

IChO 2010

Problemas teóricos y soluciones · Tokio, Japón · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2010/

Problema 1: Lord Rayleigh y el descubrimiento del argón

En 1894, Lord Rayleigh informó de que la masa del nitrógeno preparado por métodos químicos era diferente de la del nitrógeno extraído de la atmósfera, como se muestra en las Tablas 1 y 2. Posteriormente, esta diferencia se atribuyó a la presencia de argón en el *nitrógeno atmosférico*. Las masas de los gases se midieron utilizando un recipiente de vidrio de volumen conocido a presión atmosférica ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

Tabla 1. Masa de *nitrógeno químico* en el recipiente

A partir de óxido nítrico	2.3001 g
A partir de óxido nitroso	2.2990 g
A partir de nitrito de amonio purificado al rojo vivo	2.2987 g
A partir de urea	2.2985 g
A partir de nitrito de amonio purificado en frío	2.2987 g
Media	2.2990 g

Tabla 2. Masa de *nitrógeno atmosférico* en el recipiente

El O_2 se eliminó con cobre caliente (1892)	2.3103 g
El O_2 se eliminó con hierro caliente (1893)	2.3100 g
El O_2 se eliminó con hidróxido ferroso (1894)	2.3102 g
Media	2.3102 g

1.1 Calcule el volumen $V [\text{m}^3]$ del recipiente utilizado por Rayleigh a partir de la masa media del *nitrógeno químico*, que debía ser nitrógeno puro. Suponga que las mediciones se realizaron a una temperatura de 15.0°C .

1.2 Estime la fracción molar x de argón en el *nitrógeno atmosférico* de Rayleigh, suponiendo que el argón y el nitrógeno eran los únicos componentes. Utilice las masas medias del *nitrógeno atmosférico* y del *nitrógeno químico* para el cálculo.

Ramsay y Clève descubrieron helio en la cleveíta (un mineral compuesto por óxido de uranio y óxidos de plomo, torio y tierras raras; una variedad impura de uraninita) de forma independiente y prácticamente simultánea en 1895. El gas extraído de la roca presentaba una línea espectral característica en torno a 588 nm (indicada como D_3 en la Figura 1), que se había observado por primera vez en el espectro de una protuberancia solar durante un eclipse total en 1868, cerca de las conocidas líneas D_1 y D_2 del sodio.

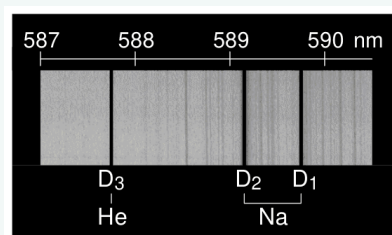


Figura 1. Líneas espectrales en torno a 588 nm

1.3 Calcule la energía $E [\text{J}]$ de un fotón con la longitud de onda de la línea D_3 del helio que se muestra en la Figura 1.

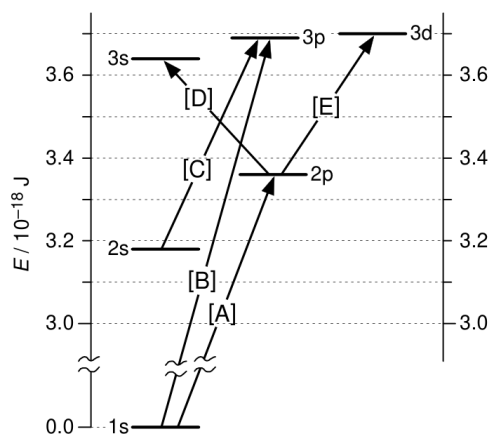


Figura 2. Diagrama de energías de los orbitales atómicos del helio cuando un electrón ocupa el orbital 1s.

La Figura 2 muestra un diagrama de energías de los orbitales atómicos del helio. Las flechas indican las transiciones «permitidas» según el principio espectroscópico.

1.4 Identifique la transición correspondiente a la línea D₃ del helio entre las transiciones [A] a [E] indicadas en la Figura 2. Marque una de las siguientes:

☐ [A] ☐ [B] ☐ [C] ☐ [D] ☐ [E]

1.5 ¿Cuál de las ecuaciones [A] a [D] que aparecen a continuación explica la presencia de helio en la cleveíta? Marque una.

- ☐ [A] $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
- ☐ [B] $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2 \text{He}$
- ☐ [C] $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
- ☐ [D] $^{235}\text{U} + \text{n} \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2 \text{n}$

El argón también se encuentra en minerales como el *malacón*.

1.6 ¿Cuál de las ecuaciones [A] a [D] que aparecen a continuación explica la presencia de argón en las rocas? Marque una.

- ☐ [A] $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
- ☐ [B] $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
- ☐ [C] $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \epsilon/\beta^+ \text{ (electron capture / positron emission)}$
- ☐ [D] $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

Una de las pruebas más sólidas del carácter monoatómico del argón y del helio es el cociente entre la capacidad calorífica a presión constante y la capacidad calorífica a volumen constante, $\gamma = C_p/C_V$, que es exactamente 5/3 (1.67 ± 0.01) para un gas monoatómico. Este cociente se obtuvo a partir de la medición de la velocidad del sonido v_s utilizando la siguiente ecuación, donde f y λ son la frecuencia y la longitud de onda del sonido, y R , T y M representan la constante molar de los gases, la temperatura absoluta y la masa molar, respectivamente.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

En una muestra de un gas desconocido, se midió una longitud de onda del sonido de $\lambda = 0.116 \text{ m}$ a una frecuencia de $f = 3520 \text{ Hz}$ ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$), una temperatura de 15.0°C y a presión atmosférica ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). La densidad ρ del gas medida en estas condiciones fue de $0.850 \pm 0.005 \text{ kg m}^{-3}$.

1.7 Calcule la masa molar M [kg mol^{-1}] de este gas.

1.8 Calcule el cociente de capacidades caloríficas γ de esta muestra de gas.

1.9 ¿De qué gas se trata? Elija y marque una de las opciones [A] a [D].

- ☐ [A] HCl
- ☐ [B] HF
- ☐ [C] Ne
- ☐ [D] Ar

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** $V = 1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.
- **1.2:** $x = 0.0114$, correspondiente a 1.14 mol% de argón.
- **1.3:** $E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$ por fotón.
- **1.4:** [E], la transición $2p \leftrightarrow 3d$; la emisión es $3d \rightarrow 2p$.
- **1.5:** [A], desintegración alfa del uranio-238.
- **1.6:** [C], conversión de potasio-40 en argón-40.
- **1.7:** $M = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$.
- **1.8:** $\gamma = 1.40$.
- **1.9:** [B], fluoruro de hidrógeno, HF, SMILES [H]F.

Solución

Los cálculos utilizan el modelo de gas ideal y

$$T = 273.15 + 15.0 = 288.15 \text{ K}.$$

El enunciado no proporciona las constantes físicas; los valores estándar utilizados aquí son

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

1.1

El nitrógeno puro es nitrógeno molecular, N_2 , SMILES $\text{N}\#\text{N}$, con una masa molar de 28.02 g mol^{-1} . Su cantidad de sustancia en el recipiente es

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.08205 \text{ mol}.$$

A partir de $pV = nRT$,

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.08205)(8.3145)(288.15)}{1.013 \times 10^5} \text{ m}^3 = \boxed{1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3}.$$

1.2

El argón, Ar, SMILES [Ar], tiene una masa molar de 39.95 g mol^{-1} .

A la misma presión y temperatura, y para el mismo volumen del recipiente, el nitrógeno puro y la mezcla contienen la misma cantidad total de gas. Si x es la fracción molar de argón, la masa molar media de la mezcla es

$$\overline{M} = (1 - x)M(\text{N}_2) + xM(\text{Ar}).$$

Por consiguiente,

$$\frac{m_{\text{atmospheric}}}{m_{\text{chemical}}} = \frac{\overline{M}}{M(\text{N}_2)} = 1 + x \frac{M(\text{Ar}) - M(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)}.$$

Despejando,

$$x = \left(\frac{2.3102}{2.2990} - 1 \right) \frac{28.02}{39.95 - 28.02} = 0.011442 \dots$$

y, por tanto,

$$\boxed{x = 0.0114 \quad \text{o} \quad 1.14 \text{ mol}\%}.$$

Esta es la fracción de argón en la muestra atmosférica de Rayleigh de la que se había eliminado el oxígeno.

1.3

La línea del helio —helio, He, SMILES [He]— tiene una longitud de onda de aproximadamente 588 nm. La energía de su fotón es

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Así,

$$E = \frac{(6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{588 \times 10^{-9} \text{ m}} = \boxed{3.38 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Una lectura más precisa de la línea, de aproximadamente 587.7 nm, da el mismo resultado con tres cifras significativas.

1.4

La energía del fotón debe ser igual a la separación entre los dos niveles:

$$\Delta E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.338 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Según la Figura 2, los niveles $2p$ y $3d$ se encuentran aproximadamente a $3.36 \times 10^{-18} \text{ J}$ y $3.70 \times 10^{-18} \text{ J}$, respectivamente. Su separación es

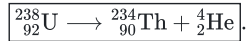
$$\Delta E \approx (3.70 - 3.36) \times 10^{-18} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J},$$

lo que coincide con la energía del fotón.

Por tanto, **marque [E]**. La flecha ascendente representa la absorción, $2p \rightarrow 3d$; la emisión de la misma línea espectral corresponde a $3d \rightarrow 2p$. El otro electrón permanece en el orbital $1s$.

1.5

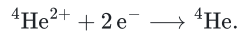
El uranio-238 experimenta desintegración alfa:



Se conservan tanto el número de nucleones como la carga nuclear:

$$238 = 234 + 4, \quad 92 = 90 + 2.$$

La partícula alfa emitida es un núcleo de helio-4, ${}^4\text{He}^{2+}$, SMILES [4He+2]. Tras frenarse, adquiere dos electrones:

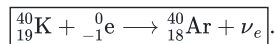


Esto produce helio-4 neutro, SMILES [4He], que puede acumularse en el mineral.

