

IChO 2008

Problemas teóricos y soluciones · Budapest, Hungría · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2008/

Problema 1: Una disolución ácida con una etiqueta deteriorada

La etiqueta de una botella que contenía una disolución acuosa diluida de un ácido se había deteriorado. Solo se podía leer su concentración. Había un medidor de pH cerca, y una medición rápida mostró que la concentración de iones hidrógeno era igual al valor indicado en la etiqueta.

1.1 Indique las fórmulas de cuatro ácidos que podrían haber estado presentes en la disolución si el pH cambió una unidad tras una dilución de diez veces.

1.2 ¿Sería posible que la disolución diluida contuviera ácido sulfúrico?

Ácido sulfúrico: $pK_{a2} = 1.99$

☐ Sí ☐ No

En caso afirmativo, calcule el pH (o al menos intente estimarlo) y muestre sus cálculos.

1.3 ¿Sería posible que la disolución contuviera ácido acético?

Ácido acético: $pK_a = 4.76$

☐ Sí ☐ No

En caso afirmativo, calcule el pH (o al menos intente estimarlo) y muestre sus cálculos.

1.4 ¿Sería posible que la disolución contuviera EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)? Puede utilizar aproximaciones razonables.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

☐ Sí ☐ No

En caso afirmativo, calcule la concentración.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1** Cuatro ejemplos adecuados son el ácido clorhídrico, HCl , Cl ; el ácido bromhídrico, HBr , Br ; el ácido yodhídrico, HI , I ; y el ácido nítrico, HNO_3 , $O=[N^+]([O^-])O$. El pH **aumenta una unidad**.
- 1.2** **No**, para el ácido sulfúrico diluido.
- 1.3** **Sí**. A $25^\circ C$, $pH \approx 6.25$.

- **1.4** Sí. $c(\text{EDTA}) \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, lo que corresponde a $pH \approx 2.15$.

Solución

Sea C la concentración analítica del ácido y $h = [\text{H}^+]$. La etiqueta y la medición dan

$$h = C.$$

La condición adicional de dilución corresponde al apartado **1.1**. Los apartados **1.2–1.4** examinan la igualdad original.

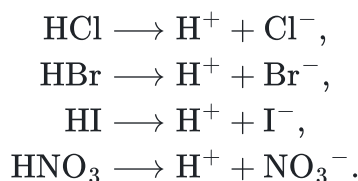
Utilizamos los equilibrios de una disolución diluida ideal y, para los cálculos numéricos que implican al agua, el valor estándar a 25°C ,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Aquí, el ion hidrógeno, H^+ , tiene el SMILES $[\text{H}^+]$; el ion hidróxido, OH^- , $[\text{OH}^-]$; y el agua, H_2O , o. La notación H^+ representa el protón acuoso; estos SMILES no representan su hidratación.

1.1 — Cuatro ácidos adecuados

Un ácido monoprótico fuerte se disocia de forma prácticamente completa. Los cuatro ejemplos de la respuesta experimentan las siguientes disociaciones:



Las bases conjugadas son el cloruro, $[\text{Cl}^-]$; el bromuro, $[\text{Br}^-]$; el yoduro, $[\text{I}^-]$; y el nitrato, $[\text{O}-]$ $[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$.

Siempre que la contribución del agua sea despreciable tanto antes como después de la dilución,

$$[\text{H}^+] \approx C, \quad [\text{H}^+]_{\text{diluida}} \approx \frac{C}{10}.$$

Por consiguiente,

$$\Delta pH = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{diluida}}}{[\text{H}^+]_{\text{inicial}}} \right) = -\log_{10} \frac{1}{10} = \boxed{+1}.$$

Por tanto, los cuatro ácidos satisfacen las observaciones dentro de la aproximación habitual para ácidos fuertes.

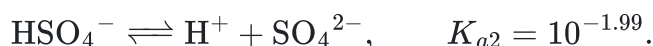
1.2 — Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico, H_2SO_4 , tiene el SMILES $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$. Sus iones son el hidrogenosulfato, HSO_4^- , $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, y el sulfato, SO_4^{2-} , $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

En una disolución diluida, la primera disociación es prácticamente completa:



La segunda disociación también produce iones hidrógeno:



Despreciando el ácido sulfúrico sin disociar, el balance de materia es

$$C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}],$$

mientras que la electroneutralidad exige

$$h = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Al restar se obtiene

$$h - C = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] > 0.$$

En particular, la segunda disociación, de extensión finita, produce sulfato e iones hidrógeno adicionales. Por tanto, $h = C$ no puede cumplirse en este modelo de disolución diluida.

No

1.3 — Ácido acético

El ácido acético, CH_3COOH , tiene el SMILES `CC(=O)O`; el acetato, CH_3COO^- , tiene el SMILES `CC(=O)[O-]`.

Los equilibrios pertinentes son



y



Aquí es esencial tener en cuenta la autoionización del agua. Los balances de materia y de carga son

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

y

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-].$$

Al imponer $C = h$ se obtiene

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h},$$

y, por tanto,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = h - \frac{K_w}{h}.$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de disociación ácida,

$$K_a = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{h(h - K_w/h)}{K_w/h},$$

obtenemos

$$h^3 - K_w h - K_a K_w = 0.$$

Con $K_a = 10^{-4.76}$, la raíz positiva con sentido físico es

$$h = C \approx 5.64 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

de modo que

$$pH \approx 6.25.$$

Se obtiene una estimación útil despreciando $K_w h$ en la ecuación cúbica:

$$h \approx (K_a K_w)^{1/3},$$

lo que da

$$pH \approx \frac{pK_a + pK_w}{3} = \frac{4.76 + 14.00}{3} = 6.253.$$

La raíz numérica también da

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \approx 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 5.46 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

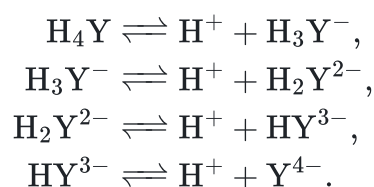
Así, la concentración del ácido sin disociar coincide exactamente con la concentración de hidróxido, lo que permite que la concentración total de iones hidrógeno sea igual a la concentración analítica del ácido.

Sí

1.4 — EDTA

Representamos el ácido etilendiaminotetraacético como H_4Y . Su SMILES estructural neutro convencional es O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O.

Los equilibrios sucesivos son



Los nombres y los SMILES representativos de los iones son:

Ion	Nombre	SMILES representativo
H_3Y^-	Edetato de trihidrógeno	<chem>O=C(O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	Edetato de dihidrógeno	<chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
HY^{3-}	Edetato de hidrógeno	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Y^{4-}	Edetato	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>

El EDTA presenta microestados de protonación zwitteriónicos. Los símbolos de los equilibrios representan la concentración total en cada nivel de protonación; los valores macroscópicos de pK_a dados no especifican una disposición única de los protones.

Inicialmente despreciamos la tercera y la cuarta disociaciones y la autoionización del agua; estas aproximaciones se comprobarán más adelante. El balance de materia se convierte en

$$C = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}],$$

y el balance de carga es

$$h = [\text{H}_3\text{Y}^-] + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}].$$

Puesto que $h = C$, al restar se obtiene

$$[\text{H}_4\text{Y}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}].$$

Las dos primeras constantes de disociación satisfacen

$$K_{a1} = \frac{h[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]}.$$

Multiplicando y utilizando la igualdad anterior,

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} = h^2.$$

Por tanto,

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.70 + 2.60}{2} = 2.15.$$

Como $C = h$,

$$C = 10^{-2.15} \text{ mol dm}^{-3} \approx \boxed{7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Las disociaciones despreciadas son, en efecto, pequeñas:

$$\frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{h} = 10^{-6.30+2.15} \approx 7.1 \times 10^{-5},$$

$$\frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} = \frac{K_{a4}}{h} = 10^{-10.60+2.15} \approx 3.5 \times 10^{-9}.$$

Además,

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} \approx 1.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

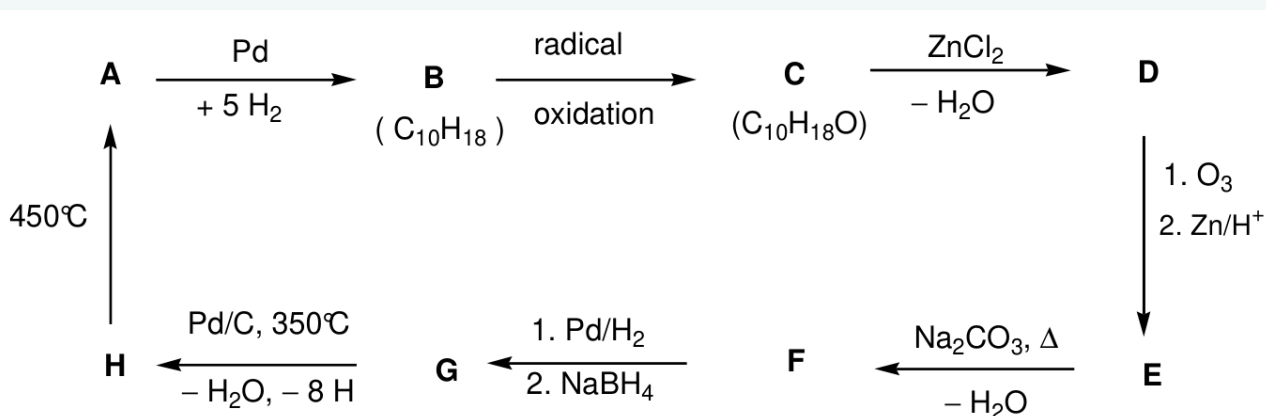
lo cual es despreciable. Por tanto, la aproximación es plenamente adecuada.

Sí

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: De un hidrocarburo aromático a los compuestos A-H

Determine la estructura de los compuestos **A - H** (no se requiere la estereoquímica), basándose en la información proporcionada en el siguiente esquema de reacción:



Pistas:

- **A** es un hidrocarburo aromático muy conocido.

- Una disolución de **C** en hexano reacciona con sodio (se puede observar desprendimiento de gas), pero **C** no reacciona con ácido crómico.
- La espectroscopía de RMN de ^{13}C muestra que **D** y **E** contienen solo dos tipos de grupos CH_2 .
- Cuando se calienta una disolución de **E** con carbonato de sodio, primero se forma un intermedio inestable que, por deshidratación, da **F**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Problema 2 — estructuras A–H:

- **A**: Naftaleno — c1ccc2ccccc2c1
- **B**: Decalina (biciclo[4.4.0]decano) — C1CCC2CCCCC2C1
- **C**: Biciclo[4.4.0]decan-1-ol — OC12CCCCC1CCCC2
- **D**: Biciclo[4.4.0]dec-1(6)-eno — C1CCCC2=C1CCCC2
- **E**: Ciclododecano-1,6-diona — O=C1CCCCC(=O)CCCC1
- **F**: Biciclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-ona — O=C1CCCCC2=C1CCC2
- **G**: Biciclo[5.3.0]decan-2-ol — OC1CCCCC2C1CCC2
- **H**: Azuleno — C1=CC=C2C=CC=C2C=C1

Se omite la estereoquímica, tal como se solicita. El SMILES de **H** proporciona una representación de Kekulé de su estructura aromática.

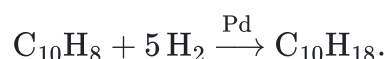
Solución

A y B — hidrocarburo aromático e hidrogenación completa

La adición de cinco equivalentes de hidrógeno da $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, por lo que **A** tiene la fórmula molecular C_{10}H_8 . Su grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 8}{2} = 7.$$

El naftaleno presenta estas siete unidades de insaturación en forma de dos anillos y cinco dobles enlaces. La hidrogenación completa da **B**, decalina, conservando los dos anillos fusionados de seis miembros:



Las pistas de RMN y ozonólisis que se presentan a continuación confirman esta elección del esqueleto carbonado; la fórmula molecular por sí sola no permitiría identificar inequívocamente el naftaleno.

C — oxidación en una cabeza de puente

La reacción con sodio, con desprendimiento de hidrógeno, indica la presencia de un alcohol. La resistencia al ácido crómico lo identifica como un **alcohol terciario**, cuyo carbono portador del grupo hidroxilo no tiene ningún hidrógeno disponible para la oxidación habitual de los alcoholes.

Los únicos átomos de carbono terciarios de la decalina son sus dos cabezas de puente equivalentes. Por consiguiente, **C** es biciclo[4.4.0]decan-1-ol, con el grupo hidroxilo en una cabeza de puente.

Usando [O] para representar un equivalente de átomo de oxígeno aportado por el oxidante radicalario no especificado, la transformación es



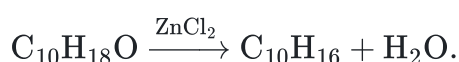
Su reacción con sodio es



El producto orgánico es biciclo[4.4.0]decan-1-olato de sodio, [Na+].[O-]C12CCCCC1CCCC2; el gas es hidrógeno, [H][H].

D — deshidratación y la pista de la simetría

El cloruro de zinc favorece la deshidratación:



La pérdida del grupo hidroxilo de una cabeza de puente y de un hidrógeno de la otra forma un doble enlace **en el enlace compartido por los dos anillos de seis miembros**. Así, **D** es biciclo[4.4.0]dec-1(6)-eno.

Esta ubicación explica la observación de RMN. Sus ocho carbonos metilénicos se distribuyen en exactamente dos conjuntos de carbonos equivalentes:

- Cuatro carbonos metilénicos directamente adyacentes a un carbono del alqueno.
- Los cuatro carbonos metilénicos restantes, situados una posición más lejos.

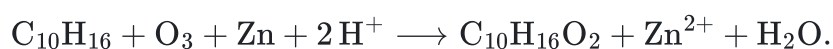
Un doble enlace entre una cabeza de puente y un carbono vecino que no fuera cabeza de puente destruiría esta simetría.

E — ozonólisis reductora

La ozonólisis rompe el doble enlace compartido de **D**. Ninguno de los carbonos del alqueno lleva un hidrógeno, por lo que ambos se convierten en carbonilos cetónicos.

La eliminación del enlace compartido deja el perímetro exterior de diez carbonos como un único anillo. Los grupos carbonilo ocupan las posiciones 1 y 6, lo que identifica a **E** como ciclodecano-1,6-diona.

