cuesta 0.40 € y  $1.00\text{ kWh}$  de electricidad cuesta 0.137 €. El alquiler del equipo de calefacción de gas le costará unos 150.00 €, mientras que los calefactores eléctricos correspondientes solo le costarán 100.00 €.

**1.5** ¿Cuál es la energía total (en MJ) necesaria para la «piscina de invierno» de Peter, calculada en 1.3 y 1.4? ¿Cuánto gas natural necesitará si el calefactor de gas tiene un rendimiento del 90.0 %? ¿Cuáles son los costes respectivos de utilizar gas natural o electricidad? Utilice los valores proporcionados por PUC para sus cálculos y suponga un rendimiento del 100 % para el calefactor eléctrico.

Tabla 1: Composición del gas natural

| Sustancia química                 | Fracción molar $x$ | $\Delta_f H^0\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}^{-1}$ | $S^0\text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}^{-1}$ | $C_p^0\text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}^{-1}$ |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $\text{CO}_2\text{ (g)}$          | 0.0024             | -393.5                                          | 213.8                                               | 37.1                                                  |
| $\text{N}_2\text{ (g)}$           | 0.0134             | 0.0                                             | 191.6                                               | 29.1                                                  |
| $\text{CH}_4\text{ (g)}$          | 0.9732             | -74.6                                           | 186.3                                               | 35.7                                                  |
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{ (g)}$ | 0.0110             | -84.0                                           | 229.2                                               | 52.5                                                  |
| $\text{H}_2\text{O (l)}$          | –                  | -285.8                                          | 70.0                                                | 75.3                                                  |
| $\text{H}_2\text{O (g)}$          | –                  | -241.8                                          | 188.8                                               | 33.6                                                  |
| $\text{O}_2\text{ (g)}$           | –                  | 0.0                                             | 205.2                                               | 29.4                                                  |

Ecuación:

$$J = E \times (A \times \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \times \Delta T \times d^{-1}$$

$J$  flujo de energía  $E$  a lo largo de un gradiente de temperatura (dirección  $z$  de la pared) por unidad de área  $A$  y de tiempo  $\Delta t$

$d$  espesor de la pared

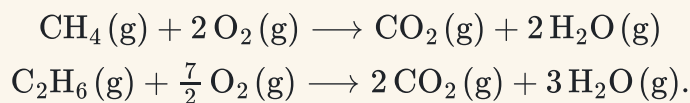
$\lambda_{\text{wall}}$  conductividad térmica

$\Delta T$  diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de la caseta

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

- 1.1 Las ecuaciones de combustión ajustadas son



Las magnitudes termodinámicas a 298.15 K, **por mol de combustible**, son:

| Combustible | $\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta_r S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|-------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Metano C    | -802.5                                  | -5.3                                                 | -800.9                                  |
| Etano CC    | -1428.4                                 | +46.6                                                | -1442.3                                 |

- 1.2(a) En 1.00 m<sup>3</sup> de gas natural:

$$n(\text{CH}_4) = 43.9 \text{ mol}, \quad n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.496 \text{ mol}.$$

- 1.2(b) El calor liberado es

$$Q = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}.$$

Utilizando valores intermedios sin redondear, el valor de PUC es aproximadamente **un 0.086% mayor**, es decir, alrededor de un 0.1%.

- 1.3

$$Q_{\text{water}} = 1.32 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad Q_{\text{air}} = 12.0 \text{ MJ}.$$

- 1.4

$$Q_{\text{loss}} = 1.56 \times 10^3 \text{ MJ}.$$

- 1.5 La necesidad total de calor y el volumen de gas natural son

$$Q_{\text{total}} = 2.88 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad V_{\text{gas}} = 89.2 \text{ m}^3.$$

Incluyendo el alquiler del equipo, los costes estimados son **185.68 € para el gas** y **209.77 € para la electricidad**. La calefacción de gas permite ahorrar aproximadamente **24.09 €**.

## Solución

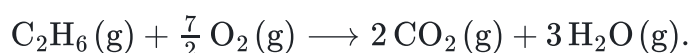
Las especies moleculares utilizadas a lo largo de la solución son metano c ( $\text{CH}_4$ ), etano cc ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), oxígeno o=o ( $\text{O}_2$ ), dióxido de carbono o=c=o ( $\text{CO}_2$ ), agua o ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrógeno n#n ( $\text{N}_2$ ). Los SMILES no especifican la fase física; el agua gaseosa y el agua líquida se distinguen mediante las indicaciones de fase.

### 1.1 — Ecuaciones de combustión y magnitudes termodinámicas

La combustión completa transforma los átomos de carbono en dióxido de carbono y los átomos de hidrógeno en agua. Al ajustar el carbono, el hidrógeno y, por último, el oxígeno, se obtiene



y



El nitrógeno permanece inalterado según la hipótesis indicada. Cada ecuación está escrita para un mol de combustible.

Para cualquiera de las dos reacciones,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum_{\text{products}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ, \\ \Delta_r S^\circ &= \sum_{\text{products}} \nu_i S_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i S_i^\circ,\end{aligned}$$

y, a  $T = 25.0 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$ ,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Para el **metano**, utilizando los datos del agua gaseosa,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.6 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.5 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r S^\circ &= [213.8 + 2(188.8)] - [186.3 + 2(205.2)] \\ &= \boxed{-5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -802.5 - (298.15)(-5.3 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-800.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Para el **etano**,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [2(-393.5) + 3(-241.8)] - [-84.0 + \frac{7}{2}(0)] \\ &= \boxed{-1428.4 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r S^\circ &= [2(213.8) + 3(188.8)] - [229.2 + \frac{7}{2}(205.2)] \\ &= \boxed{+46.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -1428.4 - (298.15)(46.6 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-1442.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

### 1.2(a) — Cantidades de metano y etano

La densidad proporcionada permite obtener directamente la masa:

$$m = \rho V = (0.740 \text{ g dm}^{-3})(1000 \text{ dm}^3) = 740 \text{ g}.$$

Se utilizan las masas molares convencionales

$$\begin{aligned} M(\text{CO}_2) &= 44.01 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{N}_2) &= 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{CH}_4) &= 16.04 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{C}_2\text{H}_6) &= 30.07 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La masa molar media es el promedio ponderado por las fracciones molares, incluidos los componentes no combustibles:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \sum_i x_i M_i \\ &= 0.0024(44.01) + 0.0134(28.02) + 0.9732(16.04) + 0.0110(30.07) \\ &= 16.42199 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$n_{\text{total}} = \frac{740}{16.42199} = 45.0615 \text{ mol}.$$

Las cantidades individuales son

$$\begin{aligned} n(\text{CH}_4) &= x_{\text{CH}_4} n_{\text{total}} = 0.9732(45.0615) = 43.8539 \text{ mol} \approx \boxed{43.9 \text{ mol}}, \\ n(\text{C}_2\text{H}_6) &= x_{\text{C}_2\text{H}_6} n_{\text{total}} = 0.0110(45.0615) = 0.495677 \text{ mol} \approx \boxed{0.496 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

Estas relaciones entre masas y fracciones molares no requieren un comportamiento de gas ideal.

### 1.2(b) — Calor de combustión y comparación con PUC

A presión constante, el calor liberado es el opuesto de la entalpía de combustión. Solo el metano y el etano contribuyen al calor de combustión:

$$\begin{aligned} Q_{\text{released}} &= -[n(\text{CH}_4)\Delta_r H_{\text{CH}_4}^\circ + n(\text{C}_2\text{H}_6)\Delta_r H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ] \\ &= (43.8539)(802.5) + (0.495677)(1428.4) \\ &= 35900.8 \text{ kJ} \\ &= 35.9008 \text{ MJ}. \end{aligned}$$

Puesto que  $1 \text{ kWh} = 3.600 \text{ MJ}$ ,

$$Q_{\text{released}} = \frac{35.9008}{3.600} = 9.97243 \text{ kWh}.$$

Así, con tres cifras significativas,

$$\boxed{Q_{\text{released}} = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}}.$$

Tomando como referencia el valor calculado, tal como se pide,

$$\begin{aligned} \text{desviación} &= \frac{Q_{\text{PUC}} - Q_{\text{calculated}}}{Q_{\text{calculated}}} \times 100\% \\ &= \frac{9.981 - 9.97243}{9.97243} \times 100\% \\ &= \boxed{0.0859\%}. \end{aligned}$$

Por tanto, el valor de PUC es aproximadamente un 0.09% mayor; esta diferencia tan pequeña es de alrededor del 0.1%.

### 1.3 — Calentamiento del agua y del aire inicial

Las capacidades caloríficas proporcionadas se consideran constantes en los intervalos de temperatura.

Para el **agua de la piscina**,

$$V_{\text{water}} = (3.00)(5.00)(1.50) = 22.5 \text{ m}^3 = 2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3.$$

Su masa es

$$m_{\text{water}} = (1.00 \text{ kg dm}^{-3})(2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3) = 2.25 \times 10^4 \text{ kg}.$$

Utilizando  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$ ,

$$n_{\text{water}} = \frac{2.25 \times 10^7 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 1.24861 \times 10^6 \text{ mol}.$$

El aumento de temperatura es

$$\Delta T_{\text{water}} = 22.0 - 8.00 = 14.0 \text{ K}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} Q_{\text{water}} &= n_{\text{water}} C_{p,\text{water}} \Delta T_{\text{water}} \\ &= (1.24861 \times 10^6)(75.3)(14.0) \text{ J} \\ &= 1316.29 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.32 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Para el **aire**, el edificio consta de un prisma rectangular coronado por un prisma triangular. Su volumen es

$$\begin{aligned} V_{\text{air}} &= (8.00)(15.00)(3.00) + \frac{1}{2}(8.00)(2.00)(15.00) \\ &= 360 + 120 \\ &= 480 \text{ m}^3. \end{aligned}$$

La piscina está por debajo del nivel del suelo, por lo que no se resta su volumen.

A la temperatura inicial  $T_i = 283.15 \text{ K}$ , la ley de los gases ideales, con  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , da

$$n_{\text{air}} = \frac{pV}{RT_i} = \frac{(1.013 \times 10^5)(480)}{(8.314)(283.15)} = 2.06549 \times 10^4 \text{ mol}.$$

La capacidad calorífica molar de la mezcla es

$$\begin{aligned} C_{p,\text{air}} &= 0.210 C_p(\text{O}_2) + 0.790 C_p(\text{N}_2) \\ &= 0.210(29.4) + 0.790(29.1) \\ &= 29.163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

El enunciado especifica que se calienta la cantidad inicial de aire a presión constante, por lo que corresponde utilizar  $C_p$ :

$$\begin{aligned} Q_{\text{air}} &= n_{\text{air}} C_{p,\text{air}} (30.0 - 10.0) \\ &= (2.06549 \times 10^4)(29.163)(20.0) \text{ J} \\ &= 12.0472 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{12.0 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

#### 1.4 — Pérdida de calor durante la fiesta

El calor atraviesa las cuatro paredes, incluidos los dos hastiales triangulares, y las dos vertientes inclinadas del tejado.

El área de las paredes rectangulares es

$$A_{\text{rectangular}} = 2(15.00)(3.00) + 2(8.00)(3.00) = 138.0 \text{ m}^2.$$

El área conjunta de los hastiales triangulares es

$$A_{\text{gables}} = 2 \left[ \frac{1}{2} (8.00)(2.00) \right] = 16.0 \text{ m}^2.$$

La distancia inclinada desde un alero hasta la cumbrera es

$$s = \sqrt{(8.00/2)^2 + (2.00)^2} = \sqrt{20.00} = 4.47214 \text{ m}.$$

Por tanto, el área del tejado es

$$A_{\text{roof}} = 2(15.00)(4.47214) = 134.164 \text{ m}^2.$$

El área total que conduce calor hacia el exterior es

$$A = 138.0 + 16.0 + 134.164 = 288.164 \text{ m}^2.$$

La diferencia de temperatura, el espesor y la duración son

$$\Delta T = 30.0 - 5 = 25 \text{ K}, \quad d = 0.200 \text{ m}, \quad \Delta t = 12(3600) = 43200 \text{ s}.$$

Reordenando la ecuación del flujo de calor proporcionada,

$$Q_{\text{loss}} = \frac{\lambda A \Delta T \Delta t}{d}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} Q_{\text{loss}} &= \frac{(1.00)(288.164)(25)(43200)}{0.200} \text{ J} \\ &= 1.556086 \times 10^9 \text{ J} \\ &= 1556.09 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.56 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Este es el calor que debe suministrarse durante la fiesta para mantener la temperatura interior.

#### 1.5 — Energía total, consumo de gas y costes

Sumando los resultados sin redondear prematuramente,

$$\begin{aligned} Q_{\text{total}} &= Q_{\text{water}} + Q_{\text{air}} + Q_{\text{loss}} \\ &= 1316.287 + 12.047 + 1556.086 \\ &= 2884.42 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{2.88 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Para la **calefacción de gas**, se utiliza el contenido energético especificado por PUC:

$$q_{\text{gas}} = 9.981 \text{ kWh m}^{-3} = 35.9316 \text{ MJ m}^{-3}.$$

Con un rendimiento del 90.0%, cada metro cúbico suministra

$$q_{\text{useful}} = 0.900(35.9316) = 32.33844 \text{ MJ m}^{-3}.$$

Por tanto,

$$V_{\text{gas}} = \frac{2884.42}{32.33844} = 89.1948 \text{ m}^3 \approx \boxed{89.2 \text{ m}^3}.$$

El coste del combustible es

$$C_{\text{gas,fuel}} = (89.1948 \text{ m}^3)(0.40 \text{ € m}^{-3}) = 35.68 \text{ €}.$$

Incluyendo el alquiler del equipo,

$$\boxed{C_{\text{gas,total}} \approx 35.68 + 150.00 = 185.68 \text{ €}}.$$

Para la **calefacción eléctrica**, el rendimiento del 100% implica que la energía eléctrica necesaria es

$$E_{\text{electricity}} = \frac{2884.42}{3.600} = 801.228 \text{ kWh}.$$

El coste de la electricidad es

$$C_{\text{electricity,energy}} = (801.228)(0.137) = 109.77 \text{ €}.$$

Incluyendo el alquiler del equipo,

$$\boxed{C_{\text{electricity,total}} \approx 109.77 + 100.00 = 209.77 \text{ €}}.$$

El ahorro estimado al elegir el gas es

$$\boxed{209.77 - 185.68 = 24.09 \text{ €}}.$$

---

La solución se comprobó con la solución oficial.

## Problema 2: Cinética en superficies catalíticas

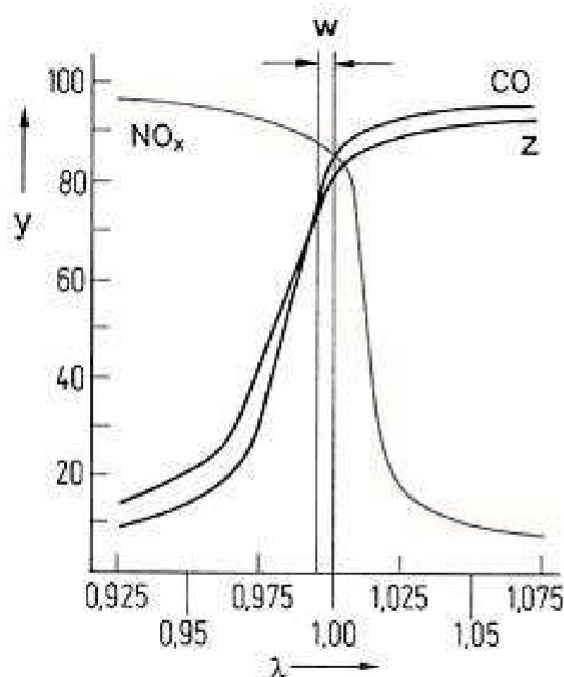
Además de otros compuestos, los gases de escape de un motor Otto contienen los principales contaminantes: monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno e hidrocarburos sin quemar, como, por ejemplo, el octano. Para reducir al mínimo su presencia, se convierten en dióxido de carbono, nitrógeno y agua en un convertidor catalítico de tres vías regulado.