Por tanto, **marque [A]**. SMILES identifica la especie química; la transformación nuclear se especifica mediante la ecuación isotópica.

1.6

El potasio-40 puede formar argón-40 mediante captura electrónica:



Aquí, ν_e es un neutrino electrónico. El número másico sigue siendo 40, mientras que la carga nuclear disminuye de 19 a 18.

La alternativa de emisión de positrones incluida en la opción [C] es



Ambos procesos producen argón-40, ${}^{40}\text{Ar}$, SMILES [40Ar], que puede quedar atrapado en las rocas. Por tanto, **marque [C]**.

1.7

Combinando la ecuación de los gases ideales con $n = m/M$ y $\rho = m/V$,

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies M = \frac{\rho RT}{p}.$$

Por tanto,

$$M = \frac{(0.850 \text{ kg m}^{-3})(8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(288.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \boxed{2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}.$$

Propagando únicamente la incertidumbre indicada para la densidad,

$$\delta M = M \frac{\delta \rho}{\rho} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ kg mol}^{-1}.$$

Así, el resultado que incluye esa incertidumbre es

$$M = (0.02010 \pm 0.00012) \text{ kg mol}^{-1}.$$

1.8

La velocidad del sonido medida es

$$v_s = f\lambda = (3520 \text{ s}^{-1})(0.116 \text{ m}) = 408.32 \text{ m s}^{-1}.$$

Reordenando la relación proporcionada y sustituyendo $M = \rho RT/p$,

$$\gamma = \frac{Mv_s^2}{RT} = \frac{\rho v_s^2}{p}.$$

De ahí,

$$\gamma = \frac{(0.850)(408.32)^2}{1.013 \times 10^5} = 1.39898 \dots = \boxed{1.40}.$$

La incertidumbre de la densidad por sí sola da

$$\delta \gamma = \gamma \frac{0.005}{0.850} \approx 0.0082,$$

o, aproximadamente, $\gamma = 1.399 \pm 0.008$.

1.9

La masa molar medida es de aproximadamente 20.1 g mol^{-1} . Esto descarta el cloruro de hidrógeno, HCl , SMILES [H]Cl, y el argón, Ar , SMILES [Ar], cuyas masas molares son de aproximadamente 36.46 y 39.95 g mol^{-1} , respectivamente.

Tanto el fluoruro de hidrógeno, HF , SMILES [H]F, con $M \approx 20.01 \text{ g mol}^{-1}$, como el neón, Ne , SMILES [Ne], con $M \approx 20.18 \text{ g mol}^{-1}$, son compatibles con la medición de la masa molar.

El cociente de capacidades caloríficas permite distinguirlos. Un gas ideal monoatómico como el neón tiene

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_P = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67.$$

Un gas ideal diatómico con movimientos de traslación y rotación activos, pero con excitación vibracional despreciable, tiene

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_P = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40.$$

El cociente medido concuerda con el gas diatómico. Por tanto, **marque [B]: fluoruro de hidrógeno, HF, SMILES [H]F.**

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Estructura cristalina de los haluros de metales alcalinos

Estructura cristalina de un haluro de metal alcalino

En los cristales de compuestos iónicos, los cationes suelen disponerse en los intersticios de la red de empaquetamiento compacto de los aniones. La estructura de un cristal iónico, como el cloruro de sodio, se estabiliza cuando los cationes están en contacto con los aniones más próximos.

2.1 En el cristal de cloruro de sodio, tanto los iones Na^+ como los iones Cl^- forman una red cúbica centrada en las caras. Indique el número de iones Na^+ y Cl^- en una celda unidad y los números de coordinación de los iones Na^+ y Cl^- en el cristal de cloruro de sodio.

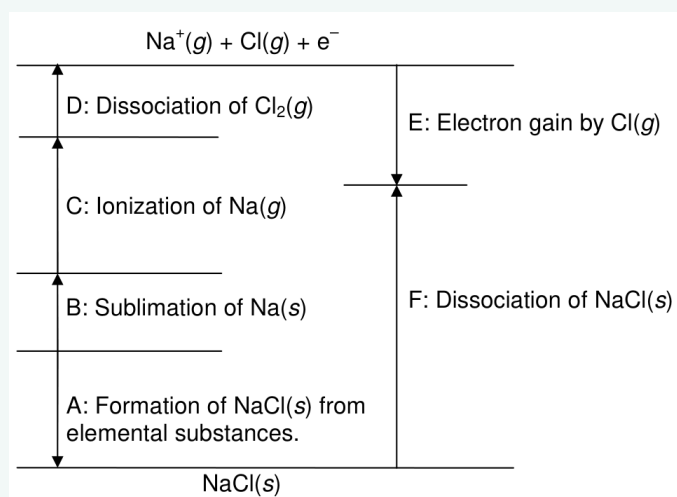
2.2 Los radios iónicos de los iones Na^+ y Cl^- en el cristal de cloruro de sodio son 0.102 nm y 0.181 nm, respectivamente.

Calcule la densidad [kg m^{-3}] del cristal de cloruro de sodio.

Ciclo de Born-Haber y entalpía reticular

En los compuestos inorgánicos iónicos, como el cloruro de sodio, el calor de formación de la red a partir de iones gaseosos es muy elevado, y la contribución de la variación de entropía es pequeña. Por tanto, la entalpía de formación de la red se estima a partir de datos de entalpía mediante un ciclo de Born-Haber.

2.3 La figura siguiente muestra el ciclo de Born-Haber del NaCl . Las etiquetas «g» y «s» representan los estados «gaseoso» y «sólido», respectivamente. Escriba las ecuaciones químicas de las etapas A y F.



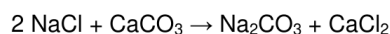
2.4 Calcule la entalpía de formación de la red del NaCl [kJ mol^{-1}] utilizando los siguientes datos de entalpía de las respectivas etapas del ciclo de Born-Haber anterior.

Formación de NaCl(s)	Sublimación de Na(s)	Ionización de Na(g)	Disociación de $\text{Cl}_2(\text{g})$	Captación de un electrón por Cl(g)
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

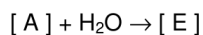
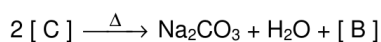
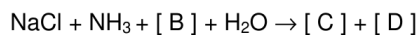
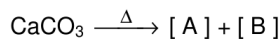
Síntesis de carbonato de sodio mediante el proceso de la sosa amoniacal (proceso Solvay)

El carbonato de sodio (sosa anhidra) es una materia prima utilizada en la fabricación de vidrio, medicamentos, detergentes alcalinos, etc.

2.5 La reacción química global del proceso de la sosa amoniacal se representa de la siguiente manera:



Esta reacción entre el cloruro de sodio y el carbonato de calcio no se produce directamente. El proceso comprende las cinco reacciones siguientes, en las que interviene el amoníaco:



donde Δ representa la aplicación de un tratamiento térmico. Sustituya $[\text{A}] - [\text{E}]$ por las fórmulas químicas de los compuestos adecuados en las reacciones anteriores.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

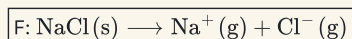
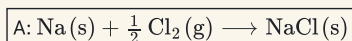
Los SMILES de las sales que aparecen a continuación especifican los iones que las constituyen. No codifican la red cristalina extendida ni su geometría de coordinación.

- **2.1:** La celda unidad cúbica convencional contiene **4 iones sodio**, Na^+ , $[\text{Na}^+]$, y **4 iones cloruro**, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$. Ambos iones tienen un número de coordinación de **6**, con **coordinación octaédrica**.

- **2.2:** Para el cloruro de sodio, NaCl , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$,

$$\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

- **2.3:**



El sodio se representa mediante $[\text{Na}]$; el cloro (dicloro), mediante ClCl . El SMILES del sodio no describe la red metálica.

- **2.4:**

$$\Delta H_{\text{formación de la red}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El proceso inverso, la etapa F, tiene $\Delta H_F = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **2.5:**

A: óxido de calcio, CaO , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^{-2}]$

B: dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

C: hidrogenocarbonato de sodio (bicarbonato de sodio), NaHCO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot \text{OC}(=\text{O})[\text{O}^-]$

D: cloruro de amonio, NH_4Cl , $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

E: hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$

Solución

2.1

Elegimos la celda cúbica convencional con iones cloruro en sus vértices y en los centros de sus caras. Un ion situado en un vértice se comparte entre ocho celdas, y un ion situado en el centro de una cara se comparte entre dos celdas. Por tanto,

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

Los iones sodio ocupan todos los huecos octaédricos de esta red de iones cloruro: los centros de las doce aristas y el centro del cuerpo. Un ion situado en el centro de una arista se comparte entre cuatro celdas, mientras que el ion situado en el centro del cuerpo pertenece por completo a una sola celda:

$$N_{\text{Na}^+} = 12 \left(\frac{1}{4} \right) + 1 = \boxed{4}.$$

Cada ion sodio tiene seis iones cloruro como vecinos más próximos, situados en las direcciones positiva y negativa de tres ejes mutuamente perpendiculares. Estos vecinos forman un octaedro a su alrededor. La misma descripción se aplica a los seis iones sodio vecinos de cada ion cloruro.