Incluyendo el tratamiento posterior con zinc en medio ácido, una ecuación global ajustada es



La pista de RMN vuelve a cumplirse: los cuatro grupos metileno adyacentes a los grupos carbonilo son equivalentes, y los otros cuatro forman un segundo conjunto de grupos equivalentes.

F — condensación aldólica intramolecular

Numere el anillo de **E** de modo que sus carbonos carbonílicos sean C1 y C6. En condiciones básicas, la formación del enolato en C2 permite que este carbono ataque al carbono carbonílico C6. Los electrones π del carbonilo se desplazan hacia el oxígeno, y la protonación produce un grupo hidroxilo.

El nuevo enlace C2–C6 crea:

- Un anillo de cinco miembros: C2–C3–C4–C5–C6.

- Un anillo de siete miembros: C2–C1–C10–C9–C8–C7–C6.

El intermedio aldólico inestable es, por tanto, **7-hidroxibiciclo[5.3.0]decan-2-ona**,
O=C1CCCCC2(O)C1CCC2.

La deshidratación elimina el grupo hidroxilo de C6 y un hidrógeno de C2, utilizando la numeración original de **E**. Esto forma C2=C6, conjugado con el grupo carbonilo restante. La enona resultante es **F**,
 biciclo[5.3.0]dec-1(7)-en-2-ona.

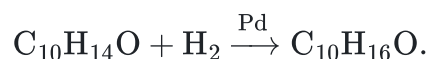
El balance global de la condensación es



Así, el doble enlace de **F** se sitúa en el lado compartido por sus anillos de cinco y siete miembros, y el grupo carbonilo se encuentra en el anillo de siete miembros junto a ese lado.

G — hidrogenación seguida de reducción del carbonilo

La hidrogenación catalizada por paladio reduce el alqueno de **F**:



El intermedio es **biciclo[5.3.0]decan-2-ona**, O=C1CCCCC2C1CCC2.

El borohidruro de sodio reduce después la cetona a un alcohol secundario, dando **G**,
 biciclo[5.3.0]decan-2-ol. Usando [H] para denotar un equivalente reductor formal de átomo de hidrógeno,



El esqueleto carbonado de anillos fusionados de cinco y siete miembros permanece intacto en ambas etapas.

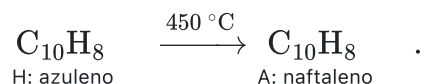
H — aromatización y regreso a A

El calentamiento de **G** sobre paladio soportado en carbono elimina agua y ocho átomos de hidrógeno, equivalentes a cuatro moléculas de hidrógeno:



El producto conserva los anillos fusionados de cinco y siete miembros y contiene cinco dobles enlaces. Por tanto, es **H**, azuleno, un hidrocarburo aromático no bencenoide con un sistema deslocalizado de diez electrones π .

Finalmente, el calentamiento del azuleno a 450 °C provoca la transposición de su esqueleto carbonado para formar los dos anillos fusionados de seis miembros del naftaleno:

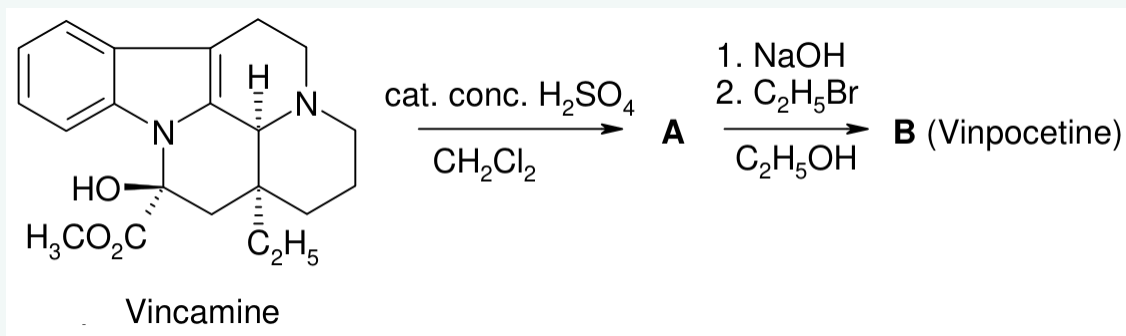


Esto cierra la secuencia de reacciones y confirma las asignaciones.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: La vinpocetina y sus metabolitos

La vinpocetina (Cavinton®, Calan®) es uno de los medicamentos originales desarrollados en Hungría más vendidos. Su preparación se basa en un precursor natural, la (+)-vincamina ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), que se aísla de la planta rastrera *vinca minor*. La transformación de la (+)-vincamina en vinpocetina se lleva a cabo en las dos etapas que se muestran a continuación.



Todos los compuestos (de **A** a **F**) son enantioméricamente puros.

- La composición elemental de **A** es: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- **B** tiene otros 3 estereoisómeros.

3.1 Proponga las estructuras del intermedio **A** y de la vinpocetina (**B**).

El estudio del metabolismo de cualquier medicamento constituye una parte sustancial de su documentación. Hay cuatro metabolitos principales, cada uno de los cuales se forma a partir de la vinpocetina (**B**): **C** y **D** se forman en reacciones de hidrólisis o hidratación, mientras que **E** y **F** son productos de oxidación.

Indicaciones:

- La acidez de los metabolitos disminuye en el orden **C** >> **E** >> **D**. **F** no contiene ningún hidrógeno ácido.
- **C** y **E** tienen otros 3 estereoisómeros cada uno, mientras que **D** y **F** tienen otros 7 estereoisómeros cada uno.
- **F** es un zwitterión pentacíclico y presenta el mismo análisis elemental que **E**:
C 72.11 %, H 7.15 %, N 7.64 %, O 13.10 %.
- La formación de **E** a partir de **B** sigue un mecanismo electrófilo.
- La formación de **D** a partir de **B** es tanto regioselectiva como estereoselectiva.

3.2 ¡Proponga una estructura posible para cada uno de los metabolitos **C**, **D**, **E** y **F**!

3.3 Dibuje una estructura de resonancia de **B** que explique la formación regioselectiva de **D** y, en particular, la ausencia del regioisómero alternativo.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los siguientes SMILES conservan los dos estereocentros de carbono que se mantienen de la estructura de vincamina proporcionada.

• 3.1

A — Apovincaminato de metilo (apovincamina), $C_{21}H_{24}N_2O_2$:

COC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

B — Vinpocetina (apovincaminato de etilo), $C_{22}H_{26}N_2O_2$:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.2

C — Ácido apovincamínico, $C_{20}H_{22}N_2O_2$:

O=C(O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

D — Vincaminato de etilo, $C_{22}H_{28}N_2O_3$, eligiendo la configuración del alcohol mostrada para la vincamina de partida:

CCOC(=O)[C@@]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

E — 10-Hidroxivinpocetina, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, un posible producto fenólico de oxidación:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccc(O)cc41

F — N-óxido de vinpocetina, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, eligiendo una configuración en el nitrógeno oxidado de la amina terciaria:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCC[N+](=O)3([O-])CCc4c([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.3

Forma resonante de la enamina de la vinpocetina con separación de cargas:

CCOC(=O)C1[CH-][C@]2(CC)CCCN3CCC4=C([C@@H]32)[N+]=1c1cccc14

En el dibujo, convierta en doble el enlace entre el nitrógeno indólico y el carbono del alqueno que lleva el grupo éster, convierta en sencillo el enlace original del alqueno y sitúe una carga positiva en ese nitrógeno y una carga negativa en el otro carbono del alqueno. Conserve el resto del esqueleto y la estereoquímica de los carbonos.

Solución

3.1 — Identificación de A y B

Utilizando las masas molares atómicas estándar 12.011, 1.008, 14.007, 15.999 g mol^{-1} para el carbono, el hidrógeno, el nitrógeno y el oxígeno, respectivamente, una muestra de 100.00 g de **A** da la proporción atómica

$$\begin{aligned}n_C : n_H : n_N : n_O &= \frac{74.97}{12.011} : \frac{7.19}{1.008} : \frac{8.33}{14.007} : \frac{9.55}{15.999} \\ &= 6.242 : 7.133 : 0.5947 : 0.5969 \approx 21 : 24 : 2 : 2.\end{aligned}$$

Por tanto, **A** tiene la fórmula molecular $C_{21}H_{24}N_2O_2$, con una masa molar aproximada de $336.44 \text{ g mol}^{-1}$. En comparación con la vincamina, ha perdido una molécula de agua:



La (+)-vincamina de partida se representa mediante



La deshidratación catalizada por ácido elimina el grupo hidroxilo del carbono que lleva el éster metílico y un hidrógeno del carbono metilénico adyacente. El doble enlace resultante se sitúa entre esos dos carbonos. Así se obtiene **A**, el apovincaminato de metilo.

El estereocentro que lleva el grupo hidroxilo desaparece al formarse el alqueno. Los otros dos estereocentros de carbono conservan sus configuraciones.

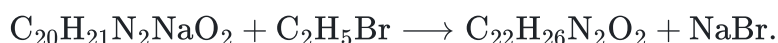
A continuación, el hidróxido de sodio hidroliza el éster metílico:



El intermedio es el **apovincaminato de sodio**:



Su oxígeno del carboxilato se alquila con bromoetano, produciendo el éster etílico **B**:



En consecuencia, **B es la vinpocetina, apovincaminato de etilo**. Sus dos estereocentros de carbono dan lugar a

$$2^2 = 4$$

estereoisómeros, es decir, otros tres además del enantiómero especificado. El doble enlace endocíclico del anillo de seis miembros no introduce un par independiente de isómeros geométricos.

Para dibujar la estructura, conserve los enlaces discontinuos originales al hidrógeno de cabeza de puente y al grupo etilo, sustituya el segmento que contiene el alcohol por el alqueno y cambie el grupo metilo del éster por un grupo etilo para **B**.

Las especies pequeñas utilizadas aquí son agua O , hidróxido de sodio $[Na^+].[OH^-]$, metanol CO , bromoetano $CCBr$ y bromuro de sodio $[Na^+].[Br^-]$. El catalizador y los disolventes indicados son ácido sulfúrico $OS(=O)(=O)O$, diclorometano $ClCCl$ y etanol CCO .

3.2 — Identificación de C, D, E y F

El análisis común de **E** y **F** da

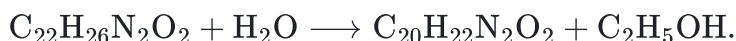
$$\frac{72.11}{12.011} : \frac{7.15}{1.008} : \frac{7.64}{14.007} : \frac{13.10}{15.999} \approx 22 : 26 : 2 : 3.$$

Por tanto,



Cada uno se forma añadiendo un átomo de oxígeno a **B**, sin cambiar su número total de átomos de hidrógeno.

C: hidrólisis del éster. La hidrólisis del éster etílico da ácido apovincamínico:



El grupo ácido carboxílico explica por qué **C** es el metabolito más ácido. La hidrólisis deja inalterados los dos estereocentros de carbono, lo que da cuatro estereoisómeros en total.

D: hidratación del alqueno. La adición de agua da



El grupo hidroxilo debe unirse al carbono del alqueno que ya está enlazado al nitrógeno indólico y al grupo éster. El carbono adyacente del alqueno se convierte en un grupo metileno. Esto crea **un** nuevo estereocentro de carbono, lo que da tres en total y, por tanto, ocho estereoisómeros.

El **D** seleccionado es el vincaminato de etilo. Dibújelo como la vincamina original, sustituyendo el éster metílico por un éster etílico: el enlace al hidroxilo se proyecta hacia el observador y el enlace al éster se proyecta detrás del plano.

Situar el hidroxilo en el otro carbono del alqueno haría que **ambos** carbonos del alqueno original fueran estereogénicos. Esa alternativa tendría cuatro estereocentros de carbono, lo que no concuerda con los ocho estereoisómeros indicados.

E: hidroxilación aromática. Su acidez intermedia sugiere un fenol. La hidroxilación aromática electrófila introduce un átomo de oxígeno al sustituir un hidrógeno aromático por un hidroxilo; el número total de átomos de hidrógeno no cambia.

Una estructura posible es la **10-hidroxivinpocetina**. En el dibujo proporcionado, sitúe el hidroxilo en el carbono superior izquierdo del anillo bencénico, en posición para respecto al carbono de fusión del anillo bencénico enlazado directamente al nitrógeno indólico. Esto no introduce ningún estereocentro nuevo, por lo que **E** tiene cuatro estereoisómeros.

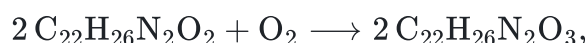
F: oxidación de la amina terciaria. La oxidación del nitrógeno de la amina terciaria saturada da el óxido de amina, que contiene el enlace con cargas formales $\text{N}^+ - \text{O}^-$.

Esta asignación explica todas sus propiedades:

- Añade un átomo de oxígeno sin cambiar el número de átomos de hidrógeno.
- Conserva los cinco anillos.
- Es un zwitterión, con carga neta cero.
- No introduce ningún hidroxilo ni hidrógeno unido al nitrógeno.
- El nitrógeno tetraédrico del óxido de amina tiene cuatro sustituyentes distinguibles y se convierte en un estereocentro configuracionalmente estable.

Así, **F** tiene dos estereocentros de carbono y un estereocentro de nitrógeno, lo que da ocho estereoisómeros. El SMILES proporcionado anteriormente elige la configuración *S* en este nitrógeno.

Para cualquiera de las dos oxidaciones, una ecuación formal ajustada en átomos es



siendo el producto **E** o **F**, respectivamente. Esto expresa el cambio elemental neto; el problema no especifica el oxidante biológico. El dióxígeno es $\text{O}=\text{O}$.