**2.1** Complete las ecuaciones de las reacciones químicas de los principales contaminantes en el catalizador.

Para eliminar de forma óptima los principales contaminantes de los gases de escape de un motor Otto, el valor de  $\lambda$  se determina mediante un elemento electroquímico, la denominada sonda lambda. Esta se encuentra en la corriente de gases de escape, entre el motor y el convertidor catalítico de tres vías.

El valor lambda se define como

$$\lambda = \frac{\text{cantidad de aire en la entrada}}{\text{cantidad de aire necesaria para la combustión completa}}.$$



w:  $\lambda$ -window

y: conversion efficiency (%)

z: Hydrocarbons

**2.2** Responda a las preguntas de la hoja de respuestas relativas a la sonda  $\lambda$ .

La adsorción de moléculas de gas sobre una superficie sólida puede describirse mediante un modelo sencillo utilizando la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p}$$

donde  $\theta$  es la fracción de sitios superficiales ocupados por las moléculas de gas,  $p$  es la presión del gas y  $K$  es una constante.

La adsorción de un gas a 25 °C puede describirse utilizando la isoterma de Langmuir con  $K = 0.85 \text{ kPa}^{-1}$ .

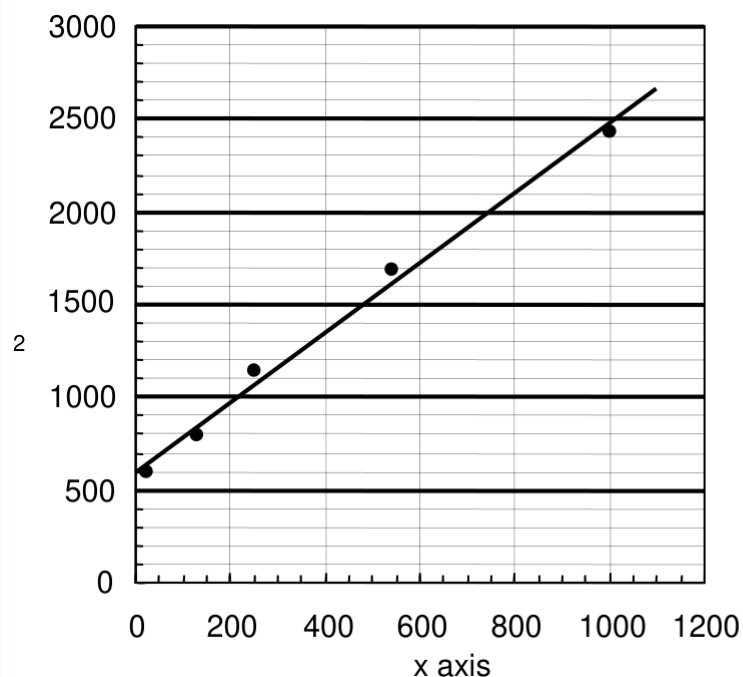
**2.3** a) Determine el grado de recubrimiento superficial  $\theta$  a una presión de 0.65 kPa.

b) Determine la presión  $p$  a la que está recubierto el 15 % de la superficie.

c) La velocidad  $r$  de descomposición de las moléculas de gas en una superficie sólida depende del grado de recubrimiento superficial  $\theta$  (se desprecia la reacción inversa):  $r = k\theta$

Indique el orden de la reacción de descomposición a presiones bajas y altas del gas, suponiendo que es válida la isoterma de Langmuir indicada anteriormente (se deben despreciar los productos).

d) Datos de la adsorción de otro gas sobre una superficie metálica (a 25 °C)



x axis:  $p \cdot (\text{Pa})^{-1}$

y axis:  $p \cdot V_a^{-1} \cdot (\text{Pa cm}^{-3})^{-1}$

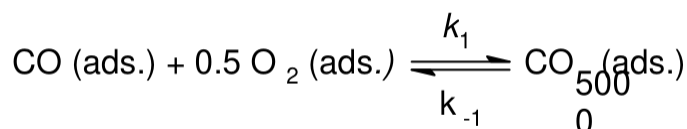
$V_a$  is the gas volume that has been adsorbed.

Si se puede aplicar la isoterma de Langmuir, determine el volumen de gas  $V_{a,\text{max}}$  necesario para recubrir completamente la superficie metálica y el producto  $KV_{a,\text{max}}$ .

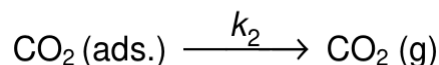
Indicación: Haga  $\theta = V_a/V_{a,\text{max}}$ .

Suponga que la oxidación catalítica de CO sobre una superficie de Pd con sitios superficiales equivalentes transcurre de la siguiente manera:

En una primera etapa, el CO adsorbido y el O<sub>2</sub> adsorbido forman CO<sub>2</sub> adsorbido en un equilibrio rápido,



En una segunda etapa lenta, el CO<sub>2</sub> se desorbe de la superficie:



**2.4** Deduzca la fórmula de la velocidad de reacción de formación de CO<sub>2</sub> (g) en función de las presiones parciales de los componentes de la reacción.

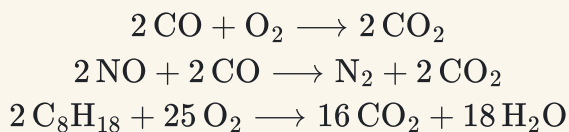
Indicación: Utilice la isoterma de Langmuir con el número adecuado de componentes gaseosos

$$\theta_i = \frac{K_i \times p_i}{1 + \sum_j K_j \times p_j} \quad j: \text{componentes gaseosos pertinentes}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

- 2.1



- 2.2 La eliminación simultánea de los tres contaminantes requiere operar dentro del estrecho intervalo de  $\lambda$  próximo a  $\lambda = 1$ , ligeramente del lado de mezcla rica en combustible en el diagrama.

$\lambda < 1$ : mezcla rica en combustible, aire insuficiente.

$\lambda > 1$ : mezcla pobre en combustible, exceso de aire.

La sonda proporciona una tensión dependiente del oxígeno que se utiliza para regular la relación aire–combustible. No se dispone de los enunciados individuales de la hoja de respuestas.

- 2.3(a)  $\theta \approx 0.36$ , o aproximadamente un 36% de recubrimiento.
- 2.3(b)  $p \approx 0.21 \text{ kPa}$ .
- 2.3(c) Primer orden a baja presión,  $Kp \ll 1$ ; orden cero a alta presión,  $Kp \gg 1$ .
- 2.3(d) A partir de la recta representada:

$$V_{a,\max} \approx 0.53 \text{ cm}^3, \quad KV_{a,\max} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}.$$

- 2.4

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}$$

Para la adsorción competitiva únicamente de los reactivos,

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}.$$

Si también se incluye el dióxido de carbono gaseoso como adsorbato competidor, utilice

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}.$$

Esta distinción se analiza más adelante.

## Solución

Las identidades moleculares e iónicas utilizadas en la solución son:

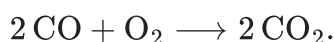
| Nombre                                       | Fórmula                        | SMILES    |
|----------------------------------------------|--------------------------------|-----------|
| Monóxido de carbono                          | CO                             | [C-]#[O+] |
| Monóxido de nitrógeno, u óxido nítrico       | NO                             | [N]=O     |
| Octano, representado por el <i>n</i> -octano | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | CCCCCCCC  |
| Dióxido de carbono                           | CO <sub>2</sub>                | O=C=O     |
| Dinitrógeno                                  | N <sub>2</sub>                 | N#N       |

| Nombre    | Fórmula          | SMILES |
|-----------|------------------|--------|
| Agua      | H <sub>2</sub> O | o      |
| Dioxígeno | O <sub>2</sub>   | O=O    |
| Ion óxido | O <sup>2-</sup>  | [O-2]  |

Todos los isómeros del octano tienen la misma estequiometría de combustión. Estos SMILES describen las identidades moleculares; no especifican las geometrías de adsorción sobre el paladio. El SMILES convencional del dioxígeno tampoco especifica su estado electrónico fundamental triplete.

## 2.1 — Reacciones en el convertidor catalítico

El monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono:



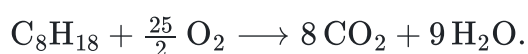
El carbono pasa del estado de oxidación +2 al +4.

El monóxido de nitrógeno se reduce a nitrógeno, y el monóxido de carbono aporta los equivalentes reductores:

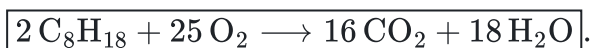


Cada átomo de nitrógeno pasa de +2 a 0, aceptando dos electrones. Cada átomo de carbono pasa de +2 a +4, cediendo dos electrones. Por tanto, la relación molar requerida entre el monóxido de nitrógeno y el monóxido de carbono es 1 : 1.

La oxidación completa de una molécula de octano produce ocho moléculas de dióxido de carbono y nueve moléculas de agua:



Los productos contienen  $16 + 9 = 25$  átomos de oxígeno. Al multiplicar por dos se obtienen coeficientes enteros:



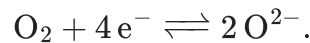
## 2.2 — Sonda lambda e intervalo de funcionamiento

De la definición de  $\lambda$  se obtiene directamente:

| Condición           | Mezcla aire-combustible                                                   | Consecuencia para la conversión                                                                                                                                      |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\lambda < 1$       | Rica en combustible; menos aire del necesario para la combustión completa | Se favorece la reducción del monóxido de nitrógeno, pero la oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos está limitada por la disponibilidad de oxígeno. |
| $\lambda \approx 1$ | Aproximadamente estequiométrica                                           | Un intervalo estrecho permite que la oxidación y la reducción simultáneas sean eficientes.                                                                           |
| $\lambda > 1$       | Pobre en combustible; exceso de aire                                      | Se favorece la oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos, mientras que la reducción del monóxido de nitrógeno se vuelve ineficiente.                  |

En el diagrama, el intervalo de funcionamiento es la estrecha banda entre las dos líneas verticales marcadas, situadas inmediatamente por debajo de  $\lambda = 1$  y aproximadamente en ese valor. La curva descendente representa los óxidos de nitrógeno; las dos curvas ascendentes representan el monóxido de carbono y los hidrocarburos.

Una sonda lambda convencional conductora de iones óxido es una pila electroquímica de concentración de oxígeno. Su equilibrio electródico es



Los iones óxido se desplazan a través del electrolito sólido y los electrones lo hacen a través del circuito externo.

Con aire de referencia en un lado y gases de escape en el otro, la tensión ideal de la pila, tomando el electrodo de referencia como positivo, es

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2, \text{reference}}}{p_{\text{O}_2, \text{exhaust}}} \right).$$

Aquí,  $T$  es la temperatura de funcionamiento de la sonda.

Los gases de escape de una mezcla rica en combustible tienen una presión parcial de oxígeno muy baja y generan una tensión relativamente alta. Los gases de escape de una mezcla pobre tienen una presión parcial de oxígeno mayor y generan una tensión menor. Esta señal permite que la unidad de control del motor ajuste el suministro de combustible y mantenga  $\lambda$  dentro del intervalo de funcionamiento.

### 2.3(a) — Grado de recubrimiento superficial

Utilizando

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

el producto adimensional es

$$Kp = (0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.65 \text{ kPa}) = 0.5525.$$

Por tanto,

$$\theta = \frac{0.5525}{1.5525} = 0.35588.$$

Con dos cifras significativas,

$$\boxed{\theta = 0.36, \quad \text{recubrimiento} = 36\%}.$$

### 2.3(b) — Presión para un recubrimiento del 15%

Reordenando la ecuación de Langmuir,

$$\begin{aligned} \theta(1 + Kp) &= Kp, \\ \theta &= Kp(1 - \theta), \end{aligned}$$

por lo que

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}.$$

Para  $\theta = 0.15$ ,

$$p = \frac{0.15}{(0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.85)} = 0.20761 \text{ kPa}.$$

Así,

$$p = 0.21 \text{ kPa}.$$

### 2.3(c) — Órdenes de reacción en los casos límite

La sustitución de la isoterma de Langmuir en  $r = k\theta$  da

$$r = \frac{kKp}{1 + Kp}.$$

A baja presión,  $Kp \ll 1$ :

$$r \approx kKp.$$

La velocidad es proporcional a la presión, por lo que la reacción es de **primer orden**.

A alta presión,  $Kp \gg 1$ :

$$r \approx k.$$

La superficie está casi completamente recubierta. Aumentar la presión prácticamente no produce ningún incremento adicional del recubrimiento ni de la velocidad, por lo que la reacción es de **orden cero**.

La transición continua puede expresarse mediante el orden aparente:

$$n = \frac{d \ln r}{d \ln p} = \frac{1}{1 + Kp}.$$

### 2.3(d) — Volumen máximo adsorbido

Con la identificación proporcionada

$$\theta = \frac{V_a}{V_{a,\max}},$$

la ecuación de Langmuir se convierte en

$$V_a = V_{a,\max} \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Al reordenarla se obtiene la forma de una recta

$$\frac{p}{V_a} = \frac{1}{KV_{a,\max}} + \frac{p}{V_{a,\max}}.$$

Por tanto, una representación de  $p/V_a$  frente a  $p$  tiene

$$\text{pendiente } m = \frac{1}{V_{a,\max}}, \quad \text{ordenada en el origen } b = \frac{1}{KV_{a,\max}}.$$

La abscisa de la gráfica es la presión en pascuales y su ordenada es  $p/V_a$  en  $\text{Pa cm}^{-3}$ . Leyendo aproximadamente la recta trazada,

$$b \approx 600 \text{ Pa cm}^{-3},$$

y, utilizando su ordenada cerca de  $p = 1000 \text{ Pa}$ ,

$$m \approx \frac{(2500 - 600) \text{ Pa cm}^{-3}}{1000 \text{ Pa}} = 1.9 \text{ cm}^{-3}.$$

En consecuencia,

$$V_{a,\max} = \frac{1}{m} \approx \frac{1}{1.9 \text{ cm}^{-3}} = \boxed{0.53 \text{ cm}^3},$$

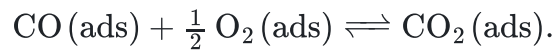
y

$$KV_{a,\max} = \frac{1}{b} \approx \frac{1}{600 \text{ Pa cm}^{-3}} = \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}}.$$

Estas son estimaciones gráficas para el segundo gas.

## 2.4 — Velocidad de formación del dióxido de carbono

El equilibrio superficial estipulado es



Aplicando la ley de acción de masas a este equilibrio, sus velocidades directa e inversa son

$$v_1 = k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad v_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{CO}_2}.$$

Dado que esta etapa es rápida en comparación con la desorción,

$$k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2} \approx k_{-1} \theta_{\text{CO}_2},$$

de donde se obtiene

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

La etapa lenta es



por lo que, con la misma convención para expresar la velocidad en función del grado de recubrimiento superficial utilizada en 2.3(c),

$$r = k_2 \theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Escribamos el denominador común de la adsorción competitiva como

$$D = 1 + \sum_j K_j p_j.$$

La isoterma proporcionada da entonces

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{D}, \quad \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{D}.$$

La sustitución da

$$\boxed{r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}}.$$

El exponente del denominador es  $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ .

Para la aproximación de Langmuir con adsorción competitiva únicamente de los reactivos,

$$\boxed{r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{3/2}}}.$$

Si la indicación «componentes gaseosos pertinentes» incluye la adsorción competitiva del dióxido de carbono gaseoso, la expresión formal de tres componentes es, en cambio,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^{3/2}}.$$

Al hacer cero la contribución de la adsorción del producto, se recupera la expresión que considera únicamente los reactivos.

La solución se comprobó con la solución oficial.