Así,

$$\boxed{\text{CN}(\text{Na}^+) = \text{CN}(\text{Cl}^-) = 6}.$$

2.2

Sea a la longitud de la arista de la celda cúbica. A lo largo de una arista, un ion cloruro situado en un vértice está en contacto con el ion sodio del centro de la arista. La distancia entre ellos es $a/2$, por lo que

$$\frac{a}{2} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}.$$

En consecuencia,

$$a = 2(0.102 + 0.181) \text{ nm} = 0.566 \text{ nm} = 5.66 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

El volumen de la celda es

$$V_{\text{celda}} = a^3 = (5.66 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 1.81321496 \times 10^{-28} \text{ m}^3.$$

Hay cuatro unidades fórmula de cloruro de sodio por celda, de modo que

$$m_{\text{celda}} = \frac{4M(\text{NaCl})}{N_A}.$$

El enunciado no proporciona las masas molares ni la constante de Avogadro. Utilizando los valores estándar

$$M(\text{NaCl}) = (22.99 + 35.45) \text{ g mol}^{-1} = 58.44 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

se obtiene

$$m_{\text{celda}} = \frac{4(58.44 \times 10^{-3})}{6.02214076 \times 10^{23}} = 3.88168 \times 10^{-25} \text{ kg}.$$

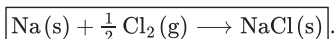
Por tanto,

$$\rho = \frac{m_{\text{celda}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{3.88168 \times 10^{-25}}{1.81321496 \times 10^{-28}} \text{ kg m}^{-3},$$

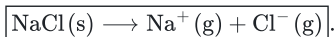
$$\boxed{\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

2.3

En la etapa A se forma un mol de cloruro de sodio sólido a partir de sus elementos en sus estados estándar: sodio sólido y cloro gaseoso. Como el cloro es diatómico, se requiere medio mol:



La flecha ascendente F representa la disociación del sólido en iones gaseosos separados:



Ambas ecuaciones conservan los átomos y la carga. La etapa F es la inversa de la formación de la red.

2.4

Escribimos la ruta alternativa desde los elementos hasta el cloruro de sodio sólido. El intermedio de cloro atómico, $\text{Cl}(\text{g})$, tiene el SMILES `[Cl]`.

Etapa	Reacción	Contribución de entalpía por mol de NaCl, kJ mol^{-1}
B: sublimación	$\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$	+109
C: ionización	$\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+496
D: disociación del cloro	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g})$	$+\frac{242}{2} = +121$
E: captación de un electrón	$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349
Formación de la red	$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}$	$\Delta H_{\text{formación de la red}}$

El valor de la disociación del cloro se divide entre dos porque los 242 kJ mol^{-1} indicados corresponden a la disociación de un mol de Cl_2 , que produce dos moles de átomos de cloro.

Al sumar las reacciones, se cancelan los intermedios gaseosos y el electrón, y queda la reacción de formación de la etapa A. Por tanto, la ley de Hess da

$$-411 = 109 + 496 + \frac{242}{2} - 349 + \Delta H_{\text{formación de la red}}.$$

Así,

$$\Delta H_{\text{formación de la red}} = -411 - (109 + 496 + 121 - 349) = -411 - 377,$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{formación de la red}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

El signo negativo indica que la formación de la red iónica libera calor.

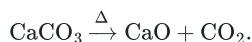
2.5

Las especies adicionales que aparecen en las reacciones completadas son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Carbonato de calcio	CaCO_3	<code>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</code>

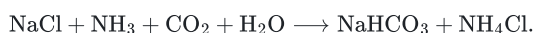
Nombre	Fórmula	SMILES
Amoníaco	NH ₃	N
Agua	H ₂ O	O
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	[Na+] . [Na+] . [O-]C(=O)[O-]
Cloruro de calcio	CaCl ₂	[Ca+2] . [Cl-] . [Cl-]

Al calentar carbonato de calcio se producen óxido de calcio y dióxido de carbono:



Por tanto, **A es CaO** y **B es CO₂**.

El dióxido de carbono reacciona con el amoníaco y el agua en la disolución de cloruro de sodio. El hidrogenocarbonato de sodio precipita debido a su solubilidad relativamente baja en las condiciones del proceso; el cloruro de amonio permanece en disolución:



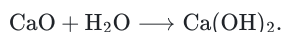
Así, **C es NaHCO₃** y **D es NH₄Cl**.

Al calentar hidrogenocarbonato de sodio se producen carbonato de sodio, agua y dióxido de carbono:



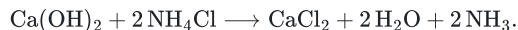
Esto confirma C y también regenera parte del dióxido de carbono utilizado en la reacción anterior.

El óxido de calcio reacciona con el agua para formar hidróxido de calcio:

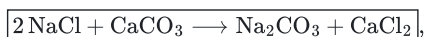


Por consiguiente, **E es Ca(OH)₂**.

Por último, el hidróxido de calcio, de carácter básico, regenera el amoníaco a partir del cloruro de amonio:



Para verificar la estequiometría global, tomamos dos veces la reacción de carbonatación y una vez cada una de las otras cuatro reacciones. Al cancelar los intermedios, el amoníaco, el dióxido de carbono y el agua, se obtiene



como se requería.

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 3: Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) se refiere a la cantidad de sustancias oxidables, como los compuestos orgánicos, presentes en una disolución de muestra y se utiliza como indicador de la calidad del agua de mares, lagos y marismas. Por ejemplo, la DQO del agua de abastecimiento se mantiene por debajo de 1 mg dm^{-3} . La DQO (mg dm^{-3}) se expresa mediante la masa de O₂ (mg) que acepta la misma cantidad de electrones que aceptaría el agente oxidante fuerte al tratar con él 1 dm^3 de una disolución de muestra. A continuación se presenta un ejemplo del procedimiento.

Procedimiento analítico

Se acidificó una disolución de muestra de un volumen de 1.00 dm^3 con una cantidad suficiente de ácido sulfúrico y se eliminaron los iones cloruro mediante la adición de una disolución de nitrato de plata. Se añadió a la disolución de muestra un volumen de $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$ de disolución de permanganato de potasio ($c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) y se calentó la mezcla durante 30 min. A continuación, se añadió un volumen de $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$ de disolución patrón de oxalato disódico (Na₂C₂O₄ o NaOOC-COONa) ($c = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) y se agitó bien la mezcla. Los iones oxalato que quedaron sin reaccionar se valoraron con una disolución de permanganato de potasio ($c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Se utilizó un volumen de $3.00 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$ de esta disolución para la valoración.

3.1 Escriba la ecuación de la reacción de oxidación-reducción entre el permanganato de potasio y el oxalato disódico.

3.2 Calcule la masa de O₂ (en mg) que oxidará el mismo número de moles de sustancias oxidables que $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ de disolución de permanganato de potasio de concentración $5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

3.3 Entre las siguientes opciones, seleccione la razón más adecuada para eliminar los iones cloruro:

[A] Algunos de los iones cloruro reaccionan con el permanganato de potasio, lo que provoca un error en la DQO.

[B] Algunos de los iones cloruro reaccionan con el oxalato disódico, lo que provoca un error en la DQO.

[C] Algunos de los iones cloruro reaccionan con los compuestos orgánicos de la disolución de muestra, lo que provoca un error en la DQO.

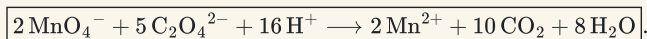
[D] Se desarrolla una coloración durante la valoración, lo que provoca un error en la DQO.

3.4 Calcule la DQO (mg dm^{-3}) de la disolución de muestra descrita en el procedimiento analítico anterior.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1 La ecuación iónica neta ajustada es



Los nombres de las especies y sus SMILES se indican en la solución.

- 3.2 0.200 mg de dióxígeno, O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$.
- 3.3 [A]. El cloruro consume permanganato, lo que aumenta la DQO aparente.
- 3.4 $\text{COD} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}$.

Solución

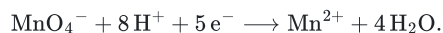
3.1 — Reacción entre permanganato y oxalato

Las especies que participan en la reacción iónica neta son:

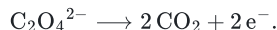
Fórmula	Nombre	SMILES
MnO_4^-	Ion permanganato	[O-][Mn](=O)(=O)=O
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ion oxalato	[O-]C(=O)C(=O)[O-]
H^+	Ion hidrógeno (protón)	[H+]
Mn^{2+}	Ion manganeso(II)	[Mn+2]
CO_2	Dióxido de carbono	O=C=O
H_2O	Agua	O

El SMILES del permanganato es una representación formal de los enlaces; el ion tiene geometría tetraédrica.

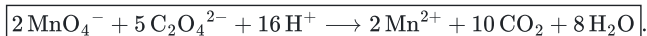
En disolución ácida, el manganeso se reduce del estado de oxidación +7 al +2, aceptando cinco electrones:



Cada átomo de carbono del oxalato se oxida de +3 a +4, por lo que cada ion oxalato cede dos electrones:



Al multiplicar la primera semirreacción por 2 y la segunda por 5, se cancelan diez electrones:



Por tanto, 2 mol de permanganato reaccionan con 5 mol de oxalato.

3.2 — Equivalente de oxígeno de la disolución de permanganato

El dióxígeno, O_2 ($\text{O}=\text{O}$), acepta cuatro electrones por molécula al reducirse a agua:



El volumen especificado contiene

$$n(\text{MnO}_4^-) = (5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) = 5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

Como cada ion permanganato acepta cinco electrones, la cantidad equivalente de oxígeno es

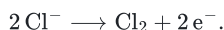
$$n(\text{O}_2) = \frac{5}{4} n(\text{MnO}_4^-) = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

Utilizando $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{O}_2) = (6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) = 0.200 \text{ mg}.$$

3.3 — Razón para eliminar el cloruro

Los iones cloruro, Cl^- ([Cl-]), pueden ser oxidados por el permanganato en medio ácido a cloro, Cl_2 (ClCl):



Al combinar esta semirreacción con la reducción del permanganato se obtiene



Esta reacción consume parte del permanganato. Ese consumo se incluiría en la demanda de oxígeno medida y, por tanto, aumentaría la DQO aparente. La opción correcta es [A].

El nitrato de plata aporta iones plata(I), Ag^+ ([Ag+]), que eliminan el cloruro mediante la precipitación de cloruro de plata, AgCl ([Ag+] · [Cl-]):



El SMILES del cloruro de plata especifica su composición iónica; no codifica la red cristalina del sólido.

3.4 — DQO de la muestra

La cantidad inicial de permanganato es

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = (1.00 \cdot 10^{-1})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

La cantidad de oxalato añadida después del calentamiento es

$$n_{\text{added}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (1.00 \cdot 10^{-1})(1.25 \cdot 10^{-2}) = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Este oxalato consume primero el permanganato que queda después de la oxidación de la muestra. A continuación, se determina el exceso de oxalato mediante una valoración.