Las asignaciones satisfacen los recuentos estereoquímicos:

Compuesto	Grupo característico	Estereocentros configuracionalmente estables	Total de estereoisómeros
C	Ácido carboxílico	2 de carbono	4

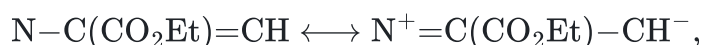
Compuesto	Grupo característico	Estereocentros configuracionalmente estables	Total de estereoisómeros
D	Alcohol terciario	3 de carbono	8
E	Fenol	2 de carbono	4
F	N-óxido de amina terciaria	2 de carbono + 1 de nitrógeno	8

El orden de acidez se deriva de la estabilización de las bases conjugadas: el carboxilato está fuertemente estabilizado por deslocalización sobre dos oxígenos, el fenóxido está estabilizado por deslocalización aromática y el alcóxido del alcohol carece de una estabilización por resonancia comparable. Por ello,



3.3 — Resonancia y regioselectividad de la hidratación

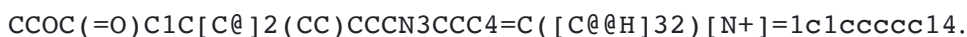
Denominemos C_α al carbono del alqueno que lleva el grupo éster y C_β al carbono adyacente del alqueno. La relación de resonancia local pertinente es



donde se sobreentienden los restantes enlaces del anillo.

Partiendo de una representación de Kekulé, desplace el par solitario del nitrógeno indólico hacia el enlace con C_α y desplace el par de electrones π del alqueno hacia C_β . La forma resonante completa con separación de cargas es la estructura dada en **Respuestas 3.3**.

Esta forma resonante identifica a C_β como el extremo rico en electrones del alqueno. La protonación en esa posición da un ion iminio cuya carga positiva se estabiliza por la donación electrónica del nitrógeno. Este **ion iminio derivado de la vinpocetina** es



El agua ataca a su C_α electrófilo; la desprotonación posterior produce **D**, con el hidroxilo en el carbono que lleva el grupo éster.

La protonación en la posición opuesta situaría la carga positiva en C_β , mientras que el C_α recién saturado interrumpiría la conjugación con el nitrógeno. Esa vía carece de la estabilización del iminio, lo que explica la regioselectividad observada de la hidratación y la ausencia del regioisómero alternativo.

La solución se comprobó con la solución oficial.

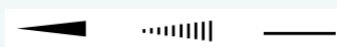
Problema 4: Apertura del anillo de los oxiranos

Una de las principales vías de transformación de los oxiranos (epóxidos) es la apertura del anillo. Esta puede llevarse a cabo de diversas maneras.

En condiciones de catálisis ácida, las reacciones transcurren a través de especies de carácter catiónico (similares a iones carbenio). En los oxiranos sustituidos, la dirección de apertura del anillo (qué enlace C—O se rompe) depende de la estabilidad del ion carbenio intermedio. Cuanto más estable sea el ion carbenio intermedio, más probable será su formación. Sin embargo, solo se forma un ion carbenio de cadena abierta (con estructura plana) si es terciario, bencílico o alílico.

En condiciones de catálisis básica, se rompe predominantemente el enlace C—O con menor impedimento estérico.

Tenga en cuenta la estereoquímica a lo largo de todo el problema. Para representar la estereoquímica, utilice únicamente los símbolos de enlace

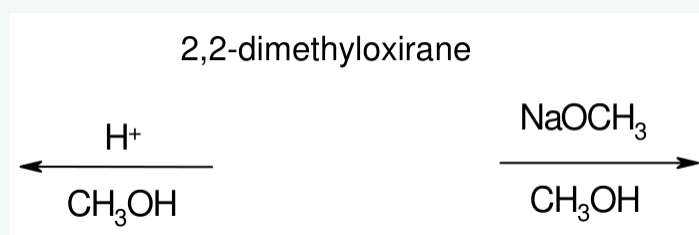


y ningún otro cuando sea necesario.

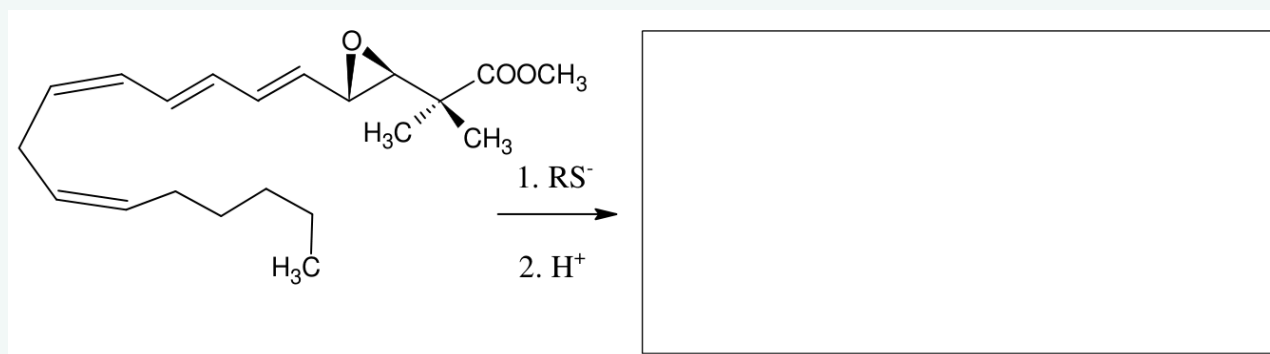
4.1 Dibuje la estructura del reactivo y de los productos predominantes cuando el 2,2-dimetiloxirano (1,2-epoxi-2-metilpropano) reacciona con metanol a bajas temperaturas, con catálisis de

(i) ácido sulfúrico

(ii) NaOCH_3 .



4.2 Dibuje la estructura del producto predominante cuando el anillo epóxido del siguiente derivado de leucotrieno se abre con un tiolato (RS^-).



También pueden utilizarse distintos aluminosilicatos ácidos porosos para catalizar la transformación de alquioxiranos. Además de la apertura del anillo, se observa que la dimerización cíclica es la principal vía de reacción y produce principalmente derivados del 1,4-dioxano (anillos saturados de seis miembros con dos átomos de oxígeno en las posiciones 1,4).

4.3 Dibuje la estructura o estructuras de los derivados del 1,4-dioxano más probables cuando el compuesto de partida es (S)-2-metiloxirano ((S)-1,2-epoxipropano). Indique también la estructura del reactivo.

4.4 Dibuje la estructura o estructuras de los 1,4-dioxanos sustituidos cuando el epóxido que reacciona es (R)-1,2-epoxi-2-metilbutano ((R)-2-etil-2-metiloxirano). Indique también la estructura del reactivo.

4.5 Indique la estructura o estructuras de los 1,4-dioxanos sustituidos cuando esta reacción se lleva a cabo con 1,2-epoxi-2-metilbutano racémico (2-etil-2-metiloxirano).

Respuestas

- **4.1** Reactivo: **2,2-dimetiloxirano**, CC1(C)CO1.
- **(i)** Catálisis ácida: **2-metoxi-2-metilpropan-1-ol**, COC(C)(C)CO, con estructura HOCH2C(CH3)2OCH3.
- **(ii)** Catálisis básica: **1-metoxi-2-metilpropan-2-ol**, COCC(C)(C)O, con estructura CH3OCH2C(CH3)2OH.
- **4.2** El producto tiene **un grupo hidroxilo en C3 y SR en C4**, con configuración **(3S,4R)**. Su nombre es **(3S,4R,5E,7E,9Z,12Z)-3-hidroxi-2,2-dimetil-4-(organosulfanil)octadeca-5,7,9,12-tetraenoato de metilo**.
SMILES: COC(=O)C(C)(C)[C@H](O)[C@H](S*)/C=C/C=C/C=C\C/C=C\CCCC
Aquí * representa el grupo orgánico no especificado R.
- **4.3** Reactivo: **(S)-2-metiloxirano**, C[C@H]1CO1.
Producto: **cis-(2R,5R)-2,5-dimetil-1,4-dioxano**, O1[C@H](C)CO[C@H](C)C1.
- **4.4** Reactivo: **(R)-2-etil-2-metiloxirano**, CC[C@]1(C)CO1. Los productos son tres estereoisómeros del **2,5-dietil-2,5-dimetil-1,4-dioxano**:

Producto	SMILES
cis-(2R,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@](C)(CC)C1</chem>
cis-(2S,5S)	<chem>O1[C@@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>
trans, meso-(2R,5S), idéntico a (2S,5R)	<chem>O1[C@](C)(CC)CO[C@@](C)(CC)C1</chem>

Aquí **cis/trans** describe la relación entre los dos grupos metilo; los dos grupos etilo presentan la misma relación cis/trans.

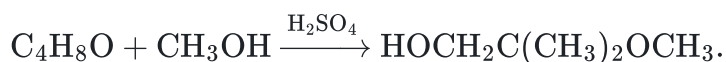
- **4.5** Los productos son **los mismos tres estereoisómeros enumerados en 4.4**: el par de enantiómeros (2R,5R)/(2S,5S) y el compuesto meso-(2R,5S).

Solución

4.1

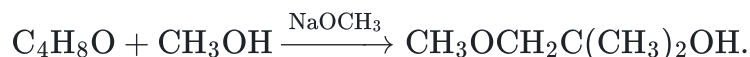
El reactivo es un anillo de tres miembros que contiene un átomo de oxígeno, un carbono metilénico y un carbono unido a dos grupos metilo. Los reactivos son metanol, CO; ácido sulfúrico, OS(=O)(=O)O; y metóxido de sodio, [Na+].[C-]O.

(i) Catálisis ácida. La protonación activa el epóxido. Se favorece la ruptura en el carbono unido a dos grupos metilo porque produce un centro carbenio terciario. El oxígeno original del epóxido permanece unido al carbono metilénico. El metanol ataca al centro terciario a través de su oxígeno y la desprotonación da lugar al producto:



Así, el grupo metoxi queda unido al carbono más sustituido, mientras que el grupo hidroxilo queda unido al carbono metilénico.

(ii) Catálisis básica. El metóxido ataca al carbono metilénico menos impedido mediante un mecanismo S_N2 . Los electrones del enlace que se rompe entre este carbono y el oxígeno del epóxido se desplazan hacia el oxígeno. A continuación, la transferencia de un protón desde el metanol produce el alcohol y regenera el metóxido:



Ninguno de los productos tiene un centro estereogénico, porque el carbono sustituido está unido a dos grupos metilo idénticos.

4.2

Numere la cadena a partir del carbono carbonílico del éster, C1. Los grupos metilo geminales están en C2 y el epóxido ocupa C3 y C4.

El reactivo trans-(3S,4S) proporcionado es **(3S,4S,5E,7E,9Z,12Z)-3,4-epoxi-2,2-dimetiloctadeca-5,7,9,12-tetraenoato de metilo**:



El ion organotiolato, $[S^-]$, ataca a **C4**. C3 presenta mayor impedimento estérico porque se encuentra junto al carbono unido a dos grupos metilo y al sustituyente éster.

El ataque se produce por el lado opuesto al enlace C4-oxígeno que se rompe, lo que provoca la inversión en C4. El enlace C3-oxígeno permanece intacto, por lo que C3 conserva su configuración. El tratamiento ácido posterior aporta un protón, $[H^+]$, al oxígeno.

Por consiguiente:



La reacción global ajustada, en la que R permanece inalterado, es



Para dibujar el producto, sustituya el puente epóxido por un grupo hidroxilo en C3 y un grupo SR en C4, utilizando cuñas sólidas y cuñas de trazos coherentes con **(3S,4R)**. Conserve las cuatro configuraciones de los alquenos: **5E, 7E, 9Z y 12Z**. La relación anti especificada se refiere a la dirección del ataque respecto al enlace que se rompe; la cadena abierta resultante puede girar alrededor de sus enlaces sencillos.

4.3

El oxígeno de un epóxido ataca al carbono más sustituido de un segundo epóxido activado por un ácido. Un ataque intramolecular posterior cierra el anillo de seis miembros, abriendo de nuevo un epóxido por su carbono más sustituido.

El anillo resultante contiene dos unidades consecutivas de la forma



por lo que los grupos metilo ocupan las **posiciones 2 y 5** del anillo de 1,4-dioxano.

Cada carbono atacado es secundario. Según las reglas indicadas en el problema, no se forma un ion carbenio plano de cadena abierta y cada apertura transcurre con inversión. Por tanto, ambos centros estereogénicos originales se invierten. Su orden de prioridad pertinente sigue siendo oxígeno, carbono metilénico del anillo, metilo, hidrógeno, por lo que ambos centros **S** se convierten en centros **R**.

La dimerización ajustada es



catalizada por el aluminosilicato ácido.

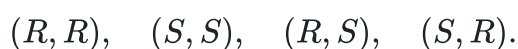
El producto es **cis-(2R,5R)-2,5-dimetil-1,4-dioxano**. Dibuje un anillo de seis miembros con átomos de oxígeno en las posiciones 1 y 4 y grupos metilo en las posiciones 2 y 5 en la **misma cara**, con configuraciones absolutas (2R,5R). En cualquiera de las dos conformaciones de silla, un grupo metilo es axial y el otro es ecuatorial.

4.4

La apertura favorecida vuelve a producirse en el carbono más sustituido del epóxido, dando lugar al **esqueleto de dioxano sustituido en 2,5**.

Sin embargo, en este caso ese carbono está unido a tres grupos carbonados: metilo, etilo y el grupo metileno del anillo. Por tanto, la apertura del anillo puede producir un **centro carbenio terciario plano**. La formación del nuevo enlace carbono-oxígeno puede tener lugar desde cualquiera de las dos caras, por lo que se pierde la configuración **R** inicial.

Esto ocurre en ambos centros sustituidos. Las posibles combinaciones de configuraciones son

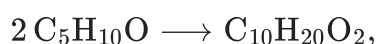


Las dos últimas representan el mismo compuesto porque las posiciones 2 y 5 están relacionadas por simetría. Por tanto, existen **tres estereoisómeros distintos**:

- **(2R,5R)** y **(2S,5S)** forman un par de enantiómeros. En cada uno, los grupos metilo se encuentran en la misma cara del anillo y los grupos etilo se encuentran en la cara opuesta.
- **(2R,5S)** es **meso**. Sus grupos metilo se encuentran en caras opuestas, al igual que sus grupos etilo.

En una representación con cuñas y trazos, las dos estructuras cis son imágenes especulares. Para la estructura meso, represente un grupo metilo con una cuña sólida y el otro con una cuña de trazos, con cada grupo etilo en el lado opuesto al grupo metilo del mismo carbono.

La reacción ajustada es



con el aluminosilicato ácido como catalizador. El problema no especifica las cantidades relativas de los tres estereoisómeros.