### Problema 3: ¿Compuestos de metales alcalinotérreos monovalentes?

En el pasado se han publicado varios informes sobre compuestos de calcio monovalente. Hasta hace poco no se conocía la naturaleza de estos «compuestos», pero siguen siendo de gran interés para los químicos del estado sólido.

Se ha intentado reducir  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{CaCl}$  con

(a) Calcio      (b) Hidrógeno      (c) Carbono

**3.1** Escriba las ecuaciones de reacción correspondientes que podrían conducir a la formación de  $\text{CaCl}$ .

Tras un intento de reducir  $\text{CaCl}_2$  con una cantidad molar estequiométrica de  $\text{Ca}$  en proporción 1 : 1, se obtiene una sustancia gris heterogénea. Una observación más detallada al microscopio revela partículas metálicas plateadas y cristales incoloros.

**3.2** ¿Qué sustancias son las partículas metálicas y los cristales incoloros?

Cuando se intenta reducir  $\text{CaCl}_2$  con hidrógeno elemental, se forma un producto blanco. El análisis elemental muestra que la muestra contiene un 52.36 % (en masa) de calcio y un 46.32 % en masa de cloro.

**3.3** Determine la fórmula empírica del compuesto formado.

Cuando se intenta reducir  $\text{CaCl}_2$  con carbono elemental, se forma un producto cristalino rojo. La proporción molar de  $\text{Ca}$  y  $\text{Cl}$  determinada mediante análisis elemental es  $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$ . Durante la hidrólisis de la sustancia cristalina roja se desprende el mismo gas que durante la hidrólisis de  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ .

**3.4 a)** Represente los dos isómeros constitucionales acíclicos del gas que se forman por hidrólisis.

**b)** ¿Qué compuesto se forma por reacción de  $\text{CaCl}_2$  con carbono?

(Suponiendo que el calcio monovalente no existe.)

Como ninguno de estos intentos conduce a la formación de  $\text{CaCl}$ , es necesario examinar con más detenimiento la estructura hipotética de  $\text{CaCl}$ . Cabe suponer que  $\text{CaCl}$  probablemente cristalice en una estructura cristalina sencilla.

La relación entre los radios del catión  $r(\text{M}^{m+})$  y del anión  $r(\text{X}^{x-})$  de las sales determina a menudo la estructura cristalina de un compuesto dado, como se muestra para los compuestos  $\text{MX}$  en la tabla siguiente.

| Número de coordinación de M | Disposición de los X circundantes | Relación de radios $r_M/r_X$ | Tipo de estructura | $\Delta_L H^0$ estimada para CaCl |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 3                           | Triangular                        | 0.155 – 0.225                | BN                 | $-663.8 \text{ kJ mol}^{-1}$      |
| 4                           | Tetraédrica                       | 0.225 – 0.414                | ZnS                | $-704.8 \text{ kJ mol}^{-1}$      |
| 6                           | Octaédrica                        | 0.414 – 0.732                | NaCl               | $-751.9 \text{ kJ mol}^{-1}$      |
| 8                           | Cúbica                            | 0.732 – 1.000                | CsCl               | $-758.4 \text{ kJ mol}^{-1}$      |

$\Delta_L H^0(\text{CaCl})$  se define para la reacción  $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}(\text{s})$

**3.5 a)** ¿Qué tipo de estructura es probable que tenga CaCl?

$[r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm (estimado)}, r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}]$

La energía reticular  $\Delta_L H^0$  de CaCl no es el único factor importante para decidir si CaCl es termodinámicamente estable. Para decidir si es estable frente a la descomposición en sus elementos, es necesario conocer la entalpía estándar de formación  $\Delta_f H^0$  de CaCl.

**b)** Calcule el valor de  $\Delta_f H^0(\text{CaCl})$  con ayuda de un ciclo de Born-Haber.

|                        |                                         |                                                  |                              |
|------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|
| calor de fusión        | $\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$ |                                                  | $9.3 \text{ kJ mol}^{-1}$    |
| entalpía de ionización | $\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$    | $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^+$              | $589.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  |
| entalpía de ionización | $\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$    | $\text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$         | $1145.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| calor de vaporización  | $\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$    |                                                  | $150.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  |
| energía de disociación | $\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$   | $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$            | $240.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  |
| entalpía de formación  | $\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$           |                                                  | $-796.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| afinidad electrónica   | $\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$       | $\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ | $-349.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ |

Para decidir si CaCl es termodinámicamente estable frente a la desproporción en Ca y  $\text{CaCl}_2$ , es necesario calcular la entalpía estándar de este proceso. (La variación de entropía  $\Delta S$  es muy pequeña en este caso, por lo que su influencia es despreciable.)

**3.6** ¿Tiene lugar la desproporción de CaCl desde el punto de vista termodinámico? ¡Fundamente su decisión mediante un cálculo!

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

- **3.1 (a)**  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} \rightarrow 2 \text{CaCl}$ .
- **3.1 (b)**  $2 \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CaCl} + 2 \text{HCl}$ .
- **3.1 (c)**  $4 \text{CaCl}_2 + \text{C} \rightarrow 4 \text{CaCl} + \text{CCl}_4$ .
- **3.2** Partículas metálicas: calcio, Ca. Cristales incoloros: cloruro de calcio,  $\text{CaCl}_2$ .
- **3.3** Hidruro cloruro de calcio,  $\text{CaHCl}$ , que contiene calcio divalente.
- **3.4 (a)** Propino,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , SMILES  $\text{CC}\# \text{C}$ ; y propadieno (aleno),  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , SMILES  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ .
- **3.4 (b)** Carburo cloruro de calcio,  $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2$ .

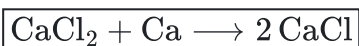
- **3.5 (a)** La estructura de NaCl (sal gema), con número de coordinación 6 y coordinación octaédrica.
- **3.5 (b)**  $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) = -231.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- **3.6** Sí. Para  $2 \text{ CaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{s})$ ,  $\Delta_r H^\circ = -332.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Con la contribución entrópica despreciable indicada, la desproporción es termodinámicamente favorable.

## Solución

Los SMILES que se presentan a continuación describen moléculas discretas o iones constituyentes formales. No especifican las redes cristalinas extendidas de los sólidos.

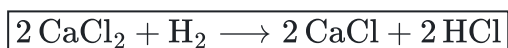
### 3.1 — Reacciones hipotéticas de formación de cloruro de calcio(I)

#### (a) Calcio



El calcio en estado de oxidación  $+II$  gana un electrón, mientras que el calcio elemental pierde un electrón. Por tanto, ambos se convertirían en calcio(I).

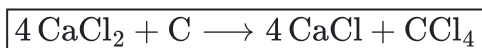
#### (b) Hidrógeno



Los dos átomos de hidrógeno pasan del estado de oxidación 0 al  $+I$ , aportando los dos electrones necesarios para reducir dos átomos de calcio de  $+II$  a  $+I$ .

Las especies moleculares son el hidrógeno, SMILES  $[\text{H}][\text{H}]$ , y el cloruro de hidrógeno, SMILES  $[\text{H}]\text{Cl}$ .

#### (c) Carbono



El carbono pasa del estado de oxidación 0 al  $+IV$ , aportando cuatro electrones para reducir cuatro átomos de calcio de  $+II$  a  $+I$ . El tetracloruro de carbono tiene el SMILES  $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ .

Estas ecuaciones expresan la formación propuesta de CaCl; no demuestran que realmente tenga lugar.

### 3.2 — Identificación de las dos fases

Las partículas plateadas son **calcio metálico**, Ca, y los cristales incoloros son **cloruro de calcio**,  $\text{CaCl}_2$ .

Una mezcla que contiene un mol de cada uno tiene dos moles de átomos de calcio y dos moles de átomos de cloro. Por tanto, su proporción atómica global es 1 : 1, aunque está constituida por fases separadas de calcio elemental y cloruro de calcio. Esa proporción global por sí sola no constituye una prueba de la existencia de un compuesto homogéneo CaCl.

El cloruro de calcio contiene iones calcio(II),  $\text{Ca}^{2+}$ , SMILES  $[\text{Ca}+2]$ , e iones cloruro,  $\text{Cl}^-$ , SMILES  $[\text{Cl}-]$ .

### 3.3 — Fórmula empírica del producto blanco

El porcentaje en masa que no corresponde al calcio ni al cloro se atribuye al hidrógeno:

$$w(\text{H}) = 100.00 - 52.36 - 46.32 = 1.32\%.$$

Utilizando las masas molares atómicas aproximadas habituales,  $M(\text{Ca}) = 40.08$ ,  $M(\text{Cl}) = 35.45$  y  $M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$ , una muestra de 100.00 g contiene:

| Elemento  | Masa    | Cantidad de sustancia             |
|-----------|---------|-----------------------------------|
| Calcio    | 52.36 g | $52.36/40.08 = 1.306 \text{ mol}$ |
| Cloro     | 46.32 g | $46.32/35.45 = 1.307 \text{ mol}$ |
| Hidrógeno | 1.32 g  | $1.32/1.008 = 1.31 \text{ mol}$   |

Por consiguiente,

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H}) \approx 1 : 1 : 1,$$

y la fórmula empírica es

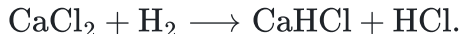


Se trata del **hidruro cloruro de calcio**. Sus iones constituyentes son calcio(II), cloruro e hidruro,  $\text{H}^-$ , SMILES  $[\text{H-}]$ . Sus cargas se compensan de la siguiente manera:

$$(+2) + (-1) + (-1) = 0.$$

Un SMILES iónico formal para esta composición es  $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{H-}] \cdot [\text{Cl-}]$ .

La reacción ajustada correspondiente es

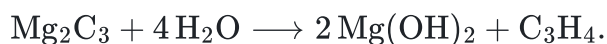


El hidrógeno forma tanto hidruro como cloruro de hidrógeno; el calcio permanece en el estado de oxidación  $+II$ .

### 3.4 (a) — Los dos productos acíclicos de la hidrólisis

En el carburo de magnesio,  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ , dos iones magnesio(II) requieren una unidad de carburo de tres átomos de carbono con una carga total de  $4-$ . Formalmente, se trata del **ion tricarbónico(4-)**,  $\text{C}_3^{4-}$ ; un SMILES correspondiente a una forma de Lewis es  $[\text{C-2}]=\text{C}=[\text{C-2}]$ . Esta representación especifica una asignación formal de enlaces y cargas, no la coordinación dentro del sólido.

La hidrólisis aporta cuatro átomos de hidrógeno a esta unidad:



Aquí el agua tiene el SMILES  $\text{O}$ ; el magnesio(II),  $\text{Mg}^{2+}$ , tiene el SMILES  $[\text{Mg}+2]$ ; y el hidróxido,  $\text{OH}^-$ , tiene el SMILES  $[\text{OH-}]$ .

Por tanto, el hidrocarburo tiene la fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Su grado de insaturación es

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

Para una molécula acíclica de tres átomos de carbono, las dos posibilidades son un enlace triple o dos enlaces dobles acumulados:

| Nombre  | Estructura                                    | SMILES         |
|---------|-----------------------------------------------|----------------|
| Propino | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ | $\text{CC}\#C$ |

| Nombre             | Estructura                                | SMILES                       |
|--------------------|-------------------------------------------|------------------------------|
| Propadieno (aleno) | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ | $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ |

La porción del propino que contiene el enlace triple es lineal. En el propadieno, el esqueleto de tres átomos de carbono es lineal y los dos grupos terminales  $\text{CH}_2$  se encuentran en planos perpendiculares; el SMILES por sí solo no muestra esta geometría.

### 3.4 (b) — Fórmula del compuesto cristalino rojo

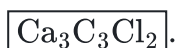
La proporción medida entre calcio y cloro es

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

Tres iones calcio(II) y dos iones cloruro tienen una carga neta de

$$3(+2) + 2(-1) = +4.$$

El resultado de la hidrólisis permite identificar el anión restante como una unidad  $\text{C}_3^{4-}$ . Una de estas unidades compensa exactamente esta carga, lo que da



Por tanto, el producto es un **carburo cloruro de calcio(II)**, cuya composición iónica formal es



Su reacción de hidrólisis ajustada puede escribirse como



Esto explica tanto la proporción entre los elementos como el hidrocarburo de tres átomos de carbono que se desprende.

### 3.5 (a) — Estructura cristalina prevista

Utilizando los radios proporcionados,

$$\frac{r(\text{Ca}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{120 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0.719.$$

Este valor se encuentra dentro del intervalo de la tabla

$$0.414 \leq \frac{r_{\text{M}}}{r_{\text{X}}} \leq 0.732.$$

Por tanto, la estructura prevista es la **estructura de NaCl, o de sal gema**. Cada ion calcio(I) está rodeado octaédricamente por seis iones cloruro, y cada ion cloruro tiene seis iones calcio(I) como vecinos más próximos.

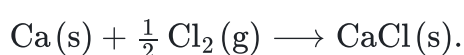
El calcio(I),  $\text{Ca}^+$ , tiene el SMILES  $[\text{Ca}^+]$ . La composición iónica formal del cloruro de calcio(I) hipotético es  $[\text{Ca}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ ; su coordinación cristalina octaédrica debe describirse por separado.

La entalpía de formación de la red correspondiente es

$$\boxed{\Delta_{\text{L}}H^\circ = -751.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

### 3.5 (b) — Cálculo de Born–Haber

La reacción de formación estándar es



El cloro molecular tiene el SMILES ClCl; un átomo de cloro gaseoso se representa mediante [Cl], y un átomo de calcio gaseoso mediante [Ca].

La suma de las siguientes etapas da la reacción de formación:

| Etapas                              | Reacción                                                                   | Contribución entálpica, $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Fusión del calcio                   | $\text{Ca(s)} \rightarrow \text{Ca(l)}$                                    | +9.3                                         |
| Vaporización del calcio             | $\text{Ca(l)} \rightarrow \text{Ca(g)}$                                    | +150.0                                       |
| Primera ionización del calcio       | $\text{Ca(g)} \rightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$              | +589.7                                       |
| Atomización de medio mol de cloro   | $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g})$        | $+\frac{1}{2}(240.0) = +120.0$               |
| Captura de un electrón por el cloro | $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$       | -349.0                                       |
| Formación de la red iónica          | $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl(s)}$ | -751.9                                       |

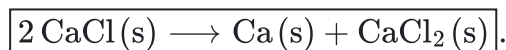
Según la ley de Hess,

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{fusion}} H^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + \Delta_{1. \text{IE}} H^\circ \\
 &\quad + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{EA}} H^\circ(\text{Cl}) + \Delta_L H^\circ \\
 &= 9.3 + 150.0 + 589.7 + 120.0 - 349.0 - 751.9 \\
 &= \boxed{-231.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

No se utiliza la segunda entalpía de ionización porque el compuesto hipotético contiene calcio(I).

### 3.6 — Desproporción

La reacción de desproporción ajustada es



Un centro de calcio(I) se reduce a calcio elemental, mientras que el otro se oxida a calcio(II).

La entalpía estándar de formación del calcio elemental en su estado estándar es cero. Por tanto,

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ca}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) \\
 &= 0 - 796.0 - 2(-231.9) \\
 &= \boxed{-332.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Este valor corresponde a un mol de reacción tal como está escrita, que consume dos moles de CaCl; de forma equivalente, es  $-166.1 \text{ kJ}$  por mol de CaCl.

Con la suposición del problema de que la contribución entrópica es despreciable,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \approx -332.2 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

Por tanto, **la desproporción es termodinámicamente favorable**. Aunque la formación de CaCl hipotético a partir de sus elementos es exotérmica, la mezcla de calcio metálico y cloruro de calcio es aún más favorable.

---

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 4: Determinación de masas atómicas

La reacción del elemento X con hidrógeno da lugar a una clase de compuestos análoga a los hidrocarburos. 5.000 g de X forman 5.628 g de una mezcla en proporción molar 2 : 1 de los análogos estequiométricos de metano y etano con X, respectivamente.