En la valoración final se utilizan

$$n_{\text{titration}}(\text{MnO}_4^-) = (3.00 \cdot 10^{-2})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

A partir de la relación 2 : 5 entre permanganato y oxalato, el exceso de oxalato es

$$n_{\text{excess}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2}(1.50 \cdot 10^{-4}) = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Por tanto, la cantidad de oxalato que reaccionó con el permanganato residual fue

$$n_{\text{reacted}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.25 \cdot 10^{-3} - 3.75 \cdot 10^{-4} = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

En consecuencia, la cantidad de permanganato que quedaba después de la oxidación de la muestra era

$$n_{\text{remaining}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5}(8.75 \cdot 10^{-4}) = 3.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Por consiguiente, la muestra consumió

$$n_{\text{sample}}(\text{MnO}_4^-) = 5.00 \cdot 10^{-4} - 3.50 \cdot 10^{-4} = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

La masa equivalente de oxígeno es

$$\begin{aligned} m(\text{O}_2) &= \frac{5}{4}(1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 6.00 \text{ mg.} \end{aligned}$$

La DQO se expresa por unidad de volumen de la **muestra original**, cuyo volumen era de 1.00 dm^3 :

$$\text{COD} = \frac{6.00 \text{ mg}}{1.00 \text{ dm}^3} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}.$$

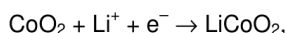
Como comprobación, el oxalato añadido tiene exactamente la misma capacidad de transferencia de electrones que el permanganato inicial. Así, los 30.0 mL de la valoración final corresponden directamente a la demanda de la muestra. Según el apartado 3.2, cada 1.00 mL corresponde a 0.200 mg de oxígeno, lo que da $30.0 \times 0.200 = 6.00 \text{ mg}$.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: La batería de iones de litio

La batería recargable de iones de litio se ha desarrollado en Japón.

La fuerza electromotriz estándar de la batería es de 3.70 V . Suponga que la semirreacción en el cátodo es



y que la semirreacción en el ánodo es



4.1 Escriba la ecuación de la reacción global de la batería y calcule el valor de la energía de Gibbs estándar de la reacción $[\text{kJ mol}^{-1}]$.

La celda de la batería se construye utilizando LiCoO_2 y grafito (C) como materiales de los electrodos.

4.2 Calcule la masa del ánodo en el estado completamente cargado y en el estado completamente descargado si inicialmente hay 10.00 g de LiCoO_2 y 10.00 g de grafito (C).

4.3 Calcule la energía máxima generada por unidad de masa de la celda de la batería de iones de litio $[\text{kJ kg}^{-1}]$. Suponga que se utiliza la proporción correcta para que la reacción entre los materiales del cátodo y del ánodo sea completa y que la suma de las masas de los electrodos constituye el 50.0% de la masa total de la celda de la batería. A modo de comparación, la densidad energética de las baterías de plomo-ácido utilizadas en los vehículos es de aproximadamente 200 kJ kg^{-1} .

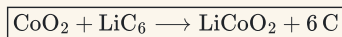
Como no se puede utilizar una disolución acuosa como electrolito, en la celda de la batería de iones de litio se utiliza una disolución orgánica.

4.4 Indique la fórmula química del gas que se genera si hay agua presente en el electrolito.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 4.1



$$\Delta_r G^\circ = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 4.2 Ánodo completamente cargado: 10.71 g . Ánodo completamente descargado: 10.00 g .

• 4.3

$$1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

- 4.4 Hidrógeno gaseoso (dihidrógeno), H_2 ; SMILES: $[\text{H}][\text{H}]$.

Solución

Para los cálculos numéricos, utilice

$$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1},$$

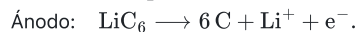
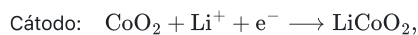
y las masas molares atómicas

$$M_{\text{Li}} = 6.94, \quad M_{\text{Co}} = 58.93, \quad M_{\text{O}} = 16.00, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \quad (\text{g mol}^{-1}).$$

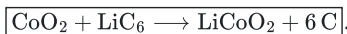
Los materiales de los electrodos —óxido de cobalto(IV), CoO_2 ; óxido de litio y cobalto(III), LiCoO_2 ; grafito litiado, LiC_6 ; y grafito, C — son sólidos de estructura extendida. No tienen estructuras moleculares discretas que puedan representarse mediante SMILES moleculares.

4.1

Las semirreacciones de descarga dadas son



Al sumarlas, se cancelan los iones de litio, Li^+ (SMILES: $[\text{Li}^+]$), y los electrones:



Se transfiere un mol de electrones por cada mol de reacción tal como está escrita, por lo que $n = 1$. Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -nFE^\circ \\ &= -(1)(96\,485 \text{ C mol}^{-1})(3.70 \text{ V}) \\ &= -3.569945 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -357 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

El signo negativo corresponde a una descarga espontánea en condiciones estándar.

4.2

La carga invierte la reacción global de descarga:



Así, el litio se desplaza desde el electrodo positivo hacia el grafito. La cantidad disponible a partir del óxido de litio y cobalto inicial es

$$M(\text{LiCoO}_2) = 6.94 + 58.93 + 2(16.00) = 97.87 \text{ g mol}^{-1},$$

$$n_{\text{Li,available}} = \frac{10.00 \text{ g}}{97.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.102176 \text{ mol}.$$

El grafito puede alojar un átomo de litio por cada seis átomos de carbono:

$$n_{\text{Li,capacity}} = \frac{10.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.138773 \text{ mol}.$$

Como la capacidad del grafito supera la cantidad de litio disponible, todo el litio puede transferirse, y queda una parte del grafito sin intercalar. La masa transferida es

$$m_{\text{Li}} = (0.102176 \text{ mol})(6.94 \text{ g mol}^{-1}) = 0.709104 \text{ g}.$$

Por tanto, el ánodo completamente cargado tiene una masa de

$$m_{\text{charged}} = 10.00 + 0.709104 = 10.71 \text{ g}.$$

La descarga completa transfiere este litio de vuelta al electrodo de óxido de cobalto, dejando el grafito original:

$$m_{\text{discharged}} = 10.00 \text{ g}.$$

4.3

Para obtener la energía máxima por unidad de masa, se utiliza la proporción estequiométrica de los materiales de los electrodos. Un mol de reacción requiere un mol de LiCoO_2 y seis moles de carbono en el estado descargado. Su masa conjunta es

$$m_{\text{electrodes}} = 97.87 + 6(12.01) \\ = 169.93 \text{ g.}$$

La carga redistribuye el litio entre los electrodos, por lo que su masa conjunta no cambia.

Como los electrodos constituyen el 50.0% de la masa de la celda,

$$m_{\text{cell}} = \frac{169.93 \text{ g}}{0.500} = 339.86 \text{ g} = 0.33986 \text{ kg.}$$

La energía eléctrica máxima suministrada por mol de reacción es

$$W_{\text{max}} = -\Delta_r G^\circ = 356.9945 \text{ kJ.}$$

En consecuencia,

$$\frac{W_{\text{max}}}{m_{\text{cell}}} = \frac{356.9945 \text{ kJ}}{0.33986 \text{ kg}} \\ = \boxed{1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}}.$$

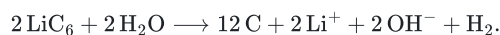
Este valor es aproximadamente 5.25 veces la densidad energética indicada para las baterías de plomo-ácido.

4.4

El electrodo de grafito litiado es fuertemente reductor. El agua, H_2O (SMILES: O), puede aceptar electrones y formar hidrógeno gaseoso e iones hidróxido, OH^- (SMILES: [OH-]):



Al combinar esta reacción con la oxidación del grafito litiado, se obtiene



Por tanto, el gas es **hidrógeno (dihidrógeno)**:



con SMILES [H][H].

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Espectroscopia fotoelectrónica

Cuando un átomo X absorbe radiación cuya energía fotónica es mayor que la energía de ionización del átomo, este se ioniza para generar un ion X^+ y, al mismo tiempo, se emite un electrón (denominado fotoelectrón). En este proceso, la energía se conserva como se muestra en la Figura 1, es decir,

Energía del fotón ($h\nu$) = energía de ionización (IE) de X + energía cinética del fotoelectrón.

Cuando una molécula, por ejemplo, H_2 , absorbe luz de longitud de onda corta, se emite un fotoelectrón y se produce un ion H_2^+ que puede encontrarse en diversos estados vibracionales. Un espectro fotoelectrónico es una representación gráfica del número de fotoelectrones en función de su energía cinética. La Figura 2 muestra un espectro fotoelectrónico típico obtenido al irradiar H_2 en su nivel vibracional más bajo con luz monocromática de 21.2 eV. No se detectan fotoelectrones por encima de 6.0 eV. (El eV es una unidad de energía y 1.0 eV equivale a $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.)

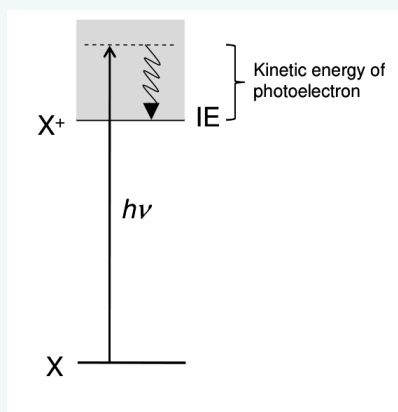


Figura 1. Diagrama esquemático de la espectroscopia fotoelectrónica.

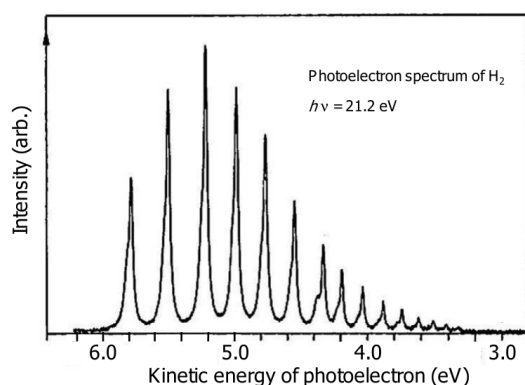


Figure 2.
Photoelectron spectrum of H_2 .
The energy of the incident light is 21.2 eV.