4.5

El material de partida racémico contiene cantidades iguales de **(R)-2-etil-2-metiloxirano**, CC[C@]1(C)CO1, y **(S)-2-etil-2-metiloxirano**, CC[C@@]1(C)CO1.

Al igual que en 4.4, las aperturas del anillo favorecidas transcurren a través de centros carbenio terciarios planos, con lo que se pierden las configuraciones originales. Por tanto, el reactivo racémico da lugar a los **mismos tres productos**: (2R,5R), (2S,5S) y meso-(2R,5S).

La dimerización global ajustada sigue siendo



La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Dos sustancias cristalinas blancas

A y **B** son sustancias cristalinas blancas. Ambas son muy solubles en agua y pueden calentarse moderadamente (hasta 200 °C) sin sufrir cambios, pero ambas se descomponen a temperaturas superiores. Si se añade una disolución acuosa de 20.00 g de **A** (que es ligeramente básica, $pH \approx 8.5-9$) a una disolución acuosa de 11.52 g de **B** (que es ligeramente ácida, $pH \approx 4.5-5$), se forma un precipitado blanco **C** que pesa 20.35 g después de filtrarlo, lavarlo y secarlo. El filtrado es esencialmente neutro y da una reacción de coloración parda con una disolución acidificada de KI. Al hervirlo, el filtrado se evapora sin dejar ningún residuo.

El sólido blanco **D** puede prepararse calentando **A** en ausencia de aire. La reacción exotérmica de **D** con agua da una disolución incolora. Si se mantiene esta disolución en un recipiente abierto, precipita lentamente un sólido blanco **E** y queda agua. Tras una exposición prolongada al aire a temperatura ambiente, el sólido **D** también se transforma en **E**. Sin embargo, al calentar **D** en aire a 500 °C se produce una sustancia blanca diferente, **F**, que es apenas soluble en agua y cuya masa es solo el 85.8% de la de **E** formado a partir de la misma cantidad de **D**. **F** da una reacción de coloración parda con una disolución acidificada de KI.

E puede convertirse de nuevo en **D**, pero para ello se requiere una calcinación por encima de 1400 °C. La reacción de **B** y **D** en agua forma el precipitado **C** y va acompañada de un olor característico.

5.1 Indique las fórmulas de las sustancias **A - F**

5.2 Escriba las ecuaciones ajustadas de todas las reacciones mencionadas. (No se requiere la ecuación de la descomposición térmica de **B**.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 5.1

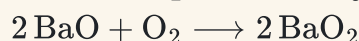
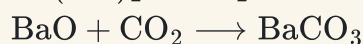
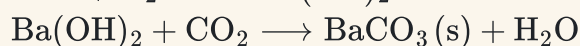
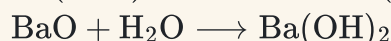
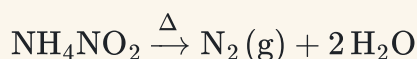
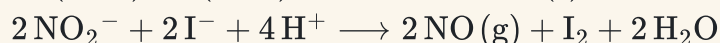
Sustancia	Fórmula	Nombre	SMILES
A	$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	Nitrito de bario	[Ba+2].[O-]N=O.[O-]N=O
B	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amonio	[NH4+].[NH4+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
C	BaSO_4	Sulfato de bario	[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
D	BaO	Óxido de bario	[Ba+2].[O-2]

Sustancia	Fórmula	Nombre	SMILES
E	BaCO ₃	Carbonato de bario	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]
F	BaO ₂	Peróxido de bario	[Ba+2].[O-][O-]

Los SMILES iónicos describen unidades fórmula; no muestran las redes cristalinas extendidas. Los aniones poliatómicos se representan mediante una de sus formas de resonancia.

• 5.2

Las ecuaciones ajustadas requeridas son:



Aquí, **A** se calienta en ausencia de aire; la formación del peróxido tiene lugar en aire a 500 °C; la descomposición del carbonato requiere calentamiento por encima de 1400 °C. Más adelante se analiza una representación global alternativa de la termólisis de **A**.

Solución

5.1 — Identificación de A–F

Identificación del metal a partir de D, E y F.

La reacción exotérmica de **D** con agua, seguida de la precipitación al exponer la disolución al aire, sugiere un óxido metálico básico que forma un hidróxido soluble. El dióxido de carbono atmosférico produce después un carbonato insoluble. Por tanto, para un metal divalente, las fórmulas probables son



Al calentar el óxido en aire se produce un compuesto oxidante **F**. Un peróxido, MO_2 , explica su capacidad para oxidar el yoduro en medio acidificado.

Para cantidades iniciales iguales de **D**, el carbonato y el peróxido contienen cantidades iguales de metal. Si x es la masa molar del metal,

$$\frac{m(F)}{m(E)} = \frac{x + 32.00 \text{ g mol}^{-1}}{x + 60.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.858.$$

Por tanto,

$$x \approx 137 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que identifica al **bario**.

Utilizando las masas atómicas habituales se obtiene

$$\frac{M(\text{BaO}_2)}{M(\text{BaCO}_3)} \approx \frac{169.33}{197.33} = 0.8581,$$

en concordancia con el 85.8% indicado. Por consiguiente,

$$\boxed{D = \text{BaO}, \quad E = \text{BaCO}_3, \quad F = \text{BaO}_2}.$$

La elevada temperatura necesaria para regenerar **D** también concuerda con la estabilidad térmica del carbonato de bario.

Identificación de B y C.

El olor característico cuando **B** reacciona con el óxido básico **D** indica la presencia de amoníaco. Por tanto, **B** contiene iones amonio. Esto también explica que su disolución acuosa sea ligeramente ácida.

Las cantidades de **A** y **B** deben ser esencialmente estequiométricas: un exceso apreciable de cualquiera de las sales iniciales dejaría un residuo al hervir. Al formarse **C**, un ion bario sustituye a dos iones amonio, conservándose el anión que precipita. Así,

$$n(\text{Ba}) = \frac{m(C) - m(B)}{M(\text{Ba}) - 2M(\text{NH}_4^+)}.$$

Utilizando $M(\text{Ba}) = 137.327 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{NH}_4^+) = 18.039 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{Ba}) = \frac{20.35 - 11.52 \text{ g}}{137.327 - 2(18.039) \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.08721 \text{ mol}.$$

La contribución aniónica a **C**, por mol de bario, es por tanto

$$\frac{20.35 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} - 137.327 \text{ g mol}^{-1} \approx 96.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto concuerda con el sulfato, cuya masa molar es aproximadamente 96.06 g mol^{-1} . En consecuencia,

$$\boxed{B = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \quad C = \text{BaSO}_4}.$$

Identificación de A y del filtrado.

Hay un átomo de bario por unidad fórmula de **A**, por lo que

$$M(A) \approx \frac{20.00 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} = 229.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Al restar la contribución del bario quedan aproximadamente

$$229.3 - 137.3 = 92.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

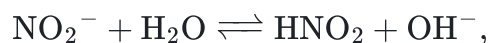
Esto corresponde a dos iones nitrito, cada uno con una masa molar de aproximadamente 46.0 g mol^{-1} . Así,

$$\boxed{A = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2}.$$

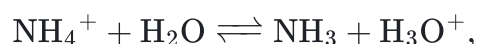
El filtrado es, en consecuencia, una disolución de nitrito de amonio. Esto explica las dos observaciones restantes:

- El nitrito oxida el yoduro a yodo, de color pardo, en disolución ácida.
- El nitrito de amonio se descompone al calentarlo en nitrógeno y agua, sin dejar residuo sólido.

El comportamiento ácido–base también concuerda con la identificación:



lo que explica que la disolución de **A** sea ligeramente básica, y



lo que explica que la disolución de **B** sea ligeramente ácida. El filtrado no contiene un exceso de ácido fuerte ni de base fuerte; «esencialmente neutro» no tiene por qué significar exactamente $\text{pH} = 7$.

Comprobación numérica de la precipitación.

Sustancia	Masa molar / g mol^{-1}	Cantidad de sustancia calculada a partir de la masa indicada / mol
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	229.337	0.0872079
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.139	0.0871812
BaSO_4	233.388	0.0871939

Estas cantidades concuerdan dentro del redondeo de las masas proporcionadas. Tomando literalmente las masas indicadas de los reactivos, la masa calculada del precipitado es

$$m(\text{BaSO}_4) = 0.0871812 \text{ mol} \times 233.388 \text{ g mol}^{-1} = 20.3471 \text{ g} \approx \boxed{20.35 \text{ g}}.$$

5.2 — Explicación de las reacciones

Precipitación y comportamiento del filtrado.

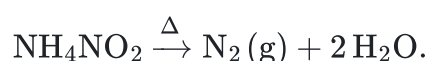
Al mezclar **A** y **B**, precipita sulfato de bario y queda nitrito de amonio en disolución:



En el ensayo con yoduro acidificado, el nitrógeno del nitrito se reduce del estado de oxidación +3 al +2, mientras que el yoduro se oxida a yodo:



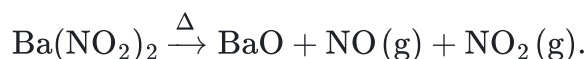
Al hervir, el nitrito de amonio experimenta una oxidación–reducción interna:



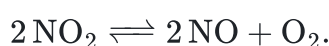
Sus dos átomos de nitrógeno, inicialmente en los estados de oxidación –3 y +3, terminan ambos en 0.

Preparación e hidratación de **D**.

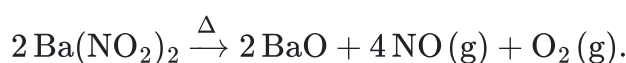
Una representación global ajustada de la termólisis del nitrito de bario es



A alta temperatura, el dióxido de nitrógeno puede disociarse:



Al incluir esta disociación se obtiene la forma global alternativa



El óxido de bario resultante reacciona exotérmicamente con el agua:

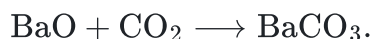


Formación de E a partir de la disolución o directamente de D.

El dióxido de carbono atmosférico precipita carbonato de bario de la disolución de hidróxido:



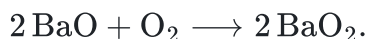
La conversión global del óxido sólido durante una exposición prolongada al aire es



La humedad puede facilitar esta conversión mediante hidratación seguida de carbonatación.

Formación de F y ensayo con yoduro.

A 500 °C, el oxígeno convierte el óxido de bario en peróxido de bario:



En disolución ácida, los átomos de oxígeno del peróxido se reducen del estado de oxidación -1 al -2 , oxidando el yoduro:



Regeneración de D y reacción de B con D.

Por encima de 1400 °C,



Por último, el óxido de bario neutraliza los iones amonio mientras precipita sulfato de bario:



El olor característico es el del **amoníaco**.

Para completar la información, las especies moleculares e iónicas adicionales utilizadas en la solución tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	Nombre	SMILES
NH_4NO_2	Nitrito de amonio	[NH4+] . [O-]N=O
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Hidróxido de bario	[Ba+2] . [OH-] . [OH-]
Ba^{2+}	Ion bario(II)	[Ba+2]
NH_4^+	Ion amonio	[NH4+]
NO_2^-	Ion nitrito	[O-]N=O
SO_4^{2-}	Ion sulfato	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HNO_2	Ácido nitroso	O=NO
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
H_3O^+	Ion hidronio	[OH3+]
H^+	Ion hidrógeno, representado formalmente como un protón	[H+]
I^-	Ion yoduro	[I-]
I_2	Yodo	I I
H_2O	Agua	O
CO_2	Dióxido de carbono	O=C=O
O_2	Dioxígeno	O=O
N_2	Dinitrógeno	N#N

Especie	Nombre	SMILES
NH ₃	Amoníaco	N
NO	Monóxido de nitrógeno, óxido nítrico	[N]=O
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	[O-][N+]=O

La notación del protón representa la acidez solvatada en las ecuaciones acuosas. El SMILES del dióxido indica la conectividad, pero no codifica su estado fundamental triplete.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Hidratos de clatrato de cloro y metano

Se puede observar un precipitado sólido verdoso de aspecto plumoso si se hace burbujear cloro gaseoso en agua a una temperatura próxima a su punto de congelación. Se forman precipitados similares con otros gases, como el metano y los gases nobles. Estos materiales son interesantes porque se supone que existen enormes cantidades de los llamados hidratos de metano en la naturaleza (comparables en cantidad a otros yacimientos de gas natural).

Todos estos precipitados tienen estructuras relacionadas. Las moléculas de agua, a una temperatura ligeramente superior a su punto de congelación, forman una estructura unida por enlaces de hidrógeno. Las moléculas de gas estabilizan este armazón al ocupar las cavidades relativamente grandes de la estructura del agua, formando clatratos. Los cristales de los clatratos de cloro y metano tienen la misma estructura. Sus principales elementos característicos son dodecaedros formados por 20 moléculas de agua. La celda unidad del cristal puede concebirse como una disposición cúbica centrada en el cuerpo constituida por estos dodecaedros, que son objetos casi esféricos. Los dodecaedros están conectados mediante moléculas de agua adicionales situadas en las caras de la celda unidad. En cada cara de la celda unidad se encuentran dos moléculas de agua. La arista de la celda unidad mide 1.182 nm.

En esta estructura hay dos tipos de cavidades. Uno corresponde al espacio interior de los dodecaedros (**A**). Estas cavidades son algo más pequeñas que el otro tipo de huecos (**B**), de los que hay 6 por cada celda unidad.

6.1 ¿Cuántas cavidades de tipo **A** hay en una celda unidad?

6.2 ¿Cuántas moléculas de agua hay en una celda unidad?

6.3 Si todas las cavidades contienen una molécula huésped, ¿cuál es la relación entre el número de moléculas de agua y el de moléculas huésped?

6.4 El hidrato de metano se forma con la estructura de **c)** a temperaturas entre 0-10 °C. ¿Cuál es la densidad del clatrato?

6.5 La densidad del hidrato de cloro es 1.26 g/cm³. ¿Cuál es la relación entre el número de moléculas de agua y el de moléculas huésped en el cristal?

¿Qué cavidades es probable que estén ocupadas en un cristal perfecto de hidrato de cloro? Marque una o más opciones.