**4.1** Determine la masa molar de X a partir de esta información. Indique el símbolo químico de X y la estructura tridimensional de los dos productos.

El siguiente caso, más complejo, tiene un gran interés histórico.

El mineral argirodita es un compuesto estequiométrico que contiene plata (estado de oxidación +1), azufre (estado de oxidación -2) y un elemento desconocido Y (estado de oxidación +4). La relación entre las masas de plata y de Y en la argirodita es  $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$ . Y forma un sulfuro inferior de color pardo rojizo (el estado de oxidación de Y es +2) y un sulfuro superior blanco (el estado de oxidación de Y es +4). El sulfuro inferior coloreado es el sublimado obtenido al calentar argirodita en una corriente de hidrógeno. Los residuos son  $\text{Ag}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Para transformar completamente 10.0 g de argirodita, se necesitan  $0.295 \text{ dm}^3$  de hidrógeno a 400 K y 100 kPa.

**4.2** Determine la masa molar de Y a partir de esta información. Indique el símbolo químico de Y y la fórmula empírica de la argirodita.

Las masas atómicas están correlacionadas con las propiedades espectroscópicas. Para determinar la frecuencia de vibración  $\tilde{\nu}$ , expresada en números de onda, de los enlaces químicos en los espectros IR, los químicos utilizan la ley de Hooke, que se centra en la frecuencia de la vibración (¡atención a las unidades!):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$  - frecuencia de vibración del enlace, en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  - velocidad de la luz

$k$  - constante de fuerza, que indica la fuerza del enlace ( $\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$ )

$\mu$  masa reducida en  $\text{AB}_4$ , dada por

$$\mu = \frac{3 m(A) m(B)}{3 m(A) + 4 m(B)}$$

$m(A), m(B)$  - masas de los dos átomos del enlace

Se sabe que la frecuencia de vibración del enlace C—H del metano es  $3030.00 \text{ cm}^{-1}$ .

Se sabe que la frecuencia de vibración del análogo del metano con Z es  $2938.45 \text{ cm}^{-1}$ . La entalpía de enlace de un enlace C—H en el metano es  $438.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Se sabe que la entalpía de enlace de un enlace Z—H en el análogo del metano con Z es  $450.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**4.3** Determine la constante de fuerza  $k$  de un enlace C—H utilizando la ley de Hooke.

Estime la constante de fuerza  $k$  de un enlace Z—H, suponiendo que existe una proporcionalidad lineal entre la constante de fuerza y la entalpía de enlace.

Determine la masa atómica de Z a partir de esta información.

Indique el símbolo químico de Z.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

- **4.1:**  $M(X) \approx 28.1 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $X = \text{Si}$ , silicio. Los productos son **silano**,  $\text{SiH}_4$ , SMILES  $[\text{SiH}_4]$ , con geometría tetraédrica, y **disilano**,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , SMILES  $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$ , con coordinación aproximadamente tetraédrica en cada átomo de silicio y una conformación alternada preferente.
- **4.2:**  $M(Y) \approx 72.6 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $Y = \text{Ge}$ , germanio. La argirodita tiene la fórmula empírica  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .
- **4.3:**  $k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}$ ;  $k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}$ . La masa atómica estimada es  $m(Z) \approx 73.4 \text{ u}$ , lo que permite identificar  $Z = \text{Ge}$ . Su análogo del metano es el **germano**,  $\text{GeH}_4$ , SMILES  $[\text{GeH}_4]$ .

## Solución

El problema no proporciona ninguna tabla de constantes. En los cálculos se utilizan las masas molares de referencia habituales

$$M(\text{H}) = 1.008, \quad M(\text{C}) = 12.01, \quad M(\text{Ag}) = 107.87, \quad M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1},$$

junto con

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \quad 1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

### 4.1

El metano,  $\text{CH}_4$ , SMILES  $\text{C}$ , y el etano,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , SMILES  $\text{CC}$ , tienen como análogos estequiométricos con X los compuestos  $\text{XH}_4$  y  $\text{X}_2\text{H}_6$ .

Sean sus cantidades de sustancia  $2t$  y  $t$ , respectivamente. Por tanto, la mezcla contiene

$$n(X) = 2t + 2t = 4t, \quad n(\text{H átomos}) = 4(2t) + 6t = 14t.$$

El incremento de masa corresponde a la masa de hidrógeno:

$$m(\text{H}) = 5.628 - 5.000 = 0.628 \text{ g}.$$

En consecuencia,

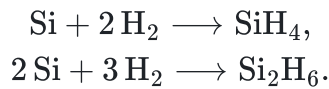
$$t = \frac{0.628 \text{ g}}{14(1.008 \text{ g mol}^{-1})} = 0.04450 \text{ mol},$$

y

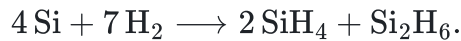
$$M(X) = \frac{5.000 \text{ g}}{4t} = 28.09 \text{ g mol}^{-1} \approx \boxed{28.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Esto permite identificar el **silicio**,  $\boxed{\text{Si}}$ .

Las ecuaciones de formación ajustadas, con hidrógeno  $\text{H}_2$ , SMILES  $[\text{H}][\text{H}]$ , son



Para la mezcla especificada, su estequiometría combinada es



Las estructuras tridimensionales solicitadas son:

- **Silano**,  $\text{SiH}_4$ , SMILES [ $\text{SiH}_4$ ]: el silicio se encuentra en el centro de un tetraedro regular, con los cuatro átomos de hidrógeno en sus vértices. Los ángulos de enlace son aproximadamente  $109.5^\circ$ .
- **Disilano**,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , SMILES [ $\text{SiH}_3$ ][ $\text{SiH}_3$ ]: un enlace simple silicio-silicio une dos grupos, cada uno de los cuales contiene un átomo de silicio enlazado a tres átomos de hidrógeno. Cada átomo de silicio tiene una coordinación aproximadamente tetraédrica. En la conformación alternada preferente, al observar a lo largo del enlace silicio-silicio, los tres átomos de hidrógeno posteriores están girados  $60^\circ$  respecto a los tres átomos de hidrógeno anteriores.

Los SMILES especifican la conectividad; estas descripciones proporcionan la geometría tetraédrica y la conformación alternada.

## 4.2

Y se reduce del estado de oxidación  $+4$  al  $+2$ , lo que requiere dos electrones por átomo de Y. La oxidación de una molécula de hidrógeno aporta estos dos electrones. Por tanto,

$$n(Y) = n(\text{H}_2).$$

Utilizando la ecuación de los gases ideales, con  $1\text{ kPa dm}^3 = 1\text{ J}$ ,

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(100\text{ kPa})(0.295\text{ dm}^3)}{(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(400\text{ K})} = 8.8706 \times 10^{-3}\text{ mol}.$$

Sean  $n = n(Y)$  y  $M = M(Y)$ . La relación de masas da

$$m(Y) = nM, \quad m(\text{Ag}) = 11.88nM,$$

de modo que

$$n(\text{Ag}) = \frac{11.88nM}{M(\text{Ag})}.$$

La neutralidad eléctrica, utilizando los estados de oxidación indicados, exige que las cantidades de sustancia de los átomos del mineral satisfagan

$$n(\text{Ag}) + 4n(Y) = 2n(\text{S}).$$

Por consiguiente,

$$n(\text{S}) = n \left( \frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right).$$

Al sumar las masas de los tres elementos se obtiene

$$10.0\text{ g} = nM + 11.88nM + n \left( \frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right) M(\text{S}).$$

Por tanto,

$$M = \frac{\frac{10.0 \text{ g}}{n} - 2M(\text{S})}{12.88 + \frac{11.88M(\text{S})}{2M(\text{Ag})}} \approx \boxed{72.6 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Esto permite identificar el **germanio**,  $\boxed{\text{Ge}}$ . El sulfuro inferior de color pardo rojizo es el sulfuro de germanio(II),  $\text{GeS}$ , y el sulfuro superior blanco es el sulfuro de germanio(IV),  $\text{GeS}_2$ .

La relación atómica entre la plata y el germanio es

$$\frac{n(\text{Ag})}{n(\text{Ge})} = \frac{11.88M(\text{Ge})}{M(\text{Ag})} \approx \frac{11.88(72.6)}{107.87} \approx 8.$$

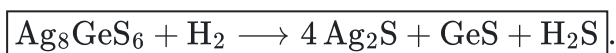
La neutralidad eléctrica da entonces

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Ge})} = \frac{8 + 4}{2} = 6.$$

Así pues, la fórmula empírica es



La ecuación ajustada de la transformación es



Aquí,  $\text{Ag}_2\text{S}$  es sulfuro de plata(I), y  $\text{H}_2\text{S}$  es sulfuro de hidrógeno, SMILES s. Los sulfuros sólidos y la argirodita tienen estructuras extendidas, por lo que un SMILES de una molécula discreta no describiría sus estructuras en estado sólido.

### 4.3

Para el metano, se utiliza la expresión de la masa reducida proporcionada para  $\text{AB}_4$ :

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3m(\text{C})m(\text{H})}{3m(\text{C}) + 4m(\text{H})}.$$

Sustituyendo las masas atómicas,

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3(12.01)(1.008)}{3(12.01) + 4(1.008)} \text{ u} = 0.9065508 \text{ u} = 1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

Reordenando la ley de Hooke,

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu.$$

Como el número de onda está en  $\text{cm}^{-1}$ , se utiliza  $c$  en  $\text{cm s}^{-1}$ :

$$k_{\text{C-H}} = 4\pi^2 (2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 (3030.00 \text{ cm}^{-1})^2 (1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}).$$

Por tanto,

$$\boxed{k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}}.$$

Con la proporcionalidad supuesta entre la constante de fuerza y la entalpía de enlace,

$$\frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} = \frac{450.2}{438.4}.$$

Utilizando el primer resultado sin redondear,

$$k_{Z-H} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}.$$

La masa reducida del análogo con Z se obtiene de

$$\frac{\mu_{ZH_4}}{\mu_{CH_4}} = \frac{k_{Z-H}}{k_{C-H}} \left( \frac{\tilde{\nu}_{C-H}}{\tilde{\nu}_{Z-H}} \right)^2.$$

Por tanto,

$$\mu_{ZH_4} = 0.9065508 \left( \frac{450.2}{438.4} \right) \left( \frac{3030.00}{2938.45} \right)^2 \text{ u} = 0.9898645 \text{ u}.$$

Escribiendo  $m_Z = m(Z)$  y  $m_H = m(H)$ ,

$$\mu_{ZH_4} = \frac{3m_Z m_H}{3m_Z + 4m_H}.$$

Despejando  $m_Z$ ,

$$m_Z = \frac{4\mu_{ZH_4} m_H}{3(m_H - \mu_{ZH_4})}.$$

Conservando cifras adicionales porque el denominador contiene una diferencia pequeña,

$$m_Z = \frac{4(0.9898645)(1.008)}{3(1.008 - 0.9898645)} \text{ u} \approx \boxed{73.4 \text{ u}}.$$

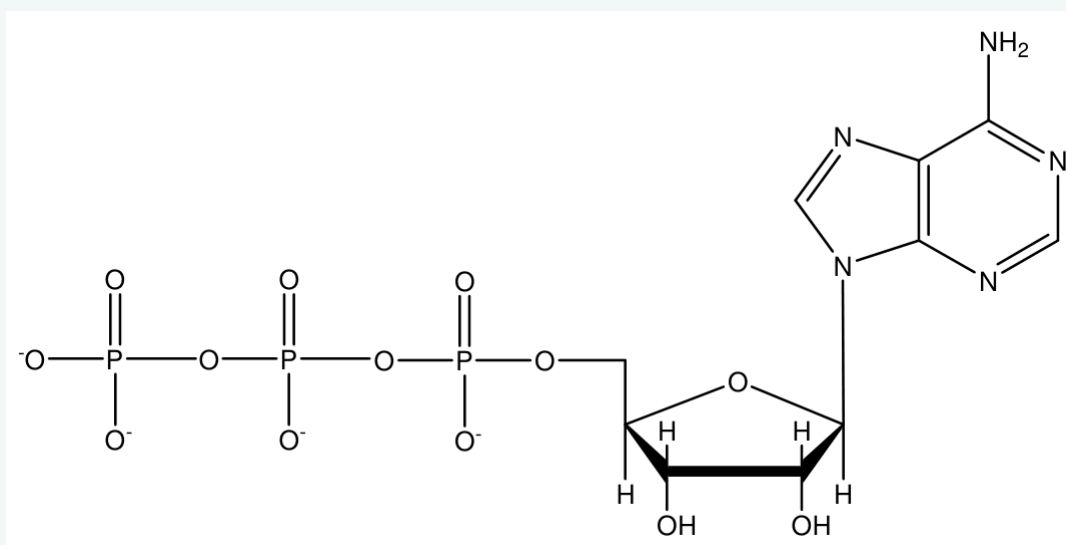
Esta masa estimada permite identificar  $Z = \text{Ge}$ , en concordancia con la masa del germanio determinada en 4.2. El análogo del metano es el **germano**,  $\text{GeH}_4$ , SMILES [GeH4], con geometría tetraédrica.

El valor deducido de 73.4 u es una estimación: la proporcionalidad supuesta entre la entalpía de enlace y la constante de fuerza es aproximada.

---

La solución se comprobó con la solución oficial.

## Problema 5: Bioquímica con termodinámica



Estructura del  $\text{ATP}^{4-}$

Desplazamiento de los equilibrios químicos mediante ATP:

Los animales utilizan la energía libre procedente de la oxidación de sus alimentos para mantener las concentraciones de ATP, ADP y fosfato lejos del equilibrio. En los glóbulos rojos se han medido las siguientes concentraciones:

$$\begin{aligned}c(\text{ATP}^{4-}) &= 2.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{ADP}^{3-}) &= 0.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ mmol dm}^{-3}\end{aligned}$$

La energía libre almacenada en el ATP puede liberarse según la siguiente reacción:



Como el pH es cercano a 7 en la mayoría de las células vivas, los bioquímicos utilizan  $\Delta G'^{\circ}$  en lugar de  $\Delta G^\circ$ . El estado estándar de  $\Delta G'^{\circ}$  se define con un pH constante de 7. Por tanto, en las ecuaciones con  $\Delta G'^{\circ}$  y  $K'$  para reacciones a  $pH = 7$  se omite la concentración de  $\text{H}^+$ . La concentración estándar es  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

**5.1** Calcule el valor real de  $\Delta G'$  de la reacción (1) en el glóbulo rojo a  $25^\circ\text{C}$  y  $pH = 7$ .

En las células vivas tienen lugar muchas reacciones denominadas «anabólicas», que a primera vista son termodinámicamente desfavorables por tener un  $\Delta G$  positivo. La fosforilación de la glucosa es un ejemplo:



**5.2** Calcule primero la constante de equilibrio  $K'$  de la reacción (2) y después la relación  $c(\text{glucosa 6-fosfato})/c(\text{glucosa})$  en el glóbulo rojo en equilibrio químico a  $25^\circ\text{C}$  y  $pH = 7$ .

Para desplazar el equilibrio hacia una mayor concentración de glucosa 6-fosfato, la reacción (2) se acopla a la hidrólisis del ATP:



**5.3** Calcule  $\Delta G'^{\circ}$  y  $K'$  de la reacción (3).

¿Cuál es ahora la relación  $c(\text{glucosa 6-fosfato})/c(\text{glucosa})$  en el glóbulo rojo en equilibrio químico a  $25^\circ\text{C}$  y  $pH = 7$ ?

Síntesis de ATP:

Una persona adulta ingiere con los alimentos unos 8000 kJ de energía ( $\Delta G'$ ) al día.

**5.4 a)** ¿Qué masa de ATP se producirá al día si la mitad de esta energía se utiliza para la síntesis de ATP? Suponga un  $\Delta G'$  de  $-52 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la reacción (1) y una masa molar de  $503 \text{ g mol}^{-1}$  para el ATP.