Figura 2. Espectro fotoelectrónico de H_2 . La energía de la luz incidente es de 21.2 eV.

5.1 a) Determine la diferencia de energía ΔE_{A1} (eV) entre H_2 ($v = 0$) y H_2^+ ($v_{ion} = 0$) con una cifra decimal. v y v_{ion} representan los números cuánticos vibracionales de H_2 y H_2^+ , respectivamente.

b) Determine la diferencia de energía ΔE_{A2} (eV) entre H_2^+ ($v_{ion} = 0$) y H_2^+ ($v_{ion} = 3$) con una cifra decimal.

Los niveles de energía electrónica E_n^H de un átomo de hidrógeno vienen dados por la ecuación

$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Aquí, n es un número cuántico principal y Ry es una constante con dimensiones de energía. La energía necesaria para pasar de $n = 1$ a $n = 2$ en el átomo de hidrógeno es de 10.2 eV.

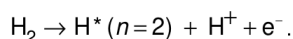
5.2 Calcule la energía de ionización E_B (eV) del átomo de hidrógeno con una cifra decimal.

Mediante un experimento se ha determinado que la energía umbral para generar dos átomos de hidrógeno electrónicamente excitados H^* ($n = 2$) a partir de H_2 ($v = 0$) es de 24.9 eV.

5.3 Determine la energía de enlace E_C (eV) de H_2 con una cifra decimal.

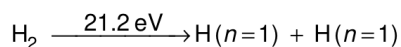
5.4 Mediante un ciclo energético, determine la energía de enlace E_D (eV) de H_2^+ con una cifra decimal. Si no ha podido determinar los valores de E_B y E_C , utilice 15.0 eV y 5.0 eV para E_B y E_C , respectivamente.

5.5 Calcule la energía umbral E_E (eV) de la siguiente reacción de ionización disociativa con una cifra decimal:



Si no ha podido determinar los valores de E_B y E_C , utilice 15.0 eV y 5.0 eV para E_B y E_C , respectivamente.

Cuando H_2 absorbe luz monocromática de 21.2 eV, se produce simultáneamente el siguiente proceso de disociación.



Los dos átomos de hidrógeno se mueven en sentidos opuestos con la misma rapidez.

5.6 Calcule la rapidez u (m s^{-1}) de los átomos de hidrógeno generados en la reacción anterior. Se supone que H_2 se encuentra en reposo. Si no ha podido determinar el valor de E_C , utilice 5.0 eV para E_C .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1 a)** $\Delta E_{A1} = 15.4 \text{ eV}$.
- **5.1 b)** $\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}$.
- **5.2** $E_B = 13.6 \text{ eV}$.
- **5.3** $E_C = 4.5 \text{ eV}$.
- **5.4** $E_D = 2.7 \text{ eV}$.
- **5.5** $E_E = 28.3 \text{ eV}$.

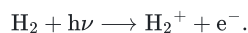
- 5.6 $u = 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$ para cada átomo, utilizando $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Solución

Las especies utilizadas a continuación son el hidrógeno molecular (dihidrógeno), H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; el ion molecular de hidrógeno (catión radical dihidrógeno), H_2^+ , $[\text{H}][\text{H}^+]$; el hidrógeno atómico, H , $[\text{H}]$; y el ion hidrógeno (protón), H^+ , $[\text{H}^+]$. Para H_2^+ , el SMILES es una notación abreviada de la conectividad y la carga: no representa fielmente el enlace deslocalizado de un electrón, cuyo orden de enlace es $1/2$. Estos SMILES tampoco especifican los estados vibracionales ni la excitación electrónica atómica.

5.1 a)

La fotoionización produce un ion y un fotoelectrón:



La molécula inicial tiene $v = 0$. Si el ion se produce en el nivel vibracional j , la conservación de la energía da

$$h\nu = \Delta E_{\text{A1}} + \epsilon_j + K_j,$$

donde ϵ_j es la energía vibracional del ion por encima de $v_{\text{ion}} = 0$, y K_j es la energía cinética del fotoelectrón.

Por tanto, la mayor energía cinética del fotoelectrón corresponde a la menor energía final del ion, $v_{\text{ion}} = 0$. El eje de energía cinética decrece de izquierda a derecha, por lo que este es el pico situado más a la izquierda, centrado aproximadamente en 5.8 eV.

Así,

$$\Delta E_{\text{A1}} = 21.2 - 5.8 = 15.4 \text{ eV}.$$

5.1 b)

Los picos sucesivos hacia energías cinéticas menores corresponden a niveles vibracionales del ion cada vez más altos. Si se cuenta el primer pico como $v_{\text{ion}} = 0$, el cuarto pico representa $v_{\text{ion}} = 3$. Su energía cinética es de aproximadamente 5.0 eV.

Como la energía del fotón y el estado molecular inicial son idénticos, el aumento de la energía del ion es igual a la disminución de la energía cinética del fotoelectrón:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{A2}} &= E_{\text{ion}}(3) - E_{\text{ion}}(0) \\ &= K_0 - K_3 \\ &= 5.8 - 5.0. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\Delta E_{\text{A2}} = 0.8 \text{ eV}.$$

5.2

Para los niveles de energía electrónica dados,

$$\begin{aligned} E_2^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} &= -\frac{Ry}{4} - (-Ry) \\ &= \frac{3}{4}Ry = 10.2 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Por consiguiente,

$$Ry = \frac{4}{3}(10.2) = 13.6 \text{ eV}.$$

La ionización del hidrógeno atómico en su estado fundamental es



El límite de electrón libre es $n \rightarrow \infty$, para el cual $E_{\infty}^{\text{H}} = 0$. Por tanto,

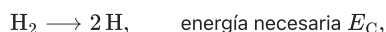
$$E_{\text{B}} = E_{\infty}^{\text{H}} - E_1^{\text{H}} = Ry = 13.6 \text{ eV}.$$

5.3

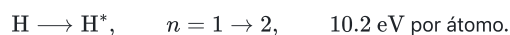
El proceso especificado experimentalmente es



Puede descomponerse en una disociación en átomos en su estado fundamental,



seguida de la excitación de ambos átomos:



En consecuencia,

$$24.9 \text{ eV} = E_{\text{C}} + 2(10.2 \text{ eV}),$$

y

$$E_{\text{C}} = 24.9 - 20.4 = 4.5 \text{ eV}.$$

Esta es la energía de disociación desde el nivel molecular $v = 0$.

5.4

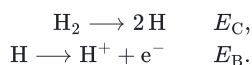
La disociación del ion cuya energía se pide es



con el ion inicialmente en $v_{\text{ion}} = 0$ y el átomo de hidrógeno producido en su estado electrónico fundamental.

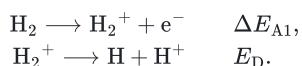
Consideremos dos vías que parten de H_2 en su estado fundamental y conducen a los mismos productos, $\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$.

La primera vía disocia la molécula y después ioniza un átomo:



La energía total necesaria para esta vía es $E_{\text{C}} + E_{\text{B}}$.

La segunda vía ioniza la molécula y después disocia el ion molecular:



La conservación de la energía a lo largo del ciclo exige que

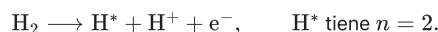
$$E_{\text{C}} + E_{\text{B}} = \Delta E_{\text{A1}} + E_{\text{D}}.$$

Así,

$$E_{\text{D}} = 4.5 + 13.6 - 15.4 = 2.7 \text{ eV}.$$

5.5

La reacción de ionización disociativa es



Partiendo de H_2 en $v = 0$, la energía necesaria es la suma de:

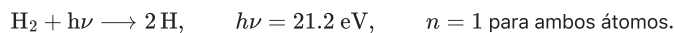
1. Disociación en dos átomos de hidrógeno en su estado fundamental: $E_{\text{C}} = 4.5 \text{ eV}$.
2. Excitación de un átomo a $n = 2$: 10.2 eV .
3. Ionización del otro átomo: $E_{\text{B}} = 13.6 \text{ eV}$.

En el umbral, no queda energía excedente disponible como energía cinética de los productos. Por tanto,

$$E_{\text{E}} = E_{\text{C}} + 10.2 + E_{\text{B}} = 4.5 + 10.2 + 13.6 = 28.3 \text{ eV}.$$

5.6

La fotodisociación es



Tras aportar la energía de disociación del enlace, la energía restante del fotón se convierte en la energía cinética total:

$$K_{\text{total}} = h\nu - E_{\text{C}} = 21.2 - 4.5 = 16.7 \text{ eV}.$$

Ambos átomos tienen la misma masa y rapidez, por lo que

$$K_{\text{total}} = 2 \left(\frac{1}{2} m_{\text{H}} u^2 \right) = m_{\text{H}} u^2.$$

Utilizando la conversión indicada $1.0 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$, junto con la masa estándar del átomo de hidrógeno $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$,

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{\frac{(16.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}. \end{aligned}$$

Cada átomo tiene esta rapidez, y los dos vectores velocidad apuntan en sentidos opuestos.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Cuatro isómeros de C₈H₁₀O

Lea la descripción de cuatro tipos de compuestos orgánicos isómeros **A**, **B**, **C** y **D**. Todos ellos tienen la fórmula C₈H₁₀O y contienen un anillo de benceno. Responda a las preguntas que siguen. Si existen estereoisómeros, indique también sus fórmulas estructurales.

- A temperatura ambiente, se añadió un trozo de sodio metálico (procedimiento 1) a A, B y C en tubos de ensayo. Solo se observó desprendimiento de hidrógeno gaseoso en el caso de C.
- Al añadir una disolución acuosa de cloruro de hierro(III) a C y D, no se observó coloración en C, mientras que D adquirió color.
- A se oxidó cuando se le añadió permanganato de potasio acuoso y se calentó la mezcla. La acidificación de la mezcla calentada y el aislamiento del producto (procedimiento 2) proporcionaron ácido benzoico.
- Imaginemos que un átomo de hidrógeno del anillo de benceno se sustituye por un átomo de cloro (procedimiento 3). De este modo es posible obtener cuatro tipos de isómeros estructurales monoclorados a partir de B, mientras que a partir de D solo pueden obtenerse

dos tipos de tales isómeros.