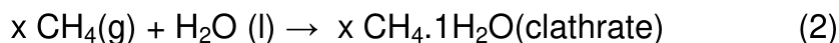
☐ Algunas **A** ☐ Algunas **B** ☐ Todas las **A** ☐ Todas las **B**

Los radios covalentes reflejan las distancias atómicas cuando los átomos están unidos mediante enlaces covalentes. Los radios no enlazantes o de van der Waals proporcionan una medida del tamaño atómico cuando los átomos no están unidos mediante enlaces covalentes (modelados como esferas rígidas).

Átomo	Radio covalente (pm)	Radio no enlazante (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

6.6 A partir de los radios covalentes y no enlazantes de estos átomos, estime límites inferiores y superiores para los radios medios de las cavidades, siempre que sea posible. Justifique su razonamiento.

Consideremos los siguientes procesos



6.7 ¿Cuáles son los signos de las siguientes magnitudes molares correspondientes a estas reacciones en el sentido indicado a 4 °C? Indíquelos con –, 0 o +.

	signo
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1:** 2 cavidades de tipo **A** por celda unidad.
- **6.2:** 46 moléculas de agua por celda unidad.
- **6.3:** Agua : huésped = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1.
- **6.4:** $\rho = 0.962 \text{ g cm}^{-3}$.
- **6.5:** Agua : cloro = 46 : 6 = 23 : 3 $\approx$ 7.67 : 1. Seleccione únicamente **Todas las B**; las cavidades **A** están vacías en la estructura ideal prevista.

- **6.6:** En la aproximación de alojamiento esférico, los radios libres de las cavidades satisfacen

$$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}, \quad r_B \geq 279 \text{ pm}.$$

Los tamaños de las moléculas huésped no proporcionan ningún límite superior para r_B .

- **6.7:** En el orden indicado en la pregunta:

$$+, -, -, -, -, -, -, -.$$

Estos signos presuponen las condiciones de formación del hidrato descritas en el problema.

Solución

Las especies moleculares son agua, H_2O , SMILES o; metano, CH_4 , SMILES c; y cloro, Cl_2 , SMILES ClCl. El metano es tetraédrico y el cloro es una molécula diatómica lineal. El hielo está constituido por moléculas de agua. SMILES no especifica las fases físicas de estas sustancias ni la estructura extendida de jaulas unidas por enlaces de hidrógeno de un clatrato.

6.1

Una disposición cúbica centrada en el cuerpo tiene ocho posiciones en los vértices, cada una compartida por ocho celdas unidad, y una posición completamente dentro de la celda. Cada dodecaedro contiene una cavidad **A**. Por tanto,

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = \boxed{2}.$$

Aquí N_A denota el número de cavidades **A**, no la constante de Avogadro.

6.2

Los dos dodecaedros aportan

$$2(20) = 40$$

moléculas de agua por celda unidad.

También hay dos moléculas de agua adicionales en cada una de las seis caras. Cada cara es compartida por dos celdas vecinas, de modo que estas aportan

$$6(2) \left(\frac{1}{2} \right) = 6.$$

En consecuencia,

$$N_{\text{water}} = 40 + 6 = \boxed{46}.$$

6.3

Hay dos cavidades **A** y seis cavidades **B**:

$$N_{\text{guest}} = 2 + 6 = 8.$$

Con una molécula huésped en cada cavidad,

$$N_{\text{water}} : N_{\text{guest}} = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1.$$

6.4

Cuando todas las cavidades están ocupadas por metano, una celda unidad contiene 46 moléculas de agua y ocho moléculas de metano.

Utilizamos las constantes estándar

$$N_{\text{Av}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CH}_4) = 16.043 \text{ g mol}^{-1}.$$

La longitud de la arista y el volumen de la celda unidad son

$$a = 1.182 \text{ nm} = 1.182 \times 10^{-7} \text{ cm},$$
$$V_{\text{cell}} = a^3 = 1.651400568 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

La masa por celda es

$$m_{\text{cell}} = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + 8M(\text{CH}_4)}{N_{\text{Av}}} = \frac{957.034 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.5892 \times 10^{-21} \text{ g}.$$

Así,

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = 0.96233 \text{ g cm}^{-3} \approx \boxed{0.962 \text{ g cm}^{-3}}.$$

6.5

Sea n el número de moléculas de cloro por celda unidad. El armazón de agua sigue conteniendo 46 moléculas de agua. Con

$$M(\text{Cl}_2) = 70.90 \text{ g mol}^{-1},$$

la densidad satisface

$$\rho = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + nM(\text{Cl}_2)}{N_{\text{Av}}a^3}.$$

Por tanto,

$$n = \frac{\rho N_{\text{Av}}a^3 - 46M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Cl}_2)} = 5.986 \approx 6.$$

La pequeña desviación respecto a seis es compatible con la precisión de la densidad indicada: exactamente seis moléculas de cloro darían 1.261 g cm^{-3} , que se redondea a 1.26 g cm^{-3} .

Por tanto, la composición ideal cumple

$$\boxed{N_{\text{water}} : N_{\text{Cl}_2} = 46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1}.$$

Hay exactamente seis cavidades **B** de mayor tamaño. La interpretación prevista, basada en la selectividad por tamaño, es que el cloro ocupa estas cavidades mayores y deja vacías las cavidades **A**, más pequeñas. Así, la selección en la hoja de respuestas es:

☐ Algunas **A** ☐ Algunas **B** ☐ Todas las **A** ☒ Todas las **B**

La densidad determina el número de moléculas huésped; para identificar las cavidades ocupadas se utiliza, además, esta interpretación basada en el tamaño.

6.6

Aproximamos una cavidad mediante una esfera capaz de contener su molécula huésped.

Para el metano, la longitud del enlace carbono–hidrógeno se estima a partir de los radios covalentes:

$$d_{\text{C-H}} = 77 + 37 = 114 \text{ pm}.$$

La superficie exterior no enlazante de un átomo de hidrógeno se extiende otros 120 pm. Por ello, una esfera centrada en el átomo de carbono y que contiene el metano tiene un radio

$$r_{\text{methane}} = \max(185, 114 + 120) \text{ pm} = \boxed{234 \text{ pm}}.$$

Para el cloro, la longitud estimada del enlace es

$$d_{\text{Cl-Cl}} = 2(99) = 198 \text{ pm}.$$

Medida desde el punto medio del enlace, la superficie más alejada se encuentra a una distancia igual a la mitad de la longitud del enlace más un radio no enlazante del cloro:

$$r_{\text{chlorine}} = \frac{198}{2} + 180 = \boxed{279 \text{ pm}}.$$

El metano cabe en ambos tipos de cavidades. Según la interpretación de exclusión por tamaño de **6.5**, el cloro cabe en **B**, pero es demasiado grande para **A**. Por tanto, los radios efectivos del espacio libre satisfacen

$$\boxed{234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}},$$

$$\boxed{r_B \geq 279 \text{ pm}}.$$

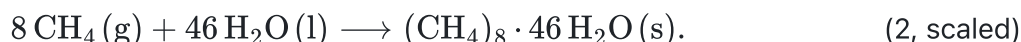
No se especifica ninguna molécula huésped mayor que no pueda entrar en **B**, por lo que esta comparación no proporciona ningún límite superior para r_B . Estos son límites aproximados basados en el alojamiento esférico, ya que las moléculas y las jaulas no son esferas perfectas.

6.7

El proceso (1) es la congelación:



El proceso (2), escrito con coeficientes enteros, es la formación del clatrato de metano:



El producto sólido representa la composición del clatrato. Al dividir esta ecuación entre 46 se obtiene la normalización utilizada en la pregunta, con

$$x = \frac{8}{46} = \frac{4}{23}.$$

Así, ambos procesos se comparan por mol de agua.

A 4 °C, el agua líquida es estable respecto al hielo ordinario, por lo que la congelación es desfavorable:

$$\Delta G_m(1) > 0.$$

La congelación libera calor y produce una fase más ordenada:

$$\Delta H_m(1) < 0, \quad \Delta S_m(1) < 0.$$

En las condiciones de formación del hidrato supuestas en la pregunta, el proceso (2) es favorable:

$$\Delta G_m(2) < 0.$$

Este proceso ordena el almacén de agua y confina el metano, que inicialmente era gaseoso. Por tanto, la comparación cualitativa de entropías prevista es

$$\Delta S_m(2) < \Delta S_m(1) < 0.$$

Utilizando

$$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m,$$

ambos términos del segundo miembro son negativos para el proceso (2), por lo que

$$\Delta H_m(2) < 0.$$

Además,

$$\begin{aligned}\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1) &= [\Delta G_m(2) - \Delta G_m(1)] \\ &\quad + T[\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)] < 0,\end{aligned}$$

porque ambas diferencias entre corchetes son negativas.

La tabla completa es:

Magnitud	Signo
$\Delta G_m(1)$	+
$\Delta G_m(2)$	—
$\Delta H_m(1)$	—
$\Delta H_m(2)$	—
$\Delta S_m(1)$	—
$\Delta S_m(2)$	—
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	—
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	—

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: El ion ditionato

El ion ditionato ($S_2O_6^{2-}$) es un ion inorgánico bastante inerte. Puede prepararse haciendo burbujear dióxido de azufre de forma continua en agua enfriada con hielo, a la que se añade dióxido de manganeso en pequeñas porciones. En estas condiciones se forman iones ditionato y sulfato.

7.1 Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las dos reacciones.

Una vez completada la reacción, se añade $Ba(OH)_2$ a la mezcla hasta que los iones sulfato hayan precipitado por completo. A continuación, se añade Na_2CO_3 .

7.2 Escriba la ecuación ajustada de la reacción que tiene lugar al añadir Na_2CO_3 .

Después se cristaliza el ditionato de sodio evaporando parte del disolvente. Los cristales preparados se disuelven fácilmente en agua y no producen un precipitado con una disolución de $BaCl_2$. Cuando el sólido se calienta y se mantiene a $130^\circ C$, se observa una pérdida de masa del 14.88 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y no produce un precipitado con una

disolución de BaCl_2 . Cuando otra muestra de los cristales originales se mantiene a 300°C durante unas horas, se produce una pérdida de masa del 41.34 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y produce un precipitado blanco con una disolución de BaCl_2 .

7.3 Indique la composición de los cristales preparados y escriba las ecuaciones ajustadas de los dos procesos que tienen lugar durante el calentamiento.

Aunque el ion ditionato es un agente reductor bastante bueno desde el punto de vista termodinámico, no reacciona con oxidantes en disolución a temperatura ambiente. Sin embargo, a 75°C puede oxidarse en disoluciones ácidas. Se llevó a cabo una serie de experimentos cinéticos utilizando bromo como oxidante.

7.4 Escriba la ecuación química ajustada de la reacción entre el bromo y el ion ditionato.

Se determinaron las velocidades iniciales (v_0) de la reacción en una serie de experimentos a 75°C .

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol dm^{-3})	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol dm^{-3})	$[\text{H}^+]_0$ (mol dm^{-3})	v_0 ($\text{nmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

7.5 Determine el orden de la reacción respecto a Br_2 , H^+ y $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, la ecuación de velocidad experimental y el valor y la unidad de la constante de velocidad.

En experimentos similares se han utilizado cloro, ion bromato, peróxido de hidrógeno e ion cromato como agentes oxidantes a 75°C . Las ecuaciones de velocidad de estos procesos son análogas a la observada con bromo, las unidades de todas las constantes de velocidad son las mismas y sus valores son 2.53×10^{-5} (Cl_2), 2.60×10^{-5} (BrO_3^-), 2.56×10^{-5} (H_2O_2) y 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

También se realizaron experimentos en una disolución ácida de ditionato de sodio sin ningún agente oxidante. Al seguir los procesos mediante espectrofotometría UV, se observó la aparición lenta de una nueva banda de absorción alrededor de 275 nm. Aunque el ion hidrogenosulfato es un producto detectable de la reacción, no absorbe luz por encima de 200 nm.

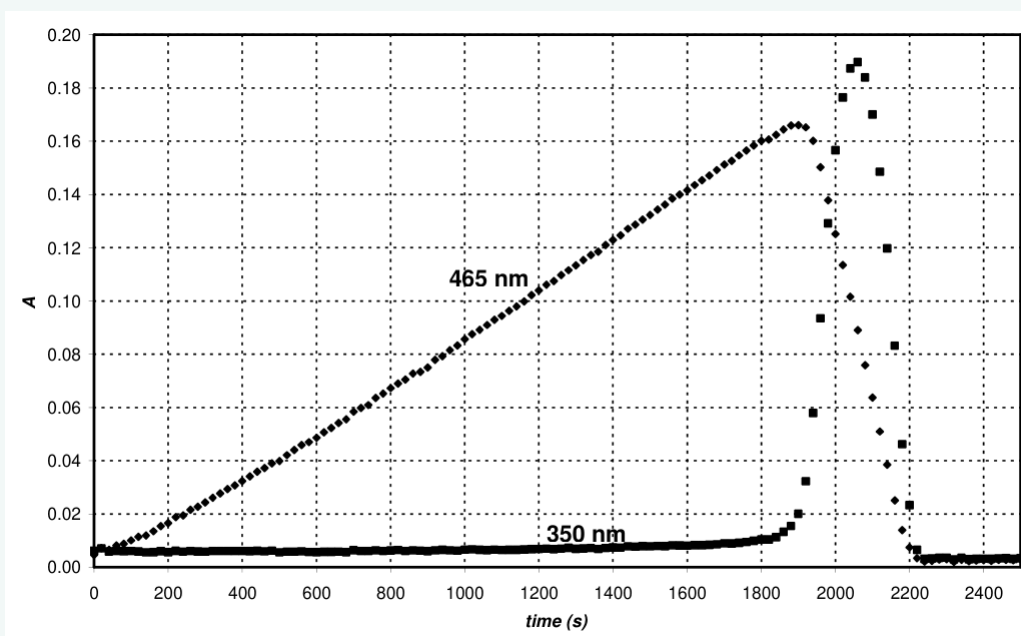
7.6 Indique la fórmula de la especie principal responsable de la nueva banda de absorción y escriba la ecuación ajustada de la reacción química que tiene lugar en ausencia de oxidantes.

Se llevó a cabo un experimento para seguir la absorbancia a 275 nm con las concentraciones iniciales $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol dm}^{-3}$, y una temperatura de 75°C . Se obtuvo una curva cinética de pseudoprimer orden con un tiempo de semirreacción de 10 horas y 45 minutos.