**b)** ¿Qué masa de ATP contiene por término medio el cuerpo humano si el tiempo de vida medio de una molécula de ATP hasta su hidrólisis es de 1 min?

c) ¿Qué ocurre con el resto de la energía libre, que no se utiliza para la síntesis de ATP? Marque la respuesta en la hoja de respuestas.

En los animales, la energía obtenida por la oxidación de los alimentos se utiliza para bombear protones hacia el exterior de unas vesículas membranosas especializadas, las mitocondrias. La ATP sintasa, una enzima, permite que los protones vuelvan a entrar en las mitocondrias si simultáneamente se sintetiza ATP a partir de ADP y fosfato.

**5.5 a)** ¿Cuántos protones ( $H^+$ ) hay en una mitocondria esférica de  $1 \mu m$  de diámetro a  $pH = 7$ ?

**b)** ¿Cuántos protones deben entrar en cada una de las 1000 mitocondrias de una célula hepática a través de la ATP sintasa para permitir la producción de una masa de 0.2 fg de ATP por célula? Suponga que deben entrar 3 protones para sintetizar 1 molécula de ATP.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

- **5.1:**  $\Delta G' = -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- **5.2:**  $K'_2 = 3.82 \times 10^{-3}$ ;  $c(\text{glucosa 6-fosfato})/c(\text{glucosa}) = 6.31 \times 10^{-6}$ .
- **5.3:**  $\Delta G'_3 = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $K'_3 = 8.43 \times 10^2$ ;  $c(\text{glucosa 6-fosfato})/c(\text{glucosa}) \approx 7.6 \times 10^3$ .
- **5.4(a):** Aproximadamente 39 kg de ATP producidos al día.
- **5.4(b):** Aproximadamente 27 g de ATP presentes por término medio.
- **5.4(c):** La energía restante se disipa en forma de calor.
- **5.5(a):** Aproximadamente **32 protones libres** por mitocondria.
- **5.5(b):** Deben entrar aproximadamente  $7.2 \times 10^2$  **protones** en cada mitocondria.

## Solución

Utilizamos

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Las actividades se aproximan mediante  $a_i = c_i/c^\circ$ , con  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; el agua tiene actividad unitaria. Al pH fijo de 7, la actividad de los protones ya está incorporada en las magnitudes termodinámicas indicadas con prima.

Las especies químicas utilizadas a continuación tienen las siguientes representaciones estructurales. Los SMILES de la glucosa muestran las formas D de cadena abierta, evitando una elección arbitraria del anómero.

| Especie                                 | SMILES                                                                                            |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Adenosina 5'-trifosfato(4-), $ATP^{4-}$ | <chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@H](O)[C@H]1O</chem> |
| Adenosina 5'-difosfato(3-), $ADP^{3-}$  | <chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@H](O)[C@H]1O</chem>             |
| Hidrogenofosfato, $HPO_4^{2-}$          | <chem>O=P([O-])([O-])O</chem>                                                                     |

| Especie                                                                                | SMILES                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| D-Glucosa, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>                               | <chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>                |
| D-Glucosa 6-fosfato(2-), C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>9</sub> P <sup>2-</sup> | <chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)([O-])[O-]</chem> |
| Agua, H <sub>2</sub> O                                                                 | <chem>O</chem>                                                     |
| Protón, H <sup>+</sup>                                                                 | <chem>[H+]</chem>                                                  |

## 5.1 — Energía libre real de la hidrólisis del ATP

La reacción (1) es



Su cociente de reacción transformado es

$$Q'_1 = \frac{[c(\text{ADP}^{3-})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}{c(\text{ATP}^{4-})/c^\circ}.$$

Al convertir las concentraciones dadas a mol dm<sup>-3</sup>,

$$Q'_1 = \frac{(0.25 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3})}{2.25 \times 10^{-3}} = 1.833 \times 10^{-4}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta G'_1 &= \Delta G_1^{\circ'} + RT \ln Q'_1 \\ &= -30.5 + (8.314 \times 10^{-3})(298.15) \ln(1.833 \times 10^{-4}) \\ &= \boxed{-51.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

## 5.2 — Fosforilación no acoplada de la glucosa

La reacción (2), escrita con fórmulas moleculares, es



La energía libre estándar proporciona

$$\Delta G_2^{\circ'} = -RT \ln K'_2,$$

por lo que

$$K'_2 = \exp\left(-\frac{13800}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{3.82 \times 10^{-3}}.$$

Esta es una constante de equilibrio adimensional:

$$K'_2 = \frac{c(\text{glucosa 6-fosfato})/c^\circ}{[c(\text{glucosa})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}.$$

A la concentración de fosfato dada,

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{glucosa 6-fosfato})}{c(\text{glucosa})} &= K'_2 \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c^\circ} \\ &= (3.821 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{6.31 \times 10^{-6}}.\end{aligned}$$

Así, en estas condiciones, el equilibrio favorece marcadamente a la glucosa no fosforilada.

### 5.3 — Fosforilación de la glucosa acoplada a la hidrólisis del ATP

Al sumar las reacciones (1) y (2), se cancelan el agua y el hidrogenofosfato. La reacción resultante, catalizada por la hexoquinasa, es



Las energías libres estándar de reacción son aditivas:

$$\begin{aligned}\Delta G_3^{\circ'} &= \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'} \\ &= -30.5 + 13.8 \\ &= \boxed{-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

En consecuencia,

$$K'_3 = \exp\left(\frac{16700}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{8.43 \times 10^2}.$$

A pH fijo,

$$K'_3 = \frac{c(\text{glucosa 6-fosfato}) c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{glucosa}) c(\text{ATP}^{4-})}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{glucosa 6-fosfato})}{c(\text{glucosa})} &= K'_3 \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})} \\ &= (8.431 \times 10^2) \frac{2.25}{0.25} \\ &= 7.588 \times 10^3 \\ &\approx \boxed{7.6 \times 10^3}.\end{aligned}$$

Estas relaciones describen el equilibrio de la reacción especificada cuando se mantienen las concentraciones de metabolitos dadas. El acoplamiento modifica la reacción neta y su energía libre; la hexoquinasa cataliza esa reacción sin modificar su constante de equilibrio.

### 5.4(a) — Producción diaria de ATP

La síntesis de ATP invierte la reacción (1):



Por tanto, la energía libre requerida que se supone para esta síntesis es

$$\Delta G'_{\text{síntesis}} = +52 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La energía diaria destinada a la síntesis es

$$E_{\text{síntesis}} = \frac{8000}{2} = 4000 \text{ kJ}.$$

Así,

$$n_{\text{ATP, diario}} = \frac{4000 \text{ kJ}}{52 \text{ kJ mol}^{-1}} = 76.9 \text{ mol},$$

y

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ATP, diario}} &= (76.9 \text{ mol})(503 \text{ g mol}^{-1}) \\
 &= 3.87 \times 10^4 \text{ g} \\
 &\approx \boxed{39 \text{ kg}}.
 \end{aligned}$$

Esta es la masa sintetizada mediante ciclos repetidos de renovación durante un día.

#### 5.4(b) — Masa media de ATP en el cuerpo

En estado estacionario, la cantidad media presente es igual a la velocidad de producción multiplicada por el tiempo de vida medio:

$$m_{\text{reserva}} = \dot{m}_{\text{síntesis}} \tau.$$

Como un día contiene 1440 min,

$$m_{\text{reserva}} = \frac{3.869 \times 10^4 \text{ g}}{1440 \text{ min}}(1 \text{ min}) = 26.9 \text{ g} \approx \boxed{27 \text{ g}}.$$

#### 5.4(c) — Destino de la energía libre restante

La energía restante, unos 4000 kJ al día en este modelo, se **disipa en forma de calor**, contribuyendo al mantenimiento de la temperatura corporal. Esta es la respuesta que debe seleccionarse en la hoja de respuestas no incluida.

#### 5.5(a) — Protones libres en el interior de una mitocondria

A pH 7,

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

El radio es

$$r = \frac{1 \mu\text{m}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

El volumen esférico es

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{4\pi r^3}{3} \\
 &= \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7} \text{ m})^3 \\
 &= 5.236 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \\
 &= 5.236 \times 10^{-16} \text{ dm}^3.
 \end{aligned}$$

El número medio de protones libres es

$$\begin{aligned}
 N(\text{H}^+) &= c(\text{H}^+) V N_{\text{A}} \\
 &= (10^{-7})(5.236 \times 10^{-16})(6.022 \times 10^{23}) \\
 &= 31.5.
 \end{aligned}$$

Así, hay aproximadamente

$$\boxed{32 \text{ protones libres por mitocondria}}$$

por término medio.

#### 5.5(b) — Entrada de protones necesaria para la producción de ATP

La masa de ATP producida por célula es

$$0.2 \text{ fg} = 0.2 \times 10^{-15} \text{ g.}$$

El número correspondiente de moléculas de ATP es

$$N_{\text{ATP, célula}} = \frac{0.2 \times 10^{-15} \text{ g}}{503 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.394 \times 10^5.$$

Cada molécula requiere la entrada de tres protones. Al distribuir la producción por igual entre 1000 mitocondrias, se obtiene

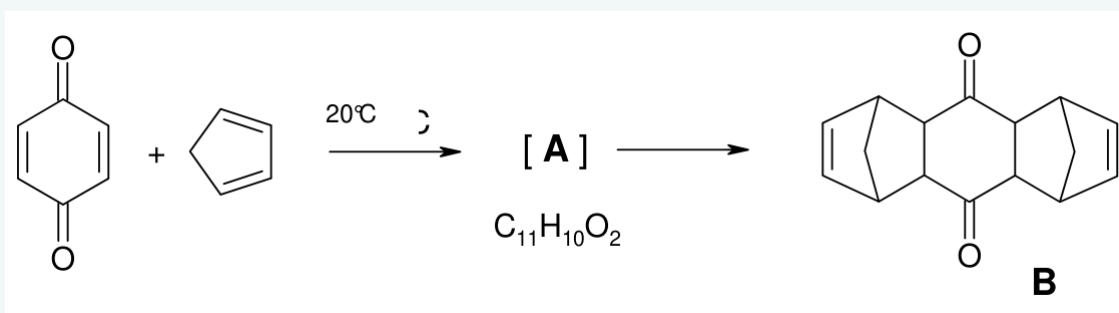
$$\begin{aligned} N_{\text{protones, cada una}} &= \frac{3N_{\text{ATP, célula}}}{1000} \\ &= \frac{3(2.394 \times 10^5)}{1000} \\ &= 7.18 \times 10^2 \\ &\approx \boxed{7.2 \times 10^2 \text{ protones}}. \end{aligned}$$

Esta es la entrada acumulada de protones durante la producción de ATP. El bombeo de protones y la acción de los sistemas amortiguadores la hacen compatible con la pequeña población instantánea de protones libres calculada en 5.5(a).

La solución se comprobó con la solución oficial.

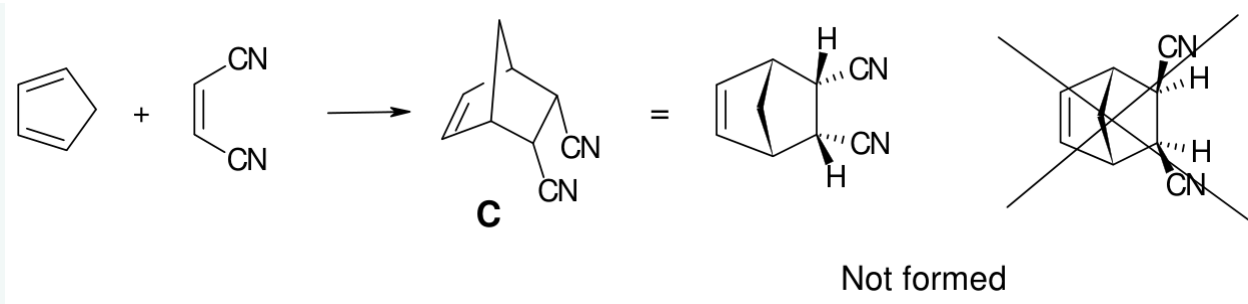
## Problema 6: Reacciones de Diels-Alder

La reacción de Diels-Alder, una cicloadición [4+2] concertada entre un dieno y una olefina para dar un ciclohexeno, se descubrió en 1928 aquí, en Kiel. El profesor Otto Diels y su colaborador Kurt Alder mezclaron *p*-benzoquinona con un exceso de ciclopentadieno y obtuvieron el siguiente resultado:



**6.1** Dibuje la estructura de **A** (sin información estereoquímica).

La reacción de Diels-Alder es una reacción concertada, de una sola etapa, que transcurre con una elevada estereoespecificidad. Por ejemplo, en la siguiente reacción se forma un único estereoisómero **C**



Si utiliza en su lugar el isómero *E* del alqueno, obtendrá otros dos estereoisómeros, **D1** y **D2**.

## 6.2 Indique las estructuras de **D1** y **D2**.

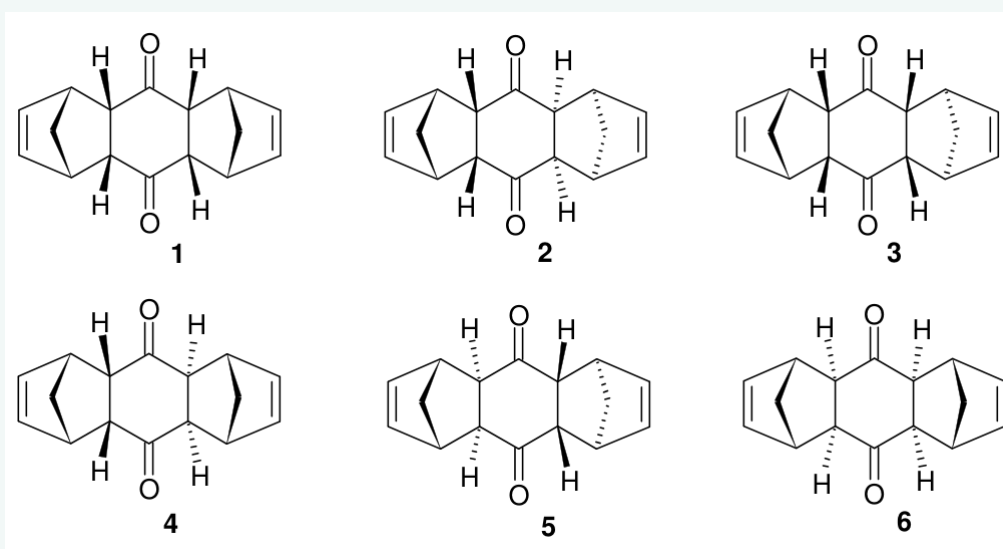
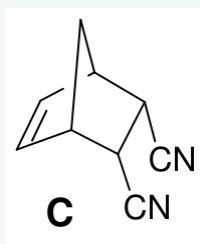
En consecuencia, en la reacción original (formación de **B** a partir de ciclopentadieno y benzoquinona), Diels y Alder encontraron solo uno de los siguientes seis estereoisómeros posibles de **B** (véase la página siguiente).

Indicaciones:

- tenga presente la formación estereoespecífica de **C**

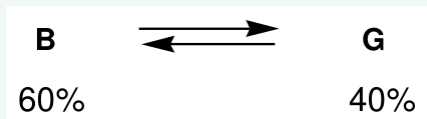
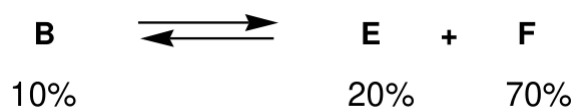
y

- se forma el isómero con menor impedimento estérico.