- La hidrogenación del anillo de benceno de **C y D** utilizando un catalizador dio alcohol(es) saturado(s). Se comprobó que el(los) alcohol(es) saturado(s) obtenido(s) a partir de **C** no tiene(n) carbonos estereogénicos, mientras que los obtenidos a partir de **D** tiene(n) carbono(s) estereogénico(s).

6.1 Entre todos los compuestos orgánicos isómeros de fórmula $C_8H_{10}O$ que contienen un anillo de benceno, indique las fórmulas estructurales de todos los isómeros que NO desprenden hidrógeno gaseoso en el procedimiento 1 subrayado, en el que se añade un trozo de sodio:

i) a las muestras sin disolver, en el caso de las muestras líquidas,

ii) a una disolución concentrada de las muestras en un disolvente aprótico, en el caso de las muestras sólidas.

6.2 Entre todos los compuestos orgánicos isómeros de fórmula $C_8H_{10}O$ que contienen un anillo de benceno, indique las fórmulas estructurales de todos los isómeros que dan ácido benzoico en el procedimiento 2 subrayado.

6.3 Entre todos los compuestos orgánicos isómeros de fórmula $C_8H_{10}O$ que contienen un anillo de benceno, indique las fórmulas estructurales de todos los isómeros que podrían dar cuatro isómeros estructurales monoclorados diferentes al llevar a cabo el procedimiento 3 subrayado.

6.4 Indique las fórmulas estructurales de **A, B, C y D**. Cuando sean posibles varios isómeros, indique las fórmulas estructurales de todos ellos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 6.1 — Cinco éteres:**

Compuesto	SMILES
Etoxibenceno (fenetol)	<chem>CCOc1ccccc1</chem>
(Metoximetil)benceno (éter bencílico metílico)	<chem>COCc1ccccc1</chem>
1-Metoxi-2-metilbenceno (2-metilanol)	<chem>COc1ccccc1C</chem>
1-Metoxi-3-metilbenceno (3-metilanol)	<chem>COC1cccc(C)c1</chem>
1-Metoxi-4-metilbenceno (4-metilanol)	<chem>COC1ccc(C)cc1</chem>

- 6.2 — Tres isómeros constitucionales, que dan cuatro estructuras si los enantiómeros se cuentan por separado:**

Compuesto	SMILES
(Metoximetil)benceno	<chem>COCc1ccccc1</chem>
2-Feniletanol-1-ol	<chem>OCCc1ccccc1</chem>
(R)-1-Feniletanol-1-ol	<chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(S)-1-Feniletanol-1-ol	<chem>C[C@@H](O)c1ccccc1</chem>

- 6.3 — Seis isómeros constitucionales:**

Compuesto	SMILES
1-Metoxi-2-metilbenceno	<chem>COc1ccccc1C</chem>
1-Metoxi-3-metilbenceno	<chem>COC1cccc(C)c1</chem>
(2-Metilfenil)metanol (alcohol 2-metilbencílico)	<chem>OCc1ccccc1C</chem>
(3-Metilfenil)metanol (alcohol 3-metilbencílico)	<chem>OCc1cccc(C)c1</chem>
2-Etilfenol	<chem>CCc1ccccc1O</chem>
3-Etilfenol	<chem>CCc1cccc(O)c1</chem>

- 6.4 — Todas las identificaciones posibles:**

Etiqueta	Compuesto(s)	SMILES
A	(Metoximetil)benceno	<chem>COCc1ccccc1</chem>
B	1-Metoxi-2-metilbenceno; 1-metoxi-3-metilbenceno	<chem>COc1ccccc1C</chem> ; <chem>COC1cccc(C)c1</chem>
C	2-Feniletanol-1-ol; (4-metilfenil)metanol	<chem>OCCc1ccccc1</chem> ; <chem>OCc1ccc(C)cc1</chem>
D	2,6-Dimetilfenol; 3,5-dimetilfenol	<chem>Oc1c(C)cccc1C</chem> ; <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem>

Solución

El grado de insaturación es

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

El anillo de benceno representa los cuatro grados de insaturación. Por consiguiente, no puede haber ningún anillo adicional, grupo carbonilo u otro enlace múltiple fuera de ese anillo. El oxígeno debe formar parte de un alcohol, un fenol o un éter.

6.1

Los alcoholes y los fenoles contienen un enlace O–H y reaccionan con el sodio liberando hidrógeno, [H][H]:



Aquí *R* puede representar un grupo alquilo o arilo. Los éteres carecen de este hidrógeno y no desprenden hidrógeno en las condiciones de ensayo indicadas.

Existen exactamente cinco éteres posibles:

1. Con un sustituyente en el anillo de benceno, los dos átomos de carbono externos pueden formar un grupo etoxi o un grupo metoximetilo. Estos dan etoxibenceno y (metoximetil)benceno.
2. Con dos sustituyentes, los grupos deben ser metilo y metoxi. Sus tres posiciones relativas dan los 2-, 3- y 4-metilanisoles.

Sus estructuras se enumeran en **Respuestas 6.1**. El uso de muestras sin disolver o de un disolvente aprótico evita que un disolvente prótico aporte hidrógeno en el ensayo con sodio.

6.2

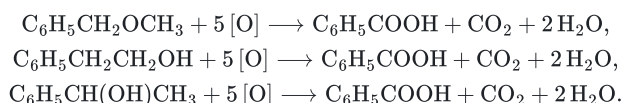
El permanganato acuoso caliente oxida las cadenas laterales adecuadas que contienen carbono y están unidas directamente a un anillo de benceno, transformándolas en grupos carboxilo. Para obtener **ácido benzoico no sustituido**, la estructura de partida debe tener una de estas cadenas laterales y ningún otro sustituyente que permanezca en el anillo.

Las tres conectividades que cumplen este requisito son:

- (Metoximetil)benceno;
- 2-feniletan-1-ol;
- 1-feniletan-1-ol.

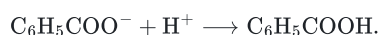
El último compuesto tiene un carbono unido a cuatro grupos diferentes: hidrógeno, hidroxilo, metilo y fenilo. Por lo tanto, deben incluirse sus dos enantiómeros, *R* y *S*.

Las ecuaciones globales de oxidación ajustadas pueden escribirse como sigue, utilizando [O] para representar un equivalente de átomo de oxígeno suministrado por el oxidante:



Estas ecuaciones globales representan el fragmento de un carbono eliminado en su estado de oxidación completa, como dióxido de carbono, O=C=O; el agua es O. La identificación no depende de aislar esos coproductos.

Antes de la acidificación, el producto aromático de oxidación es el benzoato, [O-]C(=O)c1ccccc1. La acidificación da ácido benzoico, O=C(O)c1ccccc1:



Las demás estructuras se excluyen porque:

- El etoxibenceno tiene un oxígeno unido directamente al anillo, en lugar de una cadena lateral carbonada que pueda convertirse en el grupo carboxilo requerido.
- Los metilanisoles conservan un sustituyente metoxi durante la oxidación de la cadena lateral.
- Los alcoholes metilbencílicos tienen dos cadenas laterales carbonadas oxidables y dan ácidos bencenodicarboxílicos en condiciones de oxidación exhaustiva.
- Los etilfenoles y los dimetilfenoles conservan un sustituyente hidroxilo fenólico durante la oxidación de la cadena lateral correspondiente.

Por tanto, ninguno de ellos da ácido benzoico no sustituido mediante la transformación indicada.

6.3

Esta pregunta cuenta las posiciones constitucionalmente diferentes en las que se puede sustituir un hidrógeno del anillo por cloro; no pregunta por las cantidades relativas producidas en una cloración real.

Un benceno monosustituido tiene tres clases de hidrógenos en el anillo: orto, meta y para. Un anillo con tres o más sustituyentes tiene como máximo tres hidrógenos disponibles. Por lo tanto, para obtener cuatro isómeros estructurales monoclorados se necesita un **benceno disustituido**.

Los pares de sustituyentes posibles son:

Par de sustituyentes	Estructuras que dan cuatro productos
Metilo y metoxi	Sustitución 1,2 y 1,3
Metilo e hidroximetilo	Sustitución 1,2 y 1,3
Etilo e hidroxilo	Sustitución 1,2 y 1,3

Para dos sustituyentes diferentes:

- En un anillo **1,2-disustituido**, las cuatro posiciones de hidrógeno restantes son constitucionalmente distintas.
- En un anillo **1,3-disustituido**, las cuatro posiciones de hidrógeno restantes también son constitucionalmente distintas.
- En un anillo **1,4-disustituido**, la simetría de reflexión hace que las posiciones 2 y 6 sean equivalentes, al igual que las posiciones 3 y 5. Solo se obtienen dos productos.

Esto da exactamente las seis estructuras de **Respuestas 6.3**.

6.4

Identificación de A.

El resultado negativo del ensayo con sodio restringe A a los cinco éteres de 6.1. De ellos, solo el **(metoximetil)benceno** da ácido benzoico en el procedimiento 2. Por tanto,



con SMILES COCc1ccccc1.

Identificación de B.

B también debe ser un éter. La intersección de los cinco éteres de 6.1 con las seis estructuras de 6.3 deja:

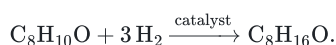
- **1-Metoxi-2-metilbenceno**, COC1ccccc1C;
- **1-metoxi-3-metilbenceno**, COC1cccc(C)C1.

Ambos dan cuatro isómeros constitucionales distintos monoclorados en el anillo.

Identificación de C.

El resultado positivo del ensayo con sodio indica la presencia de un grupo O–H. El resultado negativo del ensayo con cloruro de hierro(III) identifica C como un alcohol no fenólico.