7.7 Calcule la constante de velocidad de la reacción.

Proponga una ecuación química ajustada para la etapa determinante de la velocidad de las reacciones en las que se utilizó un agente oxidante.

Cuando se utilizó el ion peryodato (que está presente como H_4IO_6^- en disolución acuosa) como oxidante del ion ditionato, se registraron las dos curvas cinéticas representadas en la gráfica a 75°C , en el mismo experimento y a dos longitudes de onda diferentes. Las concentraciones iniciales fueron $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol dm}^{-3}$. A 465 nm, solo absorbe I_2 y su coeficiente de absorción molar es $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A 350 nm, solo absorbe I_3^- y su coeficiente de absorción molar es $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La longitud del trayecto óptico fue de 0.874 cm.



7.8 Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones que tienen lugar en la región en la que aumenta la absorbancia a 465 nm y en la región en la que disminuye la absorbancia a 465 nm.

Calcule el tiempo esperado para alcanzar la absorbancia máxima de la curva cinética medida a 465 nm.

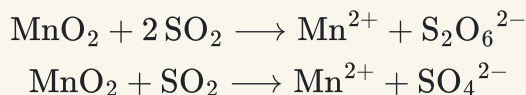
Estime la relación esperada entre las pendientes de las regiones creciente y decreciente de la curva cinética medida a 465 nm.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

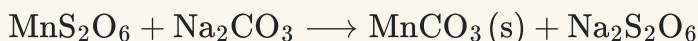
Respuestas

Los nombres de las especies y sus SMILES se proporcionan en los apartados correspondientes de la Solución y se aplican a todas las ecuaciones siguientes.

- 7.1



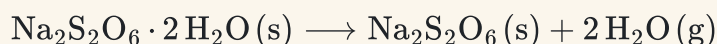
- 7.2



El carbonato también precipita cualquier resto de bario disuelto como carbonato de bario.

- 7.3 Los cristales son de **ditionato de sodio dihidrato**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

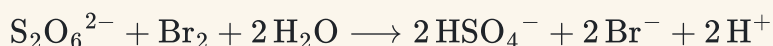
A 130 °C:



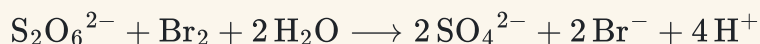
La descomposición posterior a 300 °C es:



- 7.4



De forma equivalente:

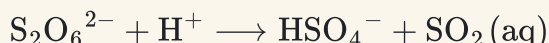


- 7.5 Órdenes respecto a Br_2 , H^+ y $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$: **0, 1 y 1**, respectivamente.

$$\boxed{v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}, \quad \boxed{k \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

a 75 °C.

- 7.6 La especie absorbente es el **dióxido de azufre disuelto**, $\text{SO}_2(\text{aq})$.

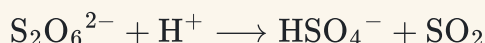


- 7.7

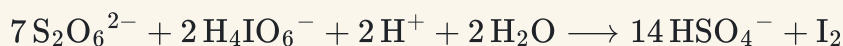
$$\boxed{k_{\text{obs}} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

$$\boxed{k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]} \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

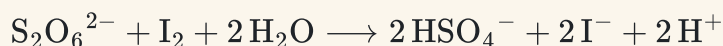
Una reacción determinante de la velocidad compatible con los resultados es:



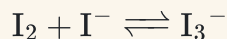
- **7.8** Durante el aumento de la absorbancia, la reacción global es:



Durante la disminución de la absorbancia:



La señal transitoria del triyoduro se debe a:



El tiempo previsto para alcanzar el máximo y la relación de pendientes son:

$$t_{\max} \approx 1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}$$

$$|m_{\text{increase}}| : |m_{\text{decrease}}| \approx 1 : 7$$

Por tanto, la relación con signo es $m_{\text{increase}}/m_{\text{decrease}} \approx -1/7$.

Solución

Los SMILES separados por puntos para sales e hidratos especifican su composición iónica, no su estructura cristalina ni la geometría de hidratación.

7.1 — Formación de ditionato y sulfato

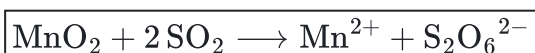
Las especies pertinentes son:

Especie	SMILES
Ion ditionato, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Dióxido de azufre, SO_2	O=S=O
Ion sulfato, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ion manganeso(II), Mn^{2+}	[Mn+2]
Óxido de manganeso(IV), MnO_2	[Mn+4].[O-2].[O-2]

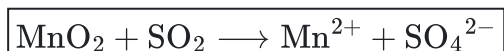
El SMILES del dióxido de manganeso es una representación iónica formal de la unidad fórmula de un sólido extendido. El ditionato contiene un enlace S-S que une dos centros de azufre aproximadamente tetraédricos.

El manganeso se reduce de +4 a +2, aceptando dos electrones. El azufre parte de +4 en el dióxido de azufre.

La formación de ditionato eleva a +5 el estado de oxidación de cada uno de los dos átomos de azufre, aportando los dos electrones necesarios:



Alternativamente, la oxidación de un átomo de azufre a +6 aporta dos electrones y produce sulfato:



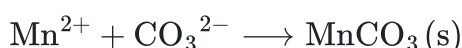
Ambas ecuaciones están ajustadas en átomos y carga sin necesidad de añadir agua ni iones hidrógeno.

7.2 — Adición de carbonato de sodio

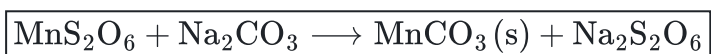
Las especies adicionales son:

Especie	SMILES
Ditionato de manganeso(II), MnS_2O_6	[Mn+2].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Carbonato de sodio, Na_2CO_3	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Ion carbonato, CO_3^{2-}	[O-]C(=O)[O-]
Carbonato de manganeso(II), MnCO_3	[Mn+2].[O-]C(=O)[O-]
Ditionato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Ion bario, Ba^{2+}	[Ba+2]
Carbonato de bario, BaCO_3	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]

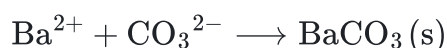
Tras eliminar el sulfato, el carbonato precipita el manganeso(II) que permanece disuelto:



La ecuación correspondiente, escrita con las sales, muestra la formación de ditionato de sodio soluble:



También se elimina cualquier resto de bario soluble procedente de la adición anterior:



7.3 — Composición y descomposición térmica

Las especies adicionales son:

Especie	SMILES
Ditionato de sodio dihidrato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-].O.O
Agua, H_2O	O
Sulfato de sodio, Na_2SO_4	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Sulfato de bario, BaSO_4	[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]

Supongamos que los cristales son $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Utilizando masas atómicas estándar redondeadas,

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6) = 206.10 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}.$$

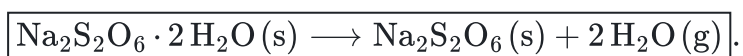
La ausencia de un precipitado de bario después de calentar a 130°C es compatible con la conservación del ditionato. Al atribuir la primera pérdida de masa al agua, se obtiene

$$\frac{18.016n}{206.10 + 18.016n} = 0.1488.$$

Por tanto,

$$n = \frac{0.1488(206.10)}{18.016(1 - 0.1488)} = 1.9998 \approx 2.$$

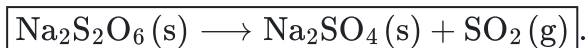
Así, los cristales son de **ditionato de sodio dihidrato**, y la deshidratación es



La masa molar del hidrato es aproximadamente $242.132 \text{ g mol}^{-1}$. Tras el tratamiento a 300°C , la masa restante por mol de hidrato original es

$$(1 - 0.4134)(242.132) = 142.03 \text{ g}.$$

Esto coincide con un mol de sulfato de sodio, $M \approx 142.04 \text{ g mol}^{-1}$. Por tanto, el ditionato anhidro se descompone por desproporción:



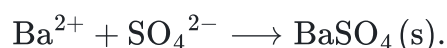
Un átomo de azufre pasa de +5 a +6, y el otro de +5 a +4. Partiendo de los cristales originales, la reacción global es



La pérdida total de masa prevista es

$$\frac{64.06 + 2(18.016)}{242.132} \times 100\% = 41.34\%.$$

El residuo de sulfato explica el precipitado blanco:



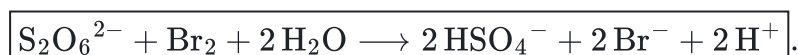
7.4 — Oxidación con bromo

Las especies adicionales son:

Especie	SMILES
Bromo, Br_2	<chem>BrBr</chem>
Ion bromuro, Br^-	<chem>[Br-]</chem>
Ion hidrógeno, H^+	<chem>[H+]</chem>
Ion hidrogenosulfato, HSO_4^-	<chem>OS(=O)(=O)[O-]</chem>

La notación del ion hidrógeno representa la acidez acuosa; no describe la solvatación del protón.

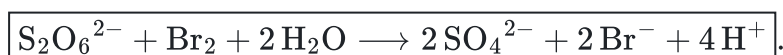
La oxidación de los dos átomos de azufre de +5 a +6 libera dos electrones. Una molécula de bromo acepta estos electrones para formar dos iones bromuro. Al escribir hidrogenosulfato como producto del azufre en disolución ácida, se obtiene



Utilizando



la ecuación equivalente expresada con sulfato es



7.5 — Ley de velocidad y constante de velocidad

Escribimos la ley de velocidad empírica como

$$v = k[\text{Br}_2]^a[\text{H}^+]^b[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]^c.$$

Las concentraciones variadas de forma independiente permiten establecer los órdenes:

- Cambiar la concentración de bromo de 0.100 a $0.500 \text{ mmol dm}^{-3}$ deja la velocidad prácticamente inalterada, por lo que $a = 0$.
- Aumentar cinco veces la concentración de ditionato, de 0.0100 a $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$, cambia la velocidad de 129 a 640 , aproximadamente cinco veces. Por tanto, $c = 1$.

- Aumentar cinco veces la concentración de iones hidrógeno, de 0.100 a $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$, cambia la velocidad de 128 a 640 , exactamente cinco veces según los valores indicados. Por tanto, $b = 1$.

En consecuencia,

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}].$$

Utilizando el primer experimento,

$$k = \frac{640 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(0.500 \text{ mol dm}^{-3})(0.0500 \text{ mol dm}^{-3})} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

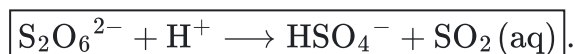
El orden empírico global es dos.

7.6 — Reacción sin oxidante

La especie absorbente es el **dióxido de azufre**, $\text{SO}_2(\text{aq})$, SMILES O=S=O.

El ditionato puede experimentar desproporción: un átomo de azufre se oxida de $+5$ a $+6$, produciendo hidrogenosulfato, mientras que el otro se reduce a $+4$. En el medio fuertemente ácido, este último producto se encuentra predominantemente como dióxido de azufre disuelto.

La ecuación ajustada es



Según el enunciado, el hidrogenosulfato no absorbe a 275 nm , por lo que la banda que aumenta se atribuye al dióxido de azufre producido.

7.7 — Tiempo de semirreacción y reacción determinante de la velocidad

El ion hidrógeno se encuentra en gran exceso respecto al ditionato, por lo que su concentración permanece aproximadamente constante. En consecuencia,

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = k_{\text{obs}}[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}],$$

donde

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+].$$

El tiempo de semirreacción es

$$t_{1/2} = 10(3600) + 45(60) = 38700 \text{ s}.$$

Para una disminución de primer orden,

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693147}{38700} = \boxed{1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

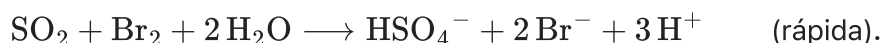
La constante de segundo orden correspondiente es

$$k = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.70} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

Este valor concuerda con el resultado obtenido con bromo y con las constantes de los demás oxidantes. Junto con el orden cero respecto al bromo, esto respalda una reacción lenta común en la que no interviene el oxidante:



El dióxido de azufre liberado se oxida después rápidamente. Por ejemplo, con bromo,



La suma de estas dos reacciones da la ecuación global de 7.4. Este es un mecanismo cinético compatible con los resultados; los datos de velocidad por sí solos no establecen de forma unívoca sus etapas elementales microscópicas.

7.8 — Peryodato, formación de yodo y consumo de yodo

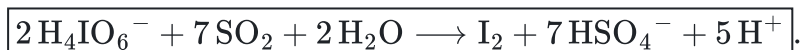
Las especies adicionales son:

Especie	SMILES
Ion tetrahidrogenoortoperyodato, H_4IO_6^-	[O-][I+](O)(O)(O)(O)[O-]
Yodo, I_2	II
Ion yoduro, I^-	[I-]
Ion triyoduro, I_3^-	I[I-]I

El SMILES del peryodato es una representación con separación de cargas; el yodo tiene seis átomos de oxígeno vecinos en una disposición aproximadamente octaédrica. El triyoduro es lineal y presenta un enlace de tres centros y cuatro electrones, que el SMILES con enlaces simples no describe por completo.

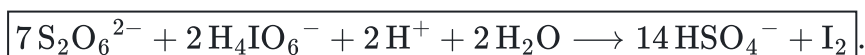
Aumento de la absorbancia a 465 nm.

La reacción lenta de 7.7 suministra dióxido de azufre. El peryodato oxida rápidamente este dióxido de azufre mientras se reduce a yodo:



La estequiometría se deduce del balance de electrones: dos átomos de yodo pasan cada uno del estado de oxidación +7 al 0, aceptando catorce electrones; siete moléculas de dióxido de azufre aportan dos electrones cada una.

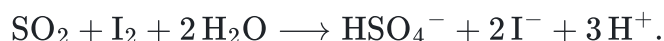
Al sumar siete veces la reacción lenta de descomposición del ditionato, se obtiene



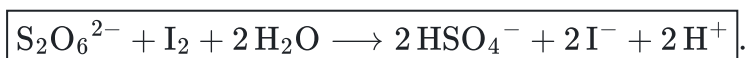
Así, **siete iones ditionato producen una molécula de yodo**, y la absorbancia a 465 nm aumenta.

Disminución de la absorbancia a 465 nm.