## 6.3 ¿Cuál fue el único isómero que aislaron de los seis estereoisómeros 1-6 de **B** mostrados arriba?

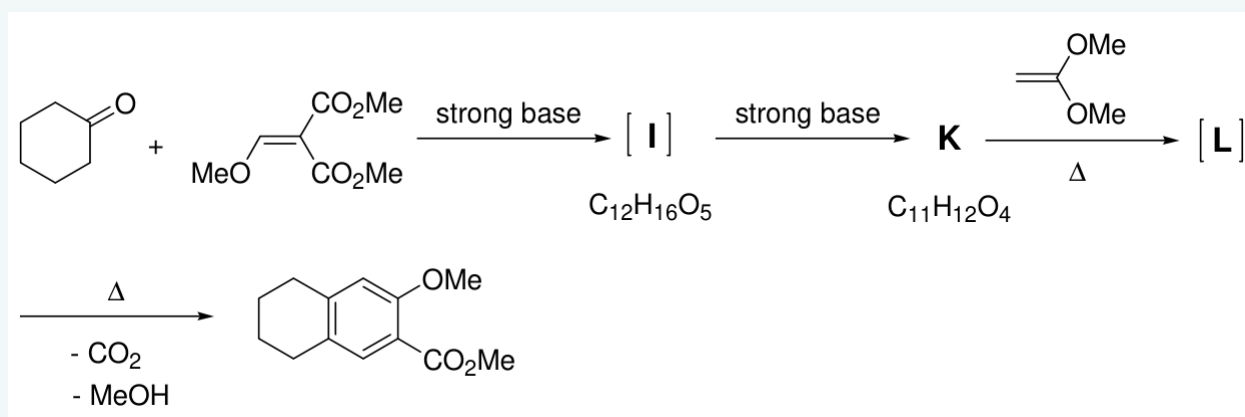
Tras un calentamiento prolongado (15h, 120 °C) del estereoisómero **B** aislado originalmente (punto de fusión pf: 157 °C), Diels y Alder obtuvieron dos nuevos estereoisómeros, **E** (pf: 153 °C) y **F** (pf: 163 °C). Al llevar **B** al equilibrio con una cantidad catalítica de una base fuerte a 25 °C, se obtuvo otro estereoisómero, **G** (pf: 184 °C).



**6.4** Responda a las preguntas de la hoja de respuestas relativas a la reacción de Diels-Alder.

Indicación: Para responder a esta pregunta no necesita saber cuál de los seis estereoisómeros 1 – 6 (mostrados arriba) corresponde a **E**, **F** o **G**.

La reacción de Diels-Alder también desempeña un papel importante en la siguiente secuencia de reacciones.



**6.5** Dibuje las estructuras de **I**, **K** y **L**.

Indicaciones:

- K** tiene un solo grupo metilo.
- L** es el aducto de Diels-Alder de **K** y el alqueno mostrado.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

- 6.1 — A:** El monoadducto de Diels-Alder, **triciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dieno-3,6-diona**,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ .  
SMILES, sin estereoquímica: O=C1C=CC(=O)C2C3C=CC(C3)C12.
- 6.2 — D1 y D2:** Los dos enantiómeros del **trans-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarbonitrilo**, formados como racemato. Cada uno tiene un grupo ciano endo y otro exo.

- **D1**, el enantiómero (*2R, 3R*): N#C[C@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.
- **D2**, el enantiómero (*2S, 3S*): N#C[C@@H]1[C@@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.  
Las etiquetas D1 y D2 pueden intercambiarse.
- **6.3 — B: Isómero 2**, el **aducto anti-endo,endo de *p*-benzoquinona con bis(ciclopentadieno)**,  $C_{16}H_{16}O_2$ . Sus dos puentes metileno se encuentran en caras opuestas.  
SMILES estereoquímico: O=C1[C@H]2[C@H]3C=C[C@H](C3)[C@H]2C(=O)[C@@H]2[C@@H]3C=C[C@@H](C3)[C@H]12.
- **6.4:** La interpretación que se pretende ilustrar es la **selectividad endo cinética en la formación inicial de B**, seguida del **establecimiento reversible del equilibrio al calentar**. A  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la abundancia en el equilibrio es **F > E > B**; a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , **B está favorecido frente a G**. Los puntos de fusión no determinan este orden en el equilibrio. No se dispone de las preguntas exactas de la hoja de respuestas.
- **6.5:**
- **I: 2-[(2-oxociclohexil)metilideno]propanodioato de dimetilo**,  $C_{12}H_{16}O_5$ , mostrado en su forma cetónica:  
COC(=O)C(=CC1CCCCC1=O)C(=O)OC.
- **K: 2-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-2H-cromeno-3-carboxilato de metilo**, una  $\alpha$ -pirona fusionada,  $C_{11}H_{12}O_4$ :  
COC(=O)C1=CC2=C(CCCC2)OC1=O.
- **L: El aducto racémico de Diels–Alder de K y 1,1-dimetoxieteno**, una lactona tricíclica,  $C_{15}H_{20}O_6$ . El carbono que porta ambos grupos metoxi se enlaza con el extremo del dieno de K que porta el éster. Sus dos SMILES enantioméricos son:  
COC(=O)[C@]12C=C3CCCC[C@@]3(C1(OC)OC)OC2=O  
COC(=O)[C@@]12C=C3CCCC[C@]3(C1(OC)OC)OC2=O.

## Solución

### 6.1 — Formación del monoadducto A

Los reactivos son **ciclopenta-1,3-dieno**, C1=CC=CC1, y **1,4-benzoquinona**, O=C1C=CC(=O)C=C1.

Uno de los dobles enlaces de la benzoquinona actúa como dienófilo. La cicloadición forma dos enlaces  $\sigma$  carbono-carbono, mientras que los dos carbonos internos del dieno original conservan un doble enlace. El otro doble enlace de la benzoquinona queda disponible para la segunda cicloadición.

El balance de átomos es



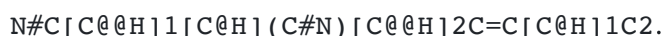
Por tanto, **A** es el monoadducto especificado en las Respuestas.

Para dibujarlo, conserve el anillo de quinona de seis miembros con ambos grupos carbonilo. Convierta uno de sus dobles enlaces en el enlace sencillo compartido de una unidad de norborneno fusionada; deje sin cambios el doble enlace opuesto de la quinona. No añada cuñas ni trazos estereoquímicos.

## 6.2 — Retención de la configuración del alqueno

El dienófilo ilustrado es el **maleonitrilo**, o **(Z)-but-2-enodinitrilo**, N#C/C=C\C#N. Sus dos grupos ciano están en disposición cis.

El producto **C** ilustrado es el **cis-endo-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarbonitrilo**:



Una reacción de Diels–Alder es suprafacial en ambos sistemas  $\pi$  que reaccionan. En consecuencia, los sustituyentes que están en disposición cis en el dienófilo permanecen en disposición cis en el producto, y los sustituyentes trans permanecen trans.

El reactivo alternativo es el **fumaronitrilo**, o **(E)-but-2-enodinitrilo**, N#C/C=C/C#N. Por tanto, da un producto de norborneno con **grupos ciano en disposición trans**:



Un grupo ciano es endo y el otro exo. Los dos productos posibles son imágenes especulares, **D1 y D2**, cuyos SMILES estereoquímicos se indican arriba. Con reactivos y condiciones aquirales, se forman en cantidades iguales.

Para los dibujos solicitados, utilice el mismo esqueleto de norborneno que en C:

- En un dibujo, sitúe el grupo ciano superior en una cuña sólida y el inferior en una cuña rayada.
- En el otro, invierta esas dos orientaciones de los grupos ciano.
- En cada carbono sustituido, el hidrógeno apunta en dirección opuesta a su grupo ciano.

La retención cis/trans es **estereoespecificidad**. La selección del producto cis concreto C frente a la otra disposición cis constituye la **selectividad endo** adicional ilustrada por el problema.

---

## 6.3 — Selección del isómero 2

Una segunda molécula de ciclopentadieno se adiciona al doble enlace restante derivado de la quinona:



La reacción global es



Al aplicar a ambas adiciones la relación endo ilustrada por C, quedan los **isómeros 1 y 2** como posibilidades endo,endo.

| Candidato | Relación entre los dos puentes metileno | Consecuencia               |
|-----------|-----------------------------------------|----------------------------|
| 1         | Misma cara, syn                         | Mayor impedimento estérico |
| 2         | Caras opuestas, anti                    | Menor impedimento estérico |

La segunda molécula de ciclopentadieno se aproxima por la cara menos impedida del monoadducto. Por tanto,

$$\boxed{\text{B} = \text{isómero 2}}.$$

En la proyección proporcionada del isómero 2, el puente izquierdo y los dos hidrógenos de fusión de la izquierda se representan con cuñas sólidas; el puente derecho y los dos hidrógenos de fusión de la derecha, con cuñas discontinuas. Esta es la configuración codificada en el SMILES de B indicado arriba.

## 6.4 — Conclusiones respaldadas por los experimentos de equilibración

La expresión impresa **E + F** denota una mezcla de estereoisómeros, no una reacción que produzca una molécula de cada uno a partir de una molécula de B. Las interconversiones ajustadas son, por separado,



Las cuatro especies tienen la fórmula  $C_{16}H_{16}O_2$ . E, F y G son estereoisómeros del mismo esqueleto del bisaducto; su SMILES sin especificación estereoquímica es O=C1C2C3C=CC(C3)C2C(=O)C2C3C=CC(C3)C12.

No es necesario asignar sus configuraciones individuales para interpretar los experimentos.

**Interpretación cinética y termodinámica.** La adición original selecciona B endo,endo. Este es el ejemplo de selectividad endo cinética que se pretende ilustrar. El calentamiento prolongado permite alcanzar el equilibrio, en el que F es el producto predominante. La interconversión térmica puede ocurrir mediante una ruptura retro-Diels–Alder y una nueva adición.

La base proporciona otra vía para alcanzar el equilibrio estereoquímico mediante la eliminación y restitución de hidrógenos adyacentes a los grupos carbonilo. Un catalizador modifica la velocidad con la que se alcanza el equilibrio, no la constante de equilibrio de una reacción determinada a una temperatura fija.

**Relaciones de equilibrio.** Con la interpretación habitual de los porcentajes para una mezcla ideal,

$$K_{B \rightarrow E} = \frac{20}{10} = 2, \quad K_{B \rightarrow F} = \frac{70}{10} = 7 \quad \text{a } 120^\circ\text{C},$$

mientras que

$$K_{B \rightarrow G} = \frac{40}{60} = \frac{2}{3} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}.$$

Para completar la explicación, las diferencias correspondientes de energía de Gibbs estándar se obtienen de

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

Utilizando la constante de los gases estándar  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ :

| Conversión | Temperatura | $K$ | $\Delta G^\circ$            |
|------------|-------------|-----|-----------------------------|
| B → E      | 393.15 K    | 2   | $-2.27 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| B → F      | 393.15 K    | 7   | $-6.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| E → F      | 393.15 K    | 3.5 | $-4.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| B → G      | 298.15 K    | 2/3 | $+1.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ |

Por tanto, según esa interpretación,

$$G_F^\circ < G_E^\circ < G_B^\circ \quad \text{a } 120^\circ\text{C},$$

y

$$G_B^\circ < G_G^\circ \quad \text{a } 25^\circ\text{C}.$$

**El punto de fusión no es un criterio suficiente de estabilidad.** G tiene el punto de fusión más alto de los indicados y, sin embargo, el equilibrio B/G favorece a B. Los puntos de fusión se refieren al equilibrio sólido-líquido y no permiten, por sí solos, ordenar los isómeros en la mezcla de reacción.

Los dos experimentos tienen lugar a temperaturas diferentes e implican conjuntos distintos de especies en equilibrio. **No** establecen un único orden de B, E, F y G a una misma temperatura, ni determinan energías de activación, entalpías o entropías de reacción.

## 6.5 — Identificación de I, K y L

Los materiales de partida son:

| Sustancia           | Nombre                                        | SMILES                             |
|---------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| Cetona cíclica      | Ciclohexanona                                 | <chem>O=C1CCCCC1</chem>            |
| Alqueno activado    | 2-(metoximetilideno)propanodioato de dimetilo | <chem>COC=C(C(=O)OC)C(=O)OC</chem> |
| Dienófilo posterior | 1,1-Dimetoxieteno                             | <chem>C=C(OC)OC</chem>             |

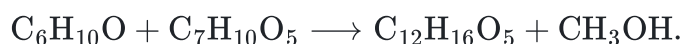
**Formación de I.** Una base fuerte genera el enolato de la ciclohexanona; su forma resonante con carga negativa en el oxígeno es [O-]C1=CCCCC1.

El carbono del enolato ataca al carbono que porta el grupo metoxi del alqueno activado. La eliminación de **metóxido**, C[O-], restablece el doble enlace activado. La cetona resultante tiene la cadena lateral



unida a un carbono  $\alpha$  de la ciclohexanona. Se trata de **I**, 2-[(2-oxociclohexil)metilideno]propanodioato de dimetilo.

El balance de átomos de las especies orgánicas neutras, que expresa la pérdida formal de **metanol**, CO, es



Para el dibujo, parta de la ciclohexanona y una la cadena lateral anterior a cualquiera de los carbonos  $\alpha$  equivalentes. El SMILES de las Respuestas deja sin especificar la configuración de este centro enolizable.

**Formación de K.** Una desprotonación adicional en ese carbono  $\alpha$  da un enolato conjugado. Una representación del **enolato derivado de I** con carga negativa en el oxígeno es COC(=O)C(=CC1=C([O-])CCCC1)C(=O)OC.

Su oxígeno ataca intramolecularmente a uno de los carbonilos de los ésteres metílicos. La eliminación de metóxido cierra un anillo de lactona de seis miembros y da la  **$\alpha$ -pirona fusionada K**:



Uno de los ésteres metílicos se ha convertido en la lactona; el otro permanece como éster metílico. En consecuencia, **K tiene exactamente un grupo metilo**, como se requiere.

Para realizar un dibujo preciso, numere con 1 el oxígeno de la  $\alpha$ -pirona, con 2 su carbono carbonílico y con 3–6 los carbonos restantes del anillo. K tiene:

- un éster metílico en C3;
- dobles enlaces C3=C4 y C5=C6;
- la cadena de cuatro grupos metileno del anillo original de ciclohexanona que une C5 y C6.

**Formación de L.** El dieno conjugado de K es C3=C4–C5=C6. Experimenta una cicloadición con 1,1-dimetoxieteno:



El producto aromático final fija la regioquímica requerida. Para obtener sustituyentes metoxi y éster adyacentes:

- forme un enlace entre **C3 de K** y el carbono del dienófilo que porta **ambos grupos metoxi**;
- forme un enlace entre **C6 de K** y el **carbono metilénico** del dienófilo;
- deje el doble enlace residual en **C4=C5**;
- conserve el puente de lactona C3–C2(=O)–O1–C6.

Así se obtiene **L**, con la conectividad y la estereoquímica relativa codificadas por los dos SMILES enantioméricos de las Respuestas. La adición a cualquiera de las dos caras de K produce el par racémico.

**Conversión de L en el producto aromático.** El calentamiento expulsa **dióxido de carbono**, O=C=O, del puente de lactona. La pérdida de metanol de la porción que contiene los dos grupos metoxi completa entonces la aromatización:



El producto es **3-metoxi-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2-carboxilato de metilo**,  
COC(=O)c1cc2c(cc1OC)CCCC2.

Un grupo metoxi del dienófilo permanece unido al anillo aromático, adyacente al éster metílico. El balance completo de las especies orgánicas neutras es



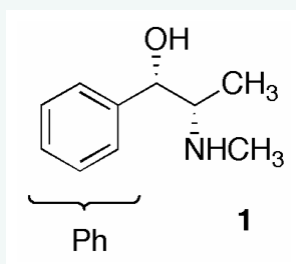
La solución se comprobó con la solución oficial.

## Problema 7: Estereoquímica en los fármacos

Las reglas de Cahn-Ingold-Prelog se utilizan para especificar la estereoquímica de las moléculas.