Las conectividades posibles de los alcoholes no fenólicos son el 2-feniletan-1-ol, el 1-feniletan-1-ol y los tres alcoholes metilbencílicos. La hidrogenación de sus anillos de benceno consume tres equivalentes de hidrógeno:



El criterio de los carbonos estereogénicos permite distinguirlos:

Candidato	Consecuencia de la hidrogenación del anillo
2-Feniletan-1-ol	No se forma ningún carbono estereogénico.
Cualquiera de los enantiómeros del 1-feniletan-1-ol	El carbono de la cadena lateral que lleva el grupo hidroxilo sigue siendo estereogénico.
Alcohol 2-metilbencílico	Ambos carbonos sustituidos del anillo se vuelven estereogénicos.
Alcohol 3-metilbencílico	Ambos carbonos sustituidos del anillo se vuelven estereogénicos.
Alcohol 4-metilbencílico	Ninguno de los carbonos sustituidos del anillo tiene cuatro sustituyentes diferentes.

En los alcoholes metilbencílicos orto y meta, los dos recorridos alrededor del anillo saturado desde un carbono sustituido son diferentes. En el caso para, esos recorridos son equivalentes.

Así, C puede ser cualquiera de los siguientes:

- **2-Feniletan-1-ol**, OCCc1ccccc1, que da **2-ciclohexiletan-1-ol**, OCCCCCCCC1;
- **(4-metilfenil)metanol**, OCc1ccc(C)cc1, que da **(4-metilciclohexil)metanol**.

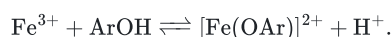
Este último alcohol saturado puede tener dos configuraciones relativas:

Producto saturado	SMILES
cis-(4-Metilciclohexil)metanol	<chem>OC[C@H]1CC[C@@H](C)CC1</chem>
trans-(4-Metilciclohexil)metanol	<chem>OC[C@H]1CC[C@H](C)CC1</chem>

Aquí *cis* significa que los grupos metilo e hidroximetilo se encuentran en la misma cara del anillo; *trans* significa que se encuentran en caras opuestas. La notación cíclica @/@@ codifica esta estereoquímica relativa. Esta isomería cis/trans no requiere un carbono unido a cuatro sustituyentes diferentes.

Identificación de D.

El resultado positivo del ensayo con cloruro de hierro(III) indica la presencia de un fenol. Su color se debe a la coordinación hierro(III)–fenolato. Una etapa de coordinación esquemática y ajustada es



Aquí se omite el agua coordinada; el ensayo cualitativo no especifica una composición única del complejo ni una geometría de coordinación única.

Los fenoles de fórmula C8H10O son los etilfenoles y los dimetilfenoles. Exactamente tres tienen solo dos clases de hidrógenos en el anillo:

Fenol	Clases de posiciones de hidrógeno equivalentes, numerando como 1 el carbono que lleva el grupo hidroxilo
4-Etilfenol, <chem>CCc1ccc(O)cc1</chem>	{2, 6}, {3, 5}
2,6-Dimetilfenol, <chem>Oc1c(C)cccc1C</chem>	{3, 5}, {4}
3,5-Dimetilfenol, <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem>	{2, 6}, {4}

La hidrogenación descarta el **4-etilfenol**: su anillo saturado presenta sustitución 1,4 y ningún carbono unido a cuatro sustituyentes diferentes, al igual que en el caso para considerado para C.

Los otros dos candidatos cumplen la condición final:

- El **2,6-dimetilfenol** hidrogenado tiene carbonos estereogénicos en las posiciones **2 y 6**.
- El **3,5-dimetilfenol** hidrogenado tiene carbonos estereogénicos en las posiciones **3 y 5**.

En cada carbono que lleva un grupo metilo, los cuatro grupos unidos son hidrógeno, metilo y dos recorridos diferentes alrededor del anillo. Uno de los recorridos llega al carbono que lleva el grupo hidroxilo antes que el otro. Esto sigue siendo cierto para todas las configuraciones relativas posibles de los sustituyentes.

Por lo tanto,

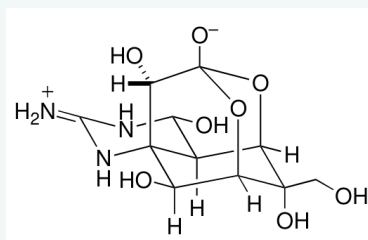
D = 2,6-dimetilfenol o 3,5-dimetilfenol.

Todas las estructuras de partida identificadas como A–D son aquirales. Los únicos enantiómeros que deben incluirse entre las respuestas a 6.1–6.4 son las dos formas del 1-feniletan-1-ol en 6.2.

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

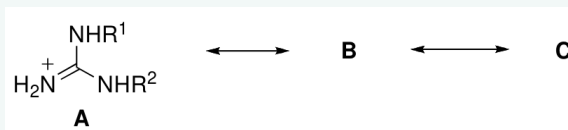
Problema 7: Tetrodotoxina

Ciertas variedades de pez globo, *Fugu* en japonés, son muy apreciadas como alimento en Japón. Dado que las vísceras (especialmente los ovarios y el hígado) del pez contienen una potente toxina (tetrodotoxina), su ingestión provoca a menudo intoxicaciones alimentarias. La tetrodotoxina (**1**) se estudia desde principios del siglo XX. Su estructura química se elucidó en 1964.



tetrodotoxina (**1**)

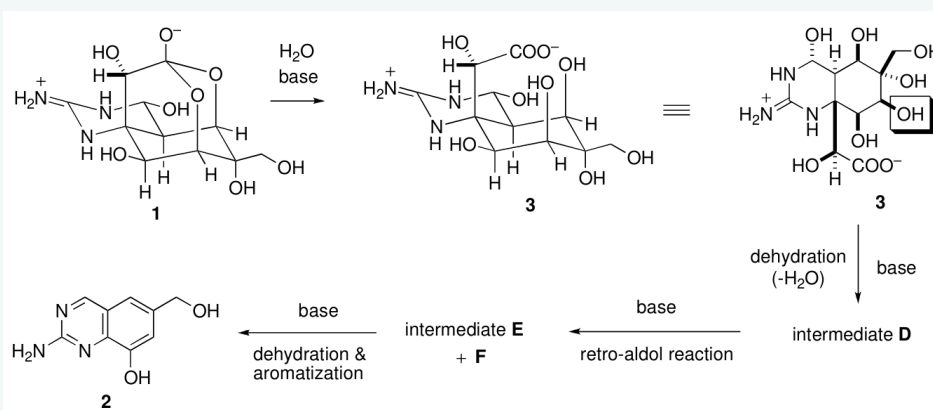
El grupo guanidina de la tetrodotoxina presenta una fuerte basicidad. El ion guanidinio resultante de la protonación del grupo guanidina se estabiliza por la existencia de la siguiente resonancia.



7.1 Dibuje dos estructuras de resonancia **B** y **C**.

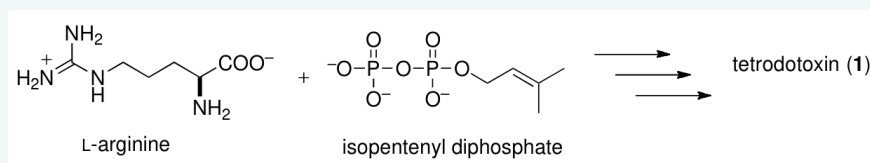
En los estudios estructurales de la tetrodotoxina se llevaron a cabo muchas reacciones de derivatización. El tratamiento de la tetrodotoxina (**1**) (véase el esquema de reacción 1) con hidróxido de potasio en etanol y calentamiento dio el derivado de quinazolina **2**, que permitió comprender la naturaleza del esqueleto fundamental de la tetrodotoxina. El mecanismo de reacción puede describirse como sigue. Primero, la tetrodotoxina se hidroliza para dar el carboxilato **3**. A continuación, la base provoca la eliminación del grupo hidroxilo resaltado con un recuadro para dar el intermedio **D**. Una reacción retroaldólica de **D** rompe un enlace carbono-carbono para dar los intermedios **E** y **F**. Finalmente, la deshidratación y la aromatización de **E** producen el derivado de quinazolina **2**.

7.2 Dibuje las estructuras de los intermedios propuestos **D**, **E** y **F**.



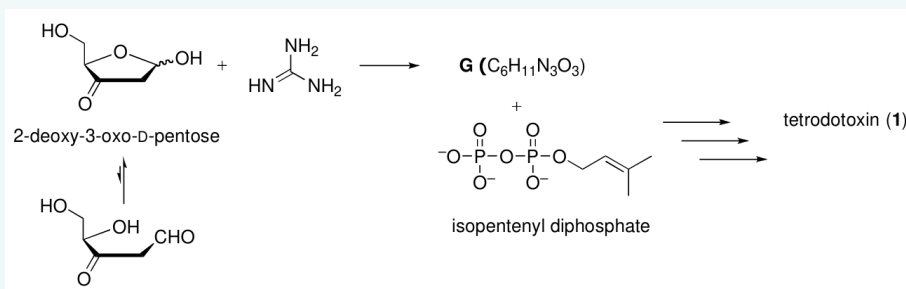
Esquema de reacción 1

Aunque la biosíntesis de la tetrodotoxina aún está por esclarecer, se propone que la tetrodotoxina podría sintetizarse biológicamente a partir de L-arginina y difosfato de isopentenilo.



7.3 De los átomos de carbono presentes en la tetrodotoxina, rodee con un círculo todos aquellos que se espera que procedan de la L-arginina.

En la década de 1990 se propuso una ruta biosintética alternativa para la tetrodotoxina. La condensación entre la 2-desoxi-3-oxo-D-pentosa y la guanidina da el intermedio **G**, con una unidad de guanidina cíclica (fórmula molecular $C_6H_{11}N_3O_3$). La tetrodotoxina podría sintetizarse biológicamente a partir del intermedio **G** y difosfato de isopentenilo.



7.4 Dibuje una estructura del intermedio propuesto **G** que muestre la estereoquímica.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1** Las otras dos formas contribuyentes del **ion guanidinio disustituido** son:

B: doble enlace y carga positiva en el nitrógeno que lleva R^1 :

NC(=[NH+])([*:1])N[*:2]

C: doble enlace y carga positiva en el nitrógeno que lleva R^2 :

NC(N[*:1])=[NH+]([*:2])

Aquí [*:1] y [*:2] representan R^1 y R^2 .