Una vez agotado el peryodato, el dióxido de azufre recién generado reduce el yodo:

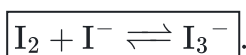


Al incluir la descomposición lenta del ditionato, se obtiene

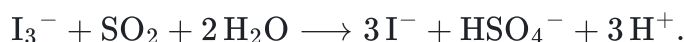


Ahora **un ion ditionato consume una molécula de yodo**.

A medida que se acumula yoduro, parte del yodo restante forma triyoduro:



Esto explica la señal transitoria a 350 nm. El triyoduro también acaba reduciéndose:



Tiempo para alcanzar la absorbancia máxima del yodo.

El máximo se alcanza aproximadamente cuando todo el peryodato se ha convertido en yodo. La cantidad necesaria de ditionato descompuesto por unidad de volumen es

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = \frac{7}{2}[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = \frac{7}{2}(5.3 \times 10^{-4}) = 1.855 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Esto representa solo

$$\frac{1.855 \times 10^{-3}}{0.0519} \times 100\% = 3.57\%$$

del ditionato inicial, por lo que resulta adecuado considerar una velocidad aproximadamente constante:

$$v \simeq (2.56 \times 10^{-5})(0.728)(0.0519) = 9.67 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Por tanto,

$$t_{\max} \simeq \frac{1.855 \times 10^{-3}}{9.67 \times 10^{-7}} = \boxed{1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}}.$$

Si se tiene en cuenta el consumo de ditionato manteniendo constante la acidez, se obtiene la siguiente pequeña corrección:

$$t_{\max} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{(7/2)[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0}\right)}{k[\text{H}^+]} \approx 1.95 \times 10^3 \text{ s}.$$

Ambas estimaciones son compatibles con la gráfica.

La altura esperada del máximo proporciona una comprobación estequiométrica independiente.

Despreciando la pequeña cantidad de triyoduro cerca del máximo de yodo,

$$[\text{I}_2]_{\max} \simeq \frac{5.3 \times 10^{-4}}{2} = 2.65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La ley de Beer–Lambert da entonces

$$A_{465, \max} = \varepsilon l [\text{I}_2]_{\max} = (715)(0.874)(2.65 \times 10^{-4}) \approx 0.166,$$

en concordancia con el máximo representado en la gráfica.

La absorbancia aparentemente elevada del triyoduro no implica una concentración igualmente elevada: su máximo $A_{350} \approx 0.19$ corresponde tan solo a

$$[\text{I}_3^-]_{\max} \approx \frac{0.19}{11000(0.874)} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Relación de pendientes.

Sea v la velocidad aproximadamente constante de descomposición del ditionato. Si se ignora la redistribución transitoria en forma de triyoduro,

$$\left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{increase}} = \frac{v}{7}, \quad \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{decrease}} = -v.$$

Como $A_{465} = \varepsilon l [\text{I}_2]$, la misma relación se aplica a las pendientes de la absorbancia:

$$\frac{m_{\text{increase}}}{m_{\text{decrease}}} \approx -\frac{1}{7}.$$

Por tanto, se espera que la región decreciente tenga una pendiente de magnitud aproximadamente **siete veces mayor**. La formación de triyoduro y la pequeña disminución de la concentración de ditionato provocan desviaciones respecto a esta estimación sencilla.

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

Problema 8: Fotoquímica de las disoluciones de cloruro de cerio(III)

La Srta. Z era una estudiante brillante cuyo proyecto de investigación consistía en medir la complejación de todos los iones lantánidos(III) con ligandos complejantes de nuevo diseño. Un día estaba monitorizando en un espectrofotómetro la absorción UV-VIS de Ce(III) con un ligando de capacidad complejante particularmente baja. Observó que, al finalizar el experimento de 12 horas, se habían formado algunas pequeñas burbujas en la cubeta cerrada. Pronto se dio cuenta de que la presencia del ligando no era necesaria para observar la formación de burbujas y continuó sus experimentos con una disolución acidificada de CeCl_3 . Nunca se formaban burbujas cuando simplemente mantenía la disolución en el espectrofotómetro sin encender el instrumento. A continuación, la Srta. Z utilizó un pequeño matraz de cuarzo en el que sumergió un electrodo selectivo de iones cloruro y del que también podía extraer muestras periódicamente para realizar medidas espectrofotométricas. Calibró el electrodo selectivo de iones cloruro utilizando dos disoluciones diferentes de NaCl y obtuvo los siguientes resultados:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

8.1 Dé una fórmula para calcular la concentración de iones cloruro de una muestra desconocida a partir de la lectura del potencial del electrodo (E).

La Srta. Z también determinó el coeficiente de absorción molar del Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 295 nm y, como precaución, también el del Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

8.2 Dé una fórmula para calcular la concentración de Ce^{3+} a partir de una lectura de absorbancia a 295 nm (A) medida en una disolución que contiene CeCl_3 (longitud del paso óptico de la cubeta: 1.000 cm).

La Srta. Z preparó una disolución que contenía 0.0100 mol/dm^3 de CeCl_3 y 0.1050 mol/dm^3 de HCl , e inició su experimento encendiendo una lámpara de cuarzo. El HCl no absorbe a 295 nm.

8.3 ¿Cuáles eran las lecturas iniciales esperadas de absorbancia ($A_{295 \text{ nm}}$) y potencial (E)?

Antes del experimento cuantitativo, la Srta. Z recogió el gas formado en una disolución cuidadosamente neutralizada de naranja de metilo (indicador ácido-base y redox). Aunque vio burbujas atravesando la disolución, el color no cambió ni perdió intensidad, ni siquiera al cabo de

un día.

8.4 Dé la fórmula de dos gases, constituidos por elementos presentes en la muestra iluminada, cuya presencia quedaría descartada por los resultados de este experimento.

Durante su experimento cuantitativo registró periódicamente los valores de absorbancia y potencial. La incertidumbre de las medidas espectrofotométricas es de ± 0.002 y la exactitud de las medidas de potencial es de ± 0.3 mV.

tiempo (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

8.5 Estime la velocidad media de variación de las concentraciones de Ce^{3+} , Cl^- y H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt = d[\text{Cl}^-]/dt = d[\text{H}^+]/dt = ?$$

Al día siguiente, la Srta. Z utilizó un haz intenso de luz monocromática (254 nm) con una intensidad de 0.0500 W. Hizo pasar esta luz a través de un fotorreactor de cuarzo de 5 cm de longitud lleno de la misma disolución ácida de CeCl_3 que había utilizado anteriormente. Midió el coeficiente de absorción molar del Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 254 nm.

8.6 ¿Qué porcentaje de la luz se absorbe en este montaje experimental?

El equipo le permitía conducir el gas primero a través de un tubo desecante que eliminaba las trazas de vapor de agua y después a una cámara cerrada cuyo volumen era de 68 cm^3 . La cámara estaba equipada con un manómetro de alta precisión y un dispositivo de ignición. Primero llenó la cámara con argón seco hasta una presión de 102165 Pa y después encendió la lámpara. En 18.00 horas, la presión alcanzó 114075 Pa. La temperatura del equipo era de 22.0°C .

8.7 Estime la cantidad de sustancia del gas recogido en la cámara.

En ese momento, la Srta. Z apagó la luz y pulsó el botón de ignición. Cuando la cámara se enfrió hasta la temperatura inicial, la presión final fue de 104740 Pa.

8.8 Proponga la(s) fórmula(s) del (de los) gas(es) formado(s) y recogido(s), y escriba la ecuación ajustada de la reacción química original que tiene lugar bajo iluminación.

8.9 ¿Cuál sería la presión final después de la ignición si la cámara se hubiera estado llenando durante 24 horas antes de la ignición?

8.10 Estime el rendimiento cuántico de formación de productos en la disolución de Ce(III) .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 8.1** Para el ion cloruro, Cl^- ($[\text{Cl}^-]$):

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- **8.2** Para el ion cerio(III), Ce^{3+} ($[\text{Ce}^{3+}]$), en la disolución inicial:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- **8.3** $A_{295 \text{ nm}} = 0.352$, $E = 19.2 \text{ mV}$.

- **8.4** Cloruro de hidrógeno, HCl ($[\text{H}][\text{Cl}]$), y cloro, Cl_2 (ClCl).

- **8.5** Las tres velocidades medias son indistinguibles de cero:

$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Aquí, H^+ designa el ion hidrógeno o protón ($[\text{H}^+]$).

- **8.6** $100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%$.

- **8.7** $n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

- **8.8** Hidrógeno, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$), y oxígeno, O_2 ($\text{O}=\text{O}$), en una proporción molar de 2 : 1. El agua (O) experimenta una descomposición fotoquímica:



bajo iluminación, con el cerio(III) actuando como fotocatalizador.

- **8.9** $p_{\text{final}} = 104740 \text{ Pa}$.

- **8.10** Contando ambos productos gaseosos:

$$\Phi_{\text{gas}} = 0.048 \text{ moléculas por fotón absorbido}.$$

Los rendimientos de los productos individuales son

$$\Phi_{\text{H}_2} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = 0.016.$$

Solución

Los SMILES especifican las especies químicas y su conectividad; no representan la solvatación acuosa ni la geometría de coordinación del cerio. El SMILES del oxígeno $\text{O}=\text{O}$ no codifica su espín triplete en el estado fundamental.

8.1

El electrodo de cloruro presenta una respuesta logarítmica a la concentración:

$$E = a + b \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Las dos concentraciones de calibración difieren en un factor de diez, lo que da

$$b = \frac{-32.2 - 26.9}{\log_{10}(1.000) - \log_{10}(0.1000)} = -59.1 \text{ mV}.$$

A $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$, el logaritmo es cero, por lo que $a = -32.2 \text{ mV}$. Por tanto,

$$\frac{E}{\text{mV}} = -32.2 - 59.1 \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right),$$

y, en consecuencia,

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2

La ley de Beer–Lambert es

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Para una disolución cuyo cerio está presente como cerio(III),

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{(35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.000 \text{ cm})},$$

por lo que

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Si también hubiera cerio(IV), Ce^{4+} ($[\text{Ce}^{4+}]$), habría que incluir su contribución:

$$A = \ell (\varepsilon_3 [\text{Ce}^{3+}] + \varepsilon_4 [\text{Ce}^{4+}]).$$

8.3

El cloruro de cerio(III), CeCl_3 ($[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$), aporta tres iones cloruro por cada ion cerio. El cloruro de hidrógeno disuelto aporta un ion cloruro por unidad fórmula. Así,

$$[\text{Cl}^-]_0 = 3(0.0100) + 0.1050 = 0.1350 \text{ mol dm}^{-3}.$$

La absorbancia inicial es

$$A_0 = (35.2)(1.000)(0.0100) = \boxed{0.352}.$$

El potencial inicial del electrodo es

$$E_0 = -32.2 - 59.1 \log_{10}(0.1350) = 19.197 \dots \text{ mV},$$

o bien

$$\boxed{E_0 = 19.2 \text{ mV}.}$$

8.4

Los dos gases descartados son:

- **Cloruro de hidrógeno**, HCl : su disolución acidificaría la disolución del indicador cuidadosamente neutralizada y cambiaría el color del naranja de metilo.
- **Cloro**, Cl_2 : decoloraría el indicador por oxidación; su reacción con el agua también acidifica la disolución.

La ausencia tanto de un cambio de color como de una pérdida de intensidad del color descarta la presencia de estos gases en cantidades detectables en este experimento cualitativo.

8.5

Una absorbancia constante y un potencial del electrodo constante son compatibles con todas las lecturas dentro de las incertidumbres indicadas. En particular, las variaciones entre los valores iniciales y finales son de tan solo

$$\Delta A = 0.3499 - 0.3496 = 0.0003, \quad \Delta E = 19.2 - 19.0 = 0.2 \text{ mV}.$$

Ninguna de ellas permite establecer una tendencia en la concentración.

La absorbancia también descarta una conversión neta detectable de cerio(III) en cerio(IV). Sea $c_T = c_3 + c_4$ la concentración total de cerio, que se conserva. Entonces

$$A = \ell [\varepsilon_3 c_T + (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) c_4].$$

Dado que

$$\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 3967 - 35.2 = 3931.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

incluso una pequeña acumulación de cerio(IV) aumentaría apreciablemente la absorbancia. Las medidas no muestran ningún cambio neto detectable en la distribución de los estados de oxidación del cerio.

De forma similar, el potencial constante del electrodo indica que no hay ningún cambio detectable en la concentración de cloruro. A esta acidez, el balance de cargas da

$$[\text{H}^+] + 3[\text{Ce}^{3+}] + 4[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Cl}^-].$$

En consecuencia, la concentración de iones hidrógeno también permanece constante dentro de la resolución experimental:

$$\boxed{\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

8.6

A 254 nm, la absorbancia a través del fotorreactor es

$$A_{254} = (2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5 \text{ cm})(0.0100 \text{ mol dm}^{-3}) = 120.$$

Como $A = -\log_{10}(I/I_0)$,

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-120}.$$

Por tanto, el porcentaje absorbido es

$$\boxed{100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%.$$

Se absorbe prácticamente toda la luz incidente.

8.7

La cantidad de argón, Ar ($[\text{Ar}]$), permanece invariable. A volumen y temperatura constantes, el aumento de presión se debe, por tanto, al gas recién recogido:

$$\Delta p = 114075 - 102165 = 11910 \text{ Pa}.$$

Utilizando

$$V = 68 \times 10^{-6} \text{ m}^3, \quad T = 22.0 + 273.15 = 295.15 \text{ K},$$

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

$$n_{\text{gas}} = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{(11910)(68 \times 10^{-6})}{(8.314)(295.15)} = 3.300 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Así, con la precisión del volumen indicado,

$$n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

8.8

La mezcla de gases reacciona al provocar la ignición, como demuestra la considerable disminución de presión. El hidrógeno es combustible, mientras que el oxígeno proporciona el oxidante necesario para la combustión en la cámara inicialmente llena de argón. Ambos gases son compatibles con la ausencia de cambios en el indicador naranja de metilo.

Las medidas de la disolución no muestran ningún consumo neto detectable de cerio(III), cloruro ni iones hidrógeno. Por tanto, el proceso global compatible con los resultados es la descomposición del agua inducida por la luz:



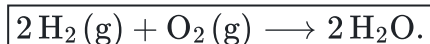
El cerio(III) absorbe la luz y se regenera en el proceso global. Los gases se producen en la proporción molar

$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1.$$

Por consiguiente, sus cantidades al cabo de 18 horas son

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} n_{\text{gas}} \simeq 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol},$$
$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} n_{\text{gas}} \simeq 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La ignición invierte la reacción global:



Después del enfriamiento, el agua recién formada se distribuye entre líquido y vapor.