**7.1** Ordene los grupos de la hoja de respuestas según su prioridad en el sistema de Cahn-Ingold-Prelog (CIP).

La pseudoefedrina (**1**) es un componente de muchos medicamentos comunes contra el resfriado, por ejemplo, de los aerosoles nasales.



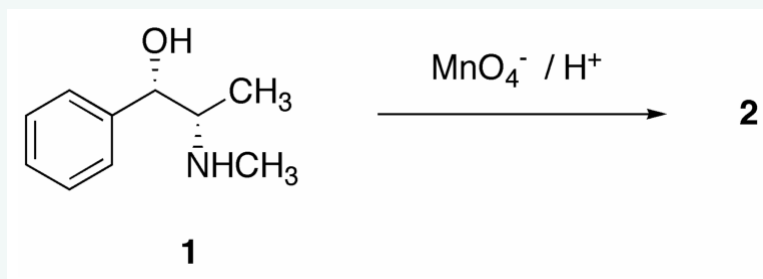
**7.2** Marque los estereocentros de **1** con un asterisco \* en la hoja de respuestas.

Ordene los sustituyentes de cada estereocentro de **1** según su prioridad y determine su configuración absoluta (*R* o *S*).

**7.3** Dibuje una representación de Newman o de caballete de **1**.

Dibuje una representación de Fischer de **1**.

El tratamiento de **1** con disoluciones ácidas de permanganato en condiciones suaves produce el estimulante metcatinona **2**:



**7.4** Dibuje la estructura estereoquímicamente correcta del compuesto **2** y una ecuación redox ajustada de la reacción. Indique en la ecuación el número de oxidación correspondiente de todos los átomos cuyos números de oxidación formales cambian.

El tratamiento de **2** con  $\text{LiAlH}_4$  da lugar exclusivamente al compuesto **3**, que difiere de **1** en su punto de fusión.



**7.5**

- Dibuje la estructura estereoquímicamente correcta de **3**.
- Determine si son verdaderas o falsas las afirmaciones de la hoja de respuestas relativas a los isómeros.
- Dibuje un modelo estructural que permita explicar la formación exclusiva de **3** a partir de **2**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

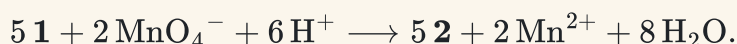
En todo el texto,  $C_1$  es el carbono unido directamente al fenilo y que porta el grupo alcohol o carbonilo;  $C_2$  es el carbono adyacente que porta el grupo metilamino.

- 7.1:** Falta la lista de grupos de la hoja de respuestas, por lo que no se puede recuperar su orden exacto. Para los tipos de sustituyentes visibles en este problema, el orden decreciente de prioridad CIP es  
 $-\text{OH} > -\text{NHCH}_3 > -\text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > -\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > -\text{Ph} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ .
- 7.2:** Marque  $C_1$  y  $C_2$ . Ambos son *S*.
- En  $C_1$ :  $\text{OH} > \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{H}$ .
- En  $C_2$ :  $\text{NHCH}_3 > \text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$ .

El compuesto **1** es **(1S,2S)-pseudoefedrina**, o **(1S,2S)-2-(metilamino)-1-fenilpropan-1-ol**, CN[C@@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1.

- **7.3:** Una proyección de Newman alternada válida, mirando desde  $C_1$  hacia  $C_2$ , tiene los grupos delanteros fenilo a las 12, hidroxilo a las 4 e hidrógeno a las 8; los grupos traseros son metilamino a las 2, metilo a las 6 e hidrógeno a las 10. Para una proyección de Fischer con fenilo arriba y metilo abajo, coloque el hidroxilo a la derecha en  $C_1$  y el metilamino a la izquierda en  $C_2$ .

- **7.4:** El compuesto **2** es **(2S)-metcatinona**, o **(2S)-2-(metilamino)-1-fenilpropan-1-ona**, CN[C@@H](C)C(=O)c1ccccc1. La ecuación redox ajustada es



Los números de oxidación que cambian son  $C_1 : 0 \rightarrow +\text{II}$  y, para el manganeso,  $+\text{VII} \rightarrow +\text{II}$ .

- **7.5(a):** El compuesto **3** es **(1R,2S)-efedrina**, o **(1R,2S)-2-(metilamino)-1-fenilpropan-1-ol**, CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1. En el dibujo original, invierta únicamente el estereocentro que porta el hidroxilo.
- **7.5(b):** **1** y **3** son **diastereómeros**, concretamente **epímeros en  $C_1$** . La conectividad del alcohol admite cuatro estereoisómeros configuracionales, que constituyen dos pares de enantiómeros; ninguno es meso.
- **7.5(c):** Un quelato de oxígeno y nitrógeno con aluminio restringe la conformación de la cetona. El hidruro se aproxima al carbonilo por la cara opuesta al grupo metilo de  $C_2$ , la **cara Si** en el modelo descrito más adelante, dando  $C_1 = R$  y conservando  $C_2 = S$ .

## Solución

### 7.1 — Prioridades CIP

La comparación CIP se realiza del siguiente modo:

1. Compare los números atómicos de los átomos unidos directamente al estereocentro. Un número atómico mayor confiere una prioridad mayor.
2. Para los isótopos de un mismo elemento, un número másico mayor confiere una prioridad mayor.
3. Si los átomos unidos directamente son iguales, compare los átomos unidos a ellos hacia el exterior, ordenados por número atómico decreciente, hasta encontrar la primera diferencia.
4. A efectos de la comparación, trate los enlaces múltiples utilizando átomos duplicados.

La ausencia de la lista de la hoja de respuestas impide dar una respuesta específica para sus grupos desconocidos. Sin embargo, se pueden ordenar todos los tipos de sustituyentes necesarios para las estructuras proporcionadas:

| Prioridad decreciente | Grupo                | SMILES del fragmento | Primera comparación pertinente |
|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|
| 1                     | Hidroxilo            | [ * ]O               | Oxígeno unido directamente     |
| 2                     | Metilamino           | [ * ]NC              | Nitrógeno unido directamente   |
| 3                     | Hidroxi(fenil)metilo | [ * ]C(O)c1ccccc1    | Carbono seguido de (O, C, H)   |

| Prioridad decreciente | Grupo               | SMILES del fragmento | Primera comparación pertinente |
|-----------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------|
| 4                     | 1-(Metilamino)etilo | [ * ]C (NC)C         | Carbono seguido de (N, C, H)   |
| 5                     | Fenilo              | [ * ]c1ccccc1        | Carbono seguido de (C, C, C)   |
| 6                     | Metilo              | [ * ]C               | Carbono seguido de (H, H, H)   |
| 7                     | Hidrógeno           | [ * ][H]             | Hidrógeno unido directamente   |

Aquí, [ \* ] indica el punto de unión en el SMILES de un fragmento. La comparación del fenilo incluye el carbono duplicado que resulta de sus enlaces aromáticos.

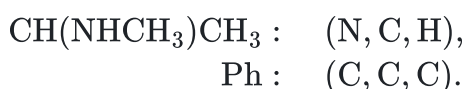
## 7.2 — Estereocentros y configuraciones absolutas

La cadena lateral es

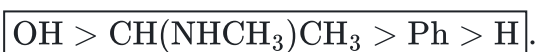


Ambos carbonos metínicos tienen cuatro sustituyentes diferentes, por lo que se debe colocar un asterisco en cada uno. El nitrógeno de la amina secundaria experimenta una inversión piramidal rápida y no se cuenta como un estereocentro adicional configuracionalmente estable.

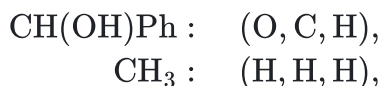
En  $C_1$ , el oxígeno tiene la prioridad más alta y el hidrógeno la más baja. Los dos sustituyentes carbonados se distinguen por



Como el nitrógeno tiene mayor prioridad que el carbono,



En  $C_2$ , el nitrógeno tiene la prioridad más alta. Los grupos carbonados restantes dan



y, por tanto,



En el dibujo proporcionado, tanto el enlace del hidroxilo como el del metilamino son cuñas discontinuas que se alejan del observador. Por tanto, el hidrógeno omitido apunta hacia el observador en cada centro.

En cada centro, la secuencia visible  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  sigue el sentido horario. Como el sustituyente de prioridad 4 apunta hacia el observador, se invierte ese resultado: ambos centros son  $S$ .

Así, **1** es  $\boxed{(1S, 2S)}$ .

## 7.3 — Representaciones de Newman y Fischer

Para la **proyección de Newman**, mire a lo largo del enlace  $C_1 - C_2$  desde el carbono que porta el grupo alcohol hacia el carbono que porta el grupo amino. Dibuje  $C_1$  como el punto central y  $C_2$  como el círculo trasero.

| Carbono          | Sustituyente | Posición en la esfera del reloj |
|------------------|--------------|---------------------------------|
| Delantero, $C_1$ | Fenilo       | 12                              |

| Carbono          | Sustituyente | Posición en la esfera del reloj |
|------------------|--------------|---------------------------------|
| Delantero, $C_1$ | Hidroxilo    | 4                               |
| Delantero, $C_1$ | Hidrógeno    | 8                               |
| Trasero, $C_2$   | Metilamino   | 2                               |
| Trasero, $C_2$   | Metilo       | 6                               |
| Trasero, $C_2$   | Hidrógeno    | 10                              |

Este es un conformero alternado con el fenilo y el metilo en disposición anti. Sus dos configuraciones son  $S$ ,  $S$ . Las posiciones en la esfera del reloj especifican la conformación, que el SMILES estereoquímico ordinario no codifica.

Para la **proyección de Fischer**, dibuje la cadena vertical en el orden



con el fenilo arriba y el metilo abajo. Coloque los sustituyentes horizontales del siguiente modo:

| Centro | Izquierda         | Derecha |
|--------|-------------------|---------|
| $C_1$  | H                 | OH      |
| $C_2$  | NHCH <sub>3</sub> | H       |

Los enlaces horizontales apuntan hacia el observador; los enlaces verticales se alejan de él. Esto da la configuración  $S$ ,  $S$  requerida.

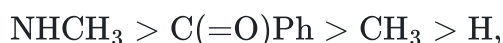
#### 7.4 — Producto de oxidación y ajuste redox

La oxidación convierte el alcohol secundario en una cetona:



El carbono carbonílico tiene geometría trigonal plana, por lo que  $C_1$  deja de ser un estereocentro. No se rompe ningún enlace en  $C_2$ , y su configuración espacial se conserva.

Sus prioridades CIP también conservan su orden:



porque el sustituyente carbonílico presenta (O, O, C), mientras que el metilo presenta (H, H, H). Por tanto, **2** es la cetona  $2S$ .

Para dibujar **2**, sustituya el carbono que porta el grupo alcohol en el esqueleto original por un grupo carbonilo. Mantenga el enlace del metilamino en  $C_2$  como una cuña discontinua que se aleja del observador, con su hidrógeno hacia el observador.

En cuanto a los números de oxidación que cambian:

- En el carbono del grupo alcohol, un enlace C—O contribuye con +1, un enlace C—H contribuye con −1, y los enlaces carbono-carbono contribuyen con cero. Por tanto,  $C_1$  tiene inicialmente un número de oxidación de 0.
- En la cetona, el enlace C=O contribuye con +2, por lo que  $C_1$  pasa a +II.
- El manganeso pasa de +VII en el permanganato a +II.

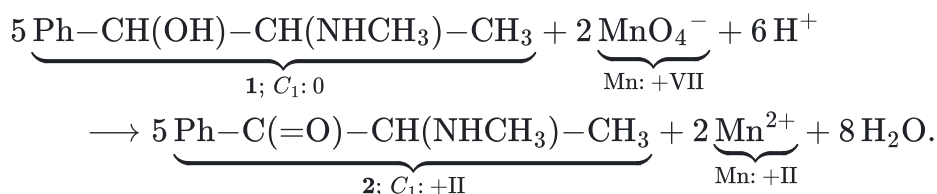
Las semirreacciones son



y



Al multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2 se obtiene la ecuación ajustada, con todos los números de oxidación que cambian identificados:



Cinco moléculas de alcohol pierden diez electrones, y dos iones permanganato ganan diez electrones. Ambos miembros tienen una carga neta de +4.

Las especies inorgánicas son **permanganato**,  $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ ; **ion hidrógeno**,  $[\text{H}^+]$ ; **ion manganeso(II)**,  $[\text{Mn}^{+2}]$ ; y **agua**,  $\text{O}$ .

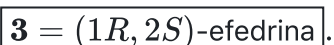
La ecuación utiliza las estructuras orgánicas neutras mostradas en el problema. En el medio ácido, sus aminas están protonadas: **(1S,2S)-pseudoefedrina protonada**,  $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{c1ccccc1}$ , y **(2S)-metcatinona protonada**,  $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$ . El uso de estas formas en ambos miembros no modifica los coeficientes redox.

### 7.5(a) — Identificación del compuesto 3

La reducción restablece el grupo alcohol y crea un nuevo estereocentro en  $C_1$ . El centro  $C_2 = S$  existente permanece inalterado. Por tanto, las dos configuraciones posibles del alcohol son



La primera es la del compuesto de partida **1**. Como el problema especifica un compuesto diferente con un punto de fusión distinto, el producto es



Para el dibujo solicitado, conserve el esqueleto carbonado original y el enlace del metilamino en cuña discontinua. Cambie el enlace del hidroxilo de una cuña discontinua a una cuña sólida hacia el observador; su hidrógeno apunta ahora en sentido opuesto.

De forma equivalente, en una proyección de Fischer con fenilo arriba y metilo abajo:

| Centro | Izquierda         | Derecha |
|--------|-------------------|---------|
| $C_1$  | OH                | H       |
| $C_2$  | NHCH <sub>3</sub> | H       |

### 7.5(b) — Relaciones de isomería

Los compuestos **1** y **3** tienen la misma conectividad y difieren exactamente en uno de sus dos estereocentros. Por tanto, son **diastereómeros**, concretamente **epímeros en  $C_1$** .

El conjunto completo de estereoisómeros configuracionales es:

| Configuración | Nombre                           | SMILES                                    |
|---------------|----------------------------------|-------------------------------------------|
| (1S, 2S)      | (1S,2S)-Pseudoefedrina, <b>1</b> | <chem>CN[C@@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem> |
| (1R, 2R)      | (1R,2R)-Pseudoefedrina           | <chem>CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>   |

| Configuración              | Nombre                                        | SMILES                                   |
|----------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|
| (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> ) | (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> )-Efedrina, <b>3</b> | <chem>CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem> |
| (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i> ) | (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i> )-Efedrina           | <chem>CN[C@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem> |

Los pares de enantiómeros son



No existe simetría interna que permita una forma meso, por lo que los cuatro son quirales. Los enantiómeros puros tienen el mismo punto de fusión en las mismas condiciones aquirales; los diastereómeros pueden tener puntos de fusión diferentes. El signo de la rotación óptica no se puede deducir simplemente de un descriptor *R* o *S*.

El compuesto **2** tiene un estereocentro y, por tanto, dos enantiómeros. Su imagen especular es **(2*R*)-metcatinona**, CN[C@H](C)C(=O)c1ccccc1. No es un isómero de ninguno de los dos alcoholes: su fórmula es  $C_{10}H_{13}NO$ , mientras que **1** y **3** tienen la fórmula  $C_{10}H_{15}NO$ .

### 7.5(c) — Modelo estructural de la reducción estereoselectiva

El reactivo es **hidruro de litio y aluminio**,  $[Li^+] \cdot [AlH_4^-]$ . Un modelo adecuado es la **reducción controlada por quelación**: el oxígeno carbonílico y el nitrógeno del grupo amino se unen a un mismo centro de aluminio, formando un anillo de cinco miembros que contiene aluminio, oxígeno,  $C_1$ ,  $C_2$  y nitrógeno.