8.9

La presión parcial del argón vuelve a su valor original cuando la cámara vuelve a su temperatura original. Así, después del experimento de 18 horas, la contribución del vapor de agua es

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 104740 - 102165 = 2575 \text{ Pa.}$$

La combustión produce dos moléculas de agua por cada tres moléculas de gas recogido. Si toda esta agua permaneciera en estado gaseoso, su contribución a la presión sería

$$p_{\text{H}_2\text{O}, \text{ todo en forma de vapor}} = \frac{2}{3}(11910) = 7940 \text{ Pa.}$$

La contribución observada es considerablemente menor, por lo que parte del agua se ha condensado. Por tanto, hay agua líquida presente y el vapor está saturado a la temperatura final.

Recoger los gases durante 24 horas produce más agua al provocar la ignición. A la misma temperatura final, el agua adicional aumenta la cantidad de líquido, mientras que la presión de vapor de equilibrio permanece igual. Por tanto,

$$p_{\text{final, 24h}} = 102165 + 2575 = 104740 \text{ Pa.}$$

8.10

El rendimiento cuántico es el número de moléculas de producto formadas por fotón absorbido. Según 8.6, se absorben prácticamente todos los fotones incidentes.

La energía luminosa suministrada en 18.00 horas es

$$Q = Pt = (0.0500 \text{ J s}^{-1})(18.00 \times 3600 \text{ s}) = 3240 \text{ J.}$$

Utilizando $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ y $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, la energía de un fotón de 254 nm es

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{254 \times 10^{-9}} = 7.82 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

La cantidad de fotones absorbidos, con $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, es

$$n_{\gamma} = \frac{Q}{N_A E_{\gamma}} = 6.88 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Contando todas las moléculas de gas recién formadas,

$$\Phi_{\text{gas}} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}}{n_{\gamma}} = \frac{3.300 \times 10^{-4}}{6.88 \times 10^{-3}} = \boxed{0.048}.$$

Esto significa aproximadamente **4.8 moléculas de gas por cada 100 fotones absorbidos**.

Para cada producto por separado,

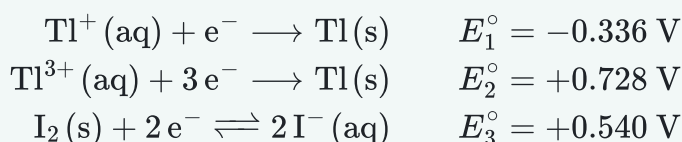
$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.016.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 9: Yoduros de talio

El talio existe en dos estados de oxidación diferentes: Tl^+ y Tl^{3+} . Los iones yoduro pueden combinarse con el yodo para formar iones triyoduro (I_3^-) en disoluciones acuosas.

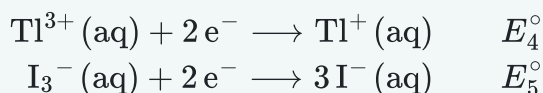
Los potenciales redox estándar de algunas reacciones relevantes son:



La constante de equilibrio de la reacción $\text{I}_2 (\text{s}) + \text{I}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_3^- (\text{aq})$: $K_1 = 0.459$.

Utilice $T = 25^\circ \text{C}$ en todo este problema.

9.1 Calcule los potenciales redox E_4° y E_5° de las siguientes reacciones:



9.2 Escriba las fórmulas empíricas de todos los compuestos neutros teóricamente posibles que contengan un ion talio y cualquier número de iones yoduro y/o triyoduro como aniones.

Hay una fórmula empírica que podría corresponder a dos compuestos diferentes. ¿Cuál es? Basándose en los potenciales redox estándar, ¿cuál de los dos isómeros mencionados anteriormente es el estable en condiciones estándar? Escriba la reacción química de isomerización del otro isómero del yoduro de talio.

La formación de complejos puede desplazar este equilibrio. La constante acumulativa de formación del complejo para la reacción $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \longrightarrow \text{TlI}_4^-$ es $\beta_4 = 10^{35.7}$

9.3 Escriba la reacción que tiene lugar cuando una disolución del isómero más estable del yoduro de talio se trata con un exceso de KI. Calcule la constante de equilibrio K_2 de esta reacción.

Si la disolución del isómero más estable se trata con un reactivo fuertemente básico, se puede observar la precipitación de una sustancia negra. Una vez eliminada el agua del precipitado, el material restante contiene un 89.5% de talio (en masa).

9.4 ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? Muestre sus cálculos. Escriba una ecuación ajustada de su formación.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

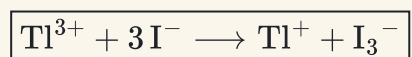
- **9.1**

$$E_4^\circ = +1.260 \text{ V}, \quad E_5^\circ = +0.550 \text{ V}.$$

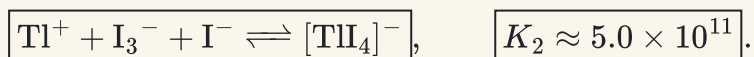
- **9.2** Las fórmulas empíricas posibles son



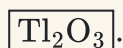
Hay seis composiciones iónicas porque TlI_3 puede ser yoduro de talio(III) o triyoduro de talio(I). **El triyoduro de talio(I) es el isómero estable**, con el SMILES iónico formal $[\text{Tl}^+] \cdot \text{I}^- [\text{I}^-] \text{I}^-$.



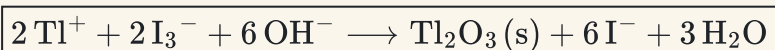
- **9.3** Se forma tetrayodotalato(III), $[\text{TlI}_4]^-$, con SMILES $[\text{Tl}^-] (\text{I}) (\text{I}) (\text{I}) \text{I}^-$:



- **9.4** El precipitado seco es **óxido de talio(III)**:



El SMILES iónico formal de su unidad fórmula es $[\text{Tl}^{+3}] \cdot [\text{Tl}^{+3}] \cdot [\text{O}^{-2}] \cdot [\text{O}^{-2}] \cdot [\text{O}^{-2}]$.



Solución

Utilizamos

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}.$$

Las especies utilizadas a continuación incluyen el ion talio(I) [Tl⁺], el ion talio(III) [Tl³⁺], el ion yoduro [I⁻], el yodo I₂ y el ion triyoduro [I₃⁻]. El triyoduro es lineal; el SMILES no describe por completo su enlace de tres centros y cuatro electrones.

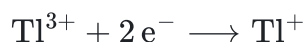
En los sólidos iónicos, los SMILES separados por puntos especifican unidades fórmula iónicas formales, no moléculas discretas ni redes cristalinas.

9.1 — Potenciales estándar de reducción

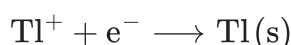
Los potenciales deben combinarse mediante las energías de Gibbs:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ.$$

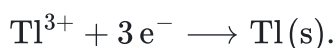
Al sumar



y



se obtiene



Por consiguiente,

$$-3FE_2^\circ = -2FE_4^\circ - FE_1^\circ,$$

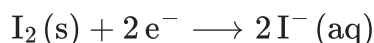
por lo que

$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = \frac{3(0.728) - (-0.336)}{2} = \boxed{1.260 \text{ V}}.$$

Para el segundo potencial, invertimos la reacción de formación del triyoduro:



Al sumarla a



se obtiene la semirreacción requerida:



Por tanto,

$$-2FE_5^\circ = RT \ln K_1 - 2FE_3^\circ,$$

y

$$\begin{aligned} E_5^\circ &= E_3^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 \\ &= 0.540 - \frac{(8.31446)(298.15)}{2(96485.3)} \ln(0.459) \\ &= 0.550003 \text{ V}. \end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{E_5^\circ = +0.550 \text{ V}}.$$

9.2 — Compuestos posibles y el isómero estable

Ambos aniones permitidos, I^- y I_3^- , tienen carga -1 . Por tanto, un compuesto neutro necesita un anión por cada Tl^+ , o tres aniones por cada Tl^{3+} .

Si m es el número de iones yoduro y n el número de iones triyoduro por ion talio, la neutralidad exige

$$m + n = z,$$

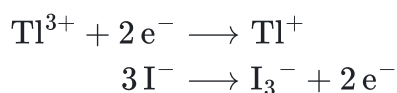
donde $z = 1$ o 3 . El número total de átomos de yodo es $m + 3n$.

Esto da todas las combinaciones permitidas:

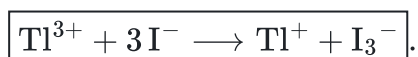
Fórmula empírica	Contenido iónico por unidad fórmula	Nombre y SMILES formal de la unidad fórmula
TlI	Tl^+, I^-	Yoduro de talio(I) — $[\text{Tl}^+] \cdot [\text{I}^-]$
TlI_3	$\text{Tl}^+, \text{I}_3^-$	Triyoduro de talio(I) — $[\text{Tl}^+] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$
TlI_3	$\text{Tl}^{3+}, 3\text{I}^-$	Yoduro de talio(III) — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-]$
TlI_5	$\text{Tl}^{3+}, 2\text{I}^-, \text{I}_3^-$	Diyoduro triyoduro de talio(III) — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$
TlI_7	$\text{Tl}^{3+}, \text{I}^-, 2\text{I}_3^-$	Yoduro bis(triyoduro) de talio(III) — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot [\text{I}^-] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$
TlI_9	$\text{Tl}^{3+}, 3\text{I}_3^-$	Tris(triyoduro) de talio(III) — $[\text{Tl}^{3+}] \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I} \cdot \text{I}[\text{I}^-]\text{I}$

La fórmula empírica duplicada es, por tanto, TlI_3 .

Para determinar el isómero favorecido, combinamos la reducción del talio(III) con la oxidación del yoduro:



La reacción neta es



Su potencial estándar de celda es

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_4^\circ - E_5^\circ = 1.260 - 0.550 = +0.710 \text{ V},$$

y, por tanto,

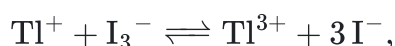
$$\Delta_r G^\circ = -2FE_{\text{cell}}^\circ \approx -137 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La energía de Gibbs negativa establece que **el triyoduro de talio(I) está favorecido** en la comparación en el estado estándar solicitada. La isomerización convierte el yoduro de talio(III) en triyoduro de talio(I).

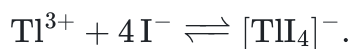
9.3 — Reacción con exceso de yoduro

El yoduro de potasio, KI , tiene el SMILES de unidad fórmula $[\text{K}^+] \cdot [\text{I}^-]$; su ion potasio $[\text{K}^+]$ es un ion espectador.

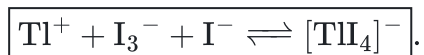
La formación de complejos estabiliza el talio(III). Sumamos la inversa de la reacción redox anterior,



a



Al cancelar Tl^{3+} y tres iones yoduro, se obtiene



El producto es tetrayodotalato(III), $[\text{TlI}_4]^{-}$ (I) (I) (I) I, con coordinación tetraédrica. En esta representación SMILES covalente, el átomo central tiene carga formal -1 ; el **estado de oxidación del talio sigue siendo $+3$** . El SMILES no especifica los ángulos de enlace tetraédricos.

Sea K_{iso} la constante de equilibrio de la isomerización directa de 9.2. Entonces

$$\ln K_{\text{iso}} = \frac{2F(E_4^{\circ} - E_5^{\circ})}{RT},$$

o, a 298.15 K,

$$\log_{10} K_{\text{iso}} = \frac{2(E_4^{\circ} - E_5^{\circ})}{0.059159 \text{ V}} \approx 24.003.$$

Como la reacción de formación del complejo se suma a la isomerización **inversa**,

$$K_2 = \frac{\beta_4}{K_{\text{iso}}}.$$

Así,

$$\log_{10} K_2 = 35.7 - 24.003 = 11.697,$$

$$\boxed{K_2} = \boxed{4.98 \times 10^{11} \approx 5.0 \times 10^{11}}.$$

Esta constante de equilibrio termodinámica adimensional es muy grande, lo que explica por qué el exceso de yoduro produce el complejo de talio(III).

9.4 — Identificación y formación del precipitado negro

La precipitación en una disolución fuertemente básica, seguida de la eliminación del agua, sugiere un óxido metálico. Para el óxido seco, consideramos 100.0 g de material:

$$m(\text{Tl}) = 89.5 \text{ g}, \quad m(\text{O}) = 10.5 \text{ g}.$$

Utilizando $M(\text{Tl}) = 204.38 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{Tl}) = \frac{89.5}{204.38} = 0.4379 \text{ mol},$$

$$n(\text{O}) = \frac{10.5}{16.00} = 0.6563 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$n(\text{Tl}) : n(\text{O}) = 1 : 1.499 \approx 2 : 3.$$

La fórmula empírica es



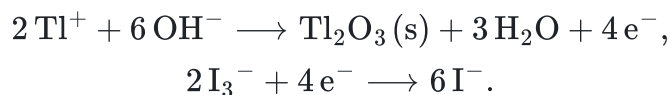
óxido de talio(III). Su representación iónica formal contiene iones talio(III) e iones óxido; estos últimos tienen el SMILES $[\text{O}^{2-}]$.

La fracción másica de talio calculada confirma la identificación:

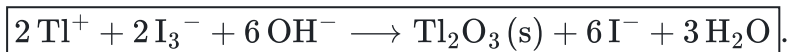
$$w(\text{Tl}) = \frac{2(204.38)}{2(204.38) + 3(16.00)} = 0.894912 = \boxed{89.49\%},$$

lo que concuerda con el 89.5% indicado.

La formación de este óxido oxida el talio(I) a talio(III), mientras que el triyoduro se reduce a yoduro. En disolución básica, las semirreacciones ajustadas son



Aquí, el ion hidróxido tiene el SMILES `[OH-]`, y el agua tiene el SMILES `O`. Al sumar las semirreacciones se obtiene



Esta ecuación describe la formación del óxido seco; el agua asociada al precipitado inicialmente hidratado se elimina durante el secado.

La solución se comprobó con la solución oficial.