Describa el dibujo del modelo del siguiente modo:

1. Dibuje el quelato de cinco miembros aproximadamente en el plano de la página, con el aluminio arriba, el oxígeno arriba a la izquierda, el nitrógeno arriba a la derecha,  $C_1$  abajo a la izquierda y  $C_2$  abajo a la derecha. Conserve el doble enlace carbonílico entre  $C_1$  y el oxígeno.
2. Dibuje el fenilo hacia fuera desde  $C_1$ , hacia abajo a la izquierda en el plano.
3. En  $C_2$ , dibuje el metilo en una cuña sólida hacia el observador y el hidrógeno en una cuña discontinua en sentido opuesto. Esta disposición da  $C_2 = S$ .
4. Dibuje el ataque del hidruro a  $C_1$  desde detrás de la página, por el lado opuesto al grupo metilo que sobresale.

Vistas desde delante, las prioridades de los sustituyentes del carbonilo son: primero el oxígeno, segundo  $C_2$  y tercero el fenilo. Su orden horario identifica la cara delantera como la **cara Re**. En consecuencia, la trasera es la **cara Si**, que presenta un menor impedimento estérico debido al grupo metilo de  $C_2$ .

La transferencia de **hidruro**,  $[H^-]$ , a esta cara Si desplaza el par de electrones  $\pi$  del carbonilo hacia el oxígeno. La protonación durante el tratamiento posterior de la reacción da el alcohol. El hidrógeno recién introducido se aleja del observador en este dibujo, y las prioridades restantes siguen el sentido horario, por lo que el nuevo centro es  $C_1 = R$ .

Por tanto, el producto es **(1*R*, 2*S*)-3**. Este modelo especifica la geometría del quelato, la dirección del ataque y los movimientos de los electrones; los SMILES ordinarios codifican la configuración del producto, pero no codifican esos detalles mecanísticos.

---

La solución se comprobó con la solución oficial.

## Problema 8: Coloides

La combinación de un componente inorgánico y uno orgánico a escala nanométrica da lugar a materiales con excelentes propiedades. Por ello, la síntesis de nanopartículas híbridas resulta de interés.

( $T = 298.15 \text{ K}$  en todo el problema)

La disolución **A** es una disolución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  con una concentración de  $1.780 \text{ g dm}^{-3}$ .

La disolución **B** es una disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con una concentración de  $1.700 \text{ g dm}^{-3}$ .

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37 \quad pK_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

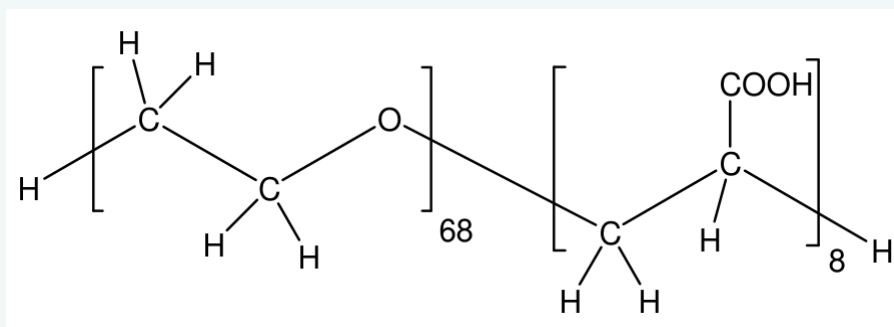
**8.1** Calcule el  $pH$  de la disolución **B** utilizando aproximaciones razonables.

Se mezclan  $100 \text{ cm}^3$  de la disolución **A** y  $100 \text{ cm}^3$  de la disolución **B** para formar la disolución **C**. Se ajusta la disolución **C** a  $pH$  10. Se forma un precipitado.

$$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \times 10^{-6} \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \times 10^{-9}$$

**8.2** Demuestre mediante cálculos, para cada uno de los compuestos  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaCO}_3$ , si puede encontrarse o no en el precipitado.

En un experimento similar,  $100 \text{ cm}^3$  de la disolución **A** contienen además  $2 \text{ g}$  de un copolímero constituido por dos bloques solubles en agua: un bloque de poli(óxido de etileno) y un bloque de poli(ácido acrílico):



El polímero no experimenta ninguna reacción química (excepto la protólisis del ácido) y, sin embargo, tiene un efecto considerable: tras mezclar las dos disoluciones (**A+B**), no se observa ningún precipitado. Se forman pequeñas partículas de carbonato de calcio con las cadenas poliméricas unidas a su superficie. Los polímeros unidos impiden que continúe el crecimiento cristalino y las partículas híbridas permanecen en la disolución.

**8.3** Rodee con un círculo el bloque del polímero (en la hoja de respuestas) que se une a la superficie del cristal de carbonato de calcio en crecimiento.

Para caracterizar las partículas híbridas, se separan de la disolución de preparación y se transfieren a  $50 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  ( $c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ mol dm}^{-3}$ ). La disolución se diluye añadiendo  $200 \text{ cm}^3$  de agua. Suponga que la nueva disolución contiene únicamente las partículas híbridas y ningún ion calcio o carbonato adicional. Todos los grupos ácidos participan en el equilibrio ácido-base.

- En la nueva disolución se mide un  $pH$  de 12.30.

- Mediante microscopía electrónica solo pueden verse las partículas inorgánicas (no el polímero): se observan partículas esféricas de 100 nm de diámetro.
- Se determina que la masa molar de las partículas híbridas (las partes inorgánica y orgánica conjuntamente) es  $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$ .
- Se determina que la carga de las partículas es  $Z = -800$  (número de cargas elementales).

$$(pK_a(\text{COOH}, \text{copolímero}) = 4.88)$$

**8.4** ¿Qué cantidad del polímero inicial (2 g) sigue presente en las partículas híbridas?

**8.5** Calcule qué modificación del carbonato de calcio se ha formado.

| Modificación | densidad                 |
|--------------|--------------------------|
| Calcita      | $2.71 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Vaterita     | $2.54 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Aragonito    | $2.95 \text{ g cm}^{-3}$ |

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

## Respuestas

- **8.1:**  $pH \approx 11.24$ . La aproximación habitual de hidrólisis pequeña da 11.27.
- **8.2:** El carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ ,  $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$ , **precipita**. El hidróxido de calcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ , **no precipita**.
- **8.3:** Rodee con un círculo el **bloque de poli(ácido acrílico) de la derecha**, que contiene ocho unidades repetitivas. El SMILES de su unidad repetitiva en forma ácida es  $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$ ; el de su forma desprotonada es  $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])[*]$ .
- **8.4:** El cálculo formal ácido-base da  $m_{\text{polymer}} \approx 2.0 \text{ g}$ , esencialmente el **100%** del polímero inicial.
- **8.5:** Los datos de las partículas individuales dan  $\rho \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}$ , lo que permite identificar la **vaterita**, un polimorfo del carbonato de calcio.

**Los resultados de 8.4 y 8.5 no pueden satisfacer simultáneamente el balance global de materia con todos los datos proporcionados.** La valoración en 8.4 da  $4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de cargas de carboxilato, es decir,  $5.640 \times 10^{-6} \text{ mol}$  de partículas con 800 cargas cada una; con la masa molar indicada, esto correspondería a  $4.52 \times 10^3 \text{ g}$  de híbrido, mientras que el calcio y el polímero iniciales solo permiten obtener unos 2.16 g.

## Solución

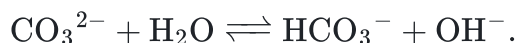
Se utilizan  $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$  a 298.15 K,  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  y las masas molares atómicas estándar. Las actividades se aproximan mediante las concentraciones y se desprecian los cambios de volumen distintos de los debidos a la mezcla y la dilución indicadas.

### 8.1 — pH de la disolución B

La concentración analítica de carbonato de sodio,  $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$ , es

$$C_B = \frac{1.700 \text{ g dm}^{-3}}{105.99 \text{ g mol}^{-1}} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

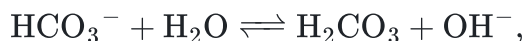
El carbonato,  $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ , reacciona con el agua,  $\text{O}$ , para dar hidrogenocarbonato,  $\text{OC}(=\text{O})[\text{O}-]$ , e hidróxido,  $[\text{OH}-]$ :



La constante de basicidad correspondiente es

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}} = 2.138 \times 10^{-4}.$$

La hidrólisis posterior a ácido carbónico,  $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$ ,



tiene  $K'_b = K_w/K_{a1} = 2.34 \times 10^{-8}$  y es despreciable en este caso. La autoionización del agua también contribuye de forma despreciable a la concentración de hidróxido.

Sea  $x = [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$ . Entonces

$$K_b = \frac{x^2}{C_B - x},$$

por lo que

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2} = 1.748 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$pOH = 2.7575, \quad \boxed{pH = 11.2425 \approx 11.24}.$$

Si también se desprecia la disminución de la concentración de carbonato,

$$x \approx \sqrt{K_b C_B}, \quad pH \approx \frac{pK_w + pK_{a2} + \log C_B}{2} = 11.27.$$

El cálculo mediante la ecuación de segundo grado evita esta última aproximación: aproximadamente el 10.9% del carbonato experimenta hidrólisis.

## 8.2 – Composición del precipitado

Para el cloruro de calcio,  $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ ,

$$c_A = \frac{1.780}{110.98} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

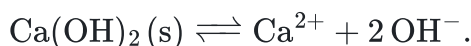
La mezcla de volúmenes iguales reduce a la mitad ambas concentraciones analíticas:

$$C_{\text{Ca}} = 8.019 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{carbonate}} = 8.020 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

A  $pH = 10$ ,

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Para el hidróxido de calcio, el equilibrio de disolución es



La concentración de iones calcio(II),  $[\text{Ca}^{+2}]$ , no puede superar  $C_{\text{Ca}}$ . Por tanto, el mayor producto iónico posible es

$$Q_{\text{Ca(OH)}_2} \leq (8.019 \times 10^{-3})(10^{-4})^2 = 8.019 \times 10^{-11}.$$

Puesto que

$$8.019 \times 10^{-11} \ll 6.46 \times 10^{-6},$$

$\text{Ca(OH)}_2$  no puede precipitar.

Para el carbonato de calcio, debe tenerse en cuenta la protonación del carbonato. A  $pH = 10$ ,

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{pK_{a2}-pH} = 10^{0.33} = 2.138.$$

Además,

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{6.37-10} = 2.34 \times 10^{-4},$$

por lo que la contribución del ácido carbónico es despreciable. Por tanto, antes de la precipitación,

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx \frac{8.020 \times 10^{-3}}{1 + 2.138} = 2.56 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

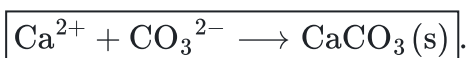
El producto iónico inicial es

$$Q_{\text{CaCO}_3} = (8.019 \times 10^{-3})(2.56 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-5}.$$

Puesto que

$$2.05 \times 10^{-5} \gg 3.31 \times 10^{-9},$$

el carbonato de calcio precipita:



Su precipitación disminuye aún más la concentración de calcio, reforzando la exclusión del hidróxido de calcio.

### 8.3 — Bloque del polímero unido al cristal

Rodee con un círculo **todo el bloque entre corchetes de la derecha con subíndice 8**, que contiene los grupos laterales  $\text{COOH}$ .

Este es el bloque de poli(ácido acrílico):

- Unidad repetitiva en forma ácida:  $[*]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$ .
- Unidad repetitiva de poliacrilato desprotonado:  $[*]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])[*]$ .

Los grupos carboxilato con carga negativa se adsorben en los sitios de calcio de la superficie del cristal en crecimiento. El bloque hidratado de poli(óxido de etileno), cuyo SMILES de la unidad repetitiva es  $[*]\text{CCO}[*]$ , se extiende hacia el agua circundante y proporciona estabilización estérica.

Aquí,  $[*]$  indica la continuación de la cadena polimérica; el número de unidades repetitivas es ocho para el bloque de ácido acrílico y 68 para el bloque de óxido de etileno. El dibujo no especifica ninguna tacticidad. Estos SMILES de fragmentos no describen la disposición espacial de las cadenas adsorbidas.

## 8.4 — Cantidad de polímero retenido

El balance de valoración previsto atribuye el consumo del hidróxido añadido a los grupos ácidos del polímero:



donde  $R$  representa la cadena principal del polímero.

Al pH medido,

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = 10^{12.30-4.88} = 2.63 \times 10^7.$$

En consecuencia, la fracción de grupos ácidos desprotonados es

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{4.88-12.30}} = 0.999999962 \approx 1.$$

El hidróxido de sodio añadido,  $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ , aporta

$$n_{\text{OH}^-,0} = (0.050 \text{ dm}^3)(0.19 \text{ mol dm}^{-3}) = 9.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

El volumen final es

$$V = 0.050 + 0.200 = 0.250 \text{ dm}^3.$$

Puesto que  $p\text{OH} = 14.00 - 12.30 = 1.70$ ,

$$[\text{OH}^-]_{\text{final}} = 10^{-1.70} = 1.995 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

y, por tanto,

$$n_{\text{OH}^-, \text{final}} = (0.250)(1.995 \times 10^{-2}) = 4.988 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Así, la cantidad de grupos carboxilo desprotonados que se deduce de este balance es

$$n_{\text{carboxylate}} = 9.50 \times 10^{-3} - 4.988 \times 10^{-3} = 4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Cada cadena polimérica tiene ocho grupos ácidos, por lo que

$$n_P = \frac{n_{\text{carboxylate}}}{8\alpha} = 5.640 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La cadena representada contiene 68 unidades repetitivas de óxido de etileno, ocho unidades repetitivas de ácido acrílico y dos átomos de hidrógeno terminales. Su masa molar en forma ácida es aproximadamente

$$M_P = 68(44.052) + 8(72.062) + 2(1.008) = 3574 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$m_P = n_P M_P = (5.640 \times 10^{-4})(3574) = 2.016 \text{ g}.$$

Con la precisión de las mediciones proporcionadas,

$$m_P \approx 2.0 \text{ g}, \quad \text{fracción retenida} \approx 100\%.$$

El pequeño exceso calculado respecto a los 2 g iniciales es compatible con el redondeo: la neutralización completa de exactamente 2.000 g daría  $pH \approx 12.303$ .

## 8.5 — Modificación del carbonato de calcio

Para un núcleo de carbonato de calcio neutro y estequiométrico, la carga negativa de la partícula se atribuye a los grupos carboxilo desprotonados del polímero. Cada cadena aporta aproximadamente ocho cargas elementales negativas. Así, el número de cadenas unidas a cada partícula es

$$N_P = \frac{|Z|}{8\alpha} \approx \frac{800}{8} = 100.$$

Teniendo en cuenta la pérdida de los átomos de hidrógeno ácidos, la contribución orgánica por mol de partículas híbridas es

$$M_{\text{organic}} \approx 100(3574 - 8(1.008)) = 3.57 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

La contribución inorgánica es, por tanto,

$$M_{\text{inorganic}} = 8.01 \times 10^8 - 3.57 \times 10^5 = 8.0064 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}.$$

La microscopía electrónica proporciona el diámetro **inorgánico**. Por ello,

$$r = 50 \text{ nm} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ cm},$$

y el volumen inorgánico por partícula es

$$V_{\text{inorganic}} = \frac{4\pi r^3}{3} = 5.236 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

La masa inorgánica por partícula es

$$m_{\text{inorganic}} = \frac{M_{\text{inorganic}}}{N_A} = 1.330 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

Por tanto,

$$\rho = \frac{m_{\text{inorganic}}}{V_{\text{inorganic}}} = \frac{1.330 \times 10^{-15}}{5.236 \times 10^{-16}} \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}.$$

Este valor coincide con la densidad tabulada de la vaterita:

Los datos de las partículas individuales identifican la vaterita.

La vaterita, la calcita y el aragonito tienen la composición iónica representada por  $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ . Este SMILES no distingue sus redes cristalinas.

---

La solución se comprobó con la solución oficial.