- 7.2** Usando la numeración de átomos definida a continuación:

D — carboxilato deshidratado, tautómero cetónico en C8:

[NH2+]=C1N[C@H](O)[C@H]2[C@@H](O)[C@](CO)(O)CC(=O)[C@]2([C@H](O)C(=O)[O-])N1

E — producto retroaldólico, tautómero enólico en C8:

[NH2+]=C1N[C@H](O)[C@H]2[C@@H](O)[C@](CO)(O)CC(O)=C2N1

F — glioxilato (2-oxoacetato), $OHC-COO^-$:

O=CC(=O)[O-]

- 7.3** Rodee con un círculo **seis carbonos**: el carbono del guanidinio **C2**, y **C4**, **C4a**, **C8a**, **C9** y **C10**. Estos constituyen el carbono del guanidinio más la cadena de cinco carbonos que termina en el carbono del carboxilato en **3**.
- 7.4 G — 2-amino-6-[(1S)-1,2-dihidroxietyl]-3,4-dihidropirimidin-4-ol**, un hemiaminal de guanidina cíclica:

NC1=NC([C@H](O)CO)=CC(O)N1

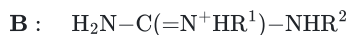
El estereocentro de la cadena lateral conserva la configuración del azúcar. La configuración del centro hemiaminal del anillo recién formado no está especificada; dibuje su enlace al hidroxilo como una línea ondulada.

Solución

7.1 — Resonancia del guanidinio

En **A**, la carga positiva se encuentra en el nitrógeno del doble enlace exocíclico. Cualquiera de los otros dos nitrógenos puede donar su par de electrones no compartido al carbono central mientras los electrones del doble enlace existente se desplazan hacia el nitrógeno inicialmente positivo.

Las formas contribuyentes resultantes son



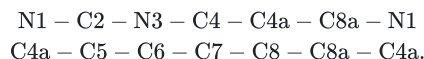
y



Así, cada forma contribuyente tiene un doble enlace carbono-nitrógeno, con la carga positiva en el nitrógeno unido mediante ese doble enlace. Todos los átomos conservan sus octetos. Los átomos de hidrógeno y los sustituyentes permanecen unidos a los mismos nitrógenos: se trata de formas contribuyentes de resonancia, por lo que no se produce ninguna transferencia de protones.

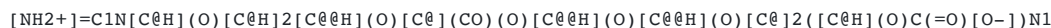
7.2 — Deshidratación, ruptura retroaldólica y aromatización

Para identificar los enlaces con precisión, utilice la numeración de la quinazolina heredada del producto **2**. Los dos anillos fusionados siguen estas secuencias de átomos:



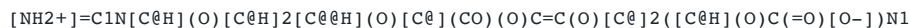
En el carboxilato **3**, denomine **C9** al carbono de la cadena lateral que lleva el hidroxilo y está unido a C8a, **C10** a su carbono del carboxilato y **C11** al carbono del hidroximetilo unido a C6.

El **carboxilato de tetrodotoxina hidrolizada 3** de partida es:



Formación de D. El hidroxilo enmarcado está unido a C7. De sus carbonos vecinos, C6 no tiene hidrógeno, mientras que C8 sí lo tiene. Por tanto, la eliminación suprime el hidroxilo de C7 y el hidrógeno de C8, dando el enol C7=C8.

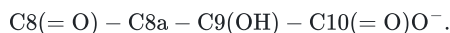
Este **tautómero enólico inicial de D** es:



La tautomerización ceto-enólica da la **cetona en C8 D** indicada en las Respuestas. Para dibujarla a partir de **3**:

- Sustituya C7-OH por un grupo metileno en C7.
- Sustituya C8-OH y C8-H por un carbonilo en C8.
- Conserve los demás sustituyentes y la estereoquímica.

Formación de E y F. En el tautómero cetónico de **D**, la secuencia pertinente es



Esta disposición corresponde a un compuesto β-hidroxycarbonílico. La base elimina el protón del hidroxilo de C9; el par de electrones no compartido del oxígeno resultante forma el carbonilo de C9 mientras **se rompe el enlace C8a-C9**. El fragmento cíclico se convierte en un enolato.

El fragmento de dos carbonos que se separa es el **glioxilato F**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. La protonación del enolato cíclico en el oxígeno da el **enol E** indicado anteriormente.

Para dibujar **E**, elimine toda la cadena lateral C9-C10 de **D**, sustituya el carbonilo de C8 por C8-OH y dibuje un doble enlace C8=C8a. Sus estereocentros restantes conservan sus configuraciones.

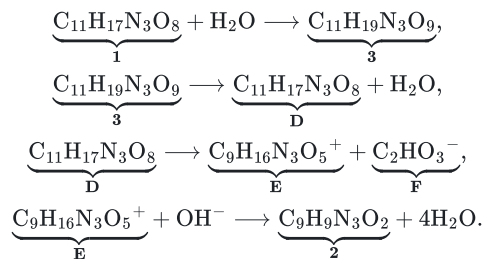
Formación de 2. El producto es **2-amino-6-(hidroximetil)quinazolin-8-ol**, Nc1ncc2cc(CO)cc(O)c2n1.

Partiendo de la representación enólica de **E**, las tres deshidrataciones son:

Hidroxilo eliminado	Hidrógeno eliminado	Doble enlace formado
C4-OH	N3-H	N3=C4
C5-OH	C4a-H	C4a=C5
C6-OH	C7-H	C6=C7

El enlace C8=C8a existente completa la insaturación del anillo carbonado. La desprotonación y la redistribución de los enlaces π del guanidinio dan la quinazolina aromática.

Para los estados de protonación mostrados, las ecuaciones ajustadas en átomos y carga son



Aquí el agua es O, y el ion hidróxido es $[\text{OH}^-]$. La última ecuación incluye tres moléculas de agua de deshidratación y una de neutralización.

Por consiguiente, la reacción global es



7.3 — Átomos de carbono procedentes de la L-arginina

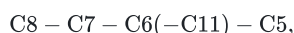
La **L-arginina**, en el estado de protonación dibujado en el problema, tiene el SMILES:

NC(=[NH2+])NCCC[C@H](N)C(=O)[O-]

Su carbono del guanidinio y su cadena ininterrumpida de cinco carbonos pueden hacerse corresponder con los de la tetrodotoxina sin romper dicha cadena:

Carbono en la L-arginina	Carbono correspondiente en la tetrodotoxina
Carbono del guanidinio	C2
Carbono de la cadena lateral adyacente al nitrógeno del grupo guanidino, C_δ	C4
C_γ	C4a
C_β	C8a
C_α del aminoácido	C9
Carbono del carboxilato	C10

El fragmento restante de cinco carbonos es la cadena ramificada



que coincide con la conectividad de los carbonos del donante de prenilo.

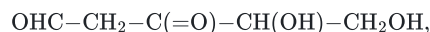
En el dibujo original de la tetrodotoxina, rodee con un círculo:

1. El carbono unido a los tres nitrógenos.
2. El carbono que lleva el hidroxilo y está unido directamente al NH superior del anillo.
3. Su carbono metínico adyacente, C4a.
4. El carbono cuaternario adyacente unido al otro NH del anillo, C8a.
5. El carbono metínico que lleva el hidroxilo situado por encima de ese carbono cuaternario, C9.
6. El carbono que lleva el oxígeno con carga negativa, C10.

La hidrólisis de **1 a 3** cambia la conectividad de los oxígenos, pero conserva estas conexiones carbono-carbono, por lo que la asignación es la misma en ambos dibujos.

7.4 — Formación y estereoquímica de G

La **2-desoxi-3-oxo-D-pentosa** de cadena abierta es



con el SMILES estereoquímico O=CCC(=O)[C@H](O)CO.

La **guanidina** es N=C(N)N. Las fórmulas moleculares exigen



Solo se pierde **una molécula de agua**. En cambio, la condensación completa en ambos grupos carbonilo perdería dos moléculas de agua y daría C_6H_9N_3O_2, lo cual es incompatible con la fórmula indicada.

El intermedio cíclico puede formarse por condensación en la cetona, seguida de la adición intramolecular de otro nitrógeno de la guanidina al aldehído. Así se cierra un anillo de seis miembros, conservando el oxígeno del aldehído como hidroxilo hemiaminal. Las transferencias de protones dan el tautómero enamínico de **G** especificado en las Respuestas.

Para dibujar ese tautómero con precisión, utilice la secuencia del anillo



donde el sustituyente de C6 es el grupo dihidroxietilo estereoquímicamente definido codificado en



El estereocentro original del azúcar conserva su configuración espacial. Una proyección de Fischer de la cadena lateral tiene:

- El anillo heterocíclico por encima del estereocentro.
- El grupo hidroximetilo terminal por debajo de él.
- El grupo hidroxilo a la derecha y el hidrógeno a la izquierda.

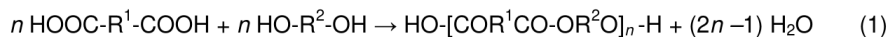
Su descriptor es **S en G**, aunque el centro correspondiente es **R** en el azúcar de partida. Este cambio se debe a un cambio en las prioridades CIP cuando el carbono de la cetona pasa a formar parte del anillo que contiene nitrógeno; **no** representa una inversión.

El carbono hemiaminal recién formado tiene una estereoquímica no especificada, lo cual es coherente con representar su enlace al hidroxilo mediante una línea ondulada.

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

Problema 8: Policondensación y grado de polimerización

La reacción de esterificación entre moléculas bifuncionales da lugar, mediante policondensación (a menudo denominada «polimerización por condensación»), a uno de los polímeros típicos de cadena lineal, como se muestra en la ecuación (1). El control de las condiciones y los procedimientos de polimerización determina la longitud de las cadenas del polímero, es decir, el grado medio de polimerización, $\bar{X}$ (obsérvese que $\bar{X} = 2n$ en este caso). Dado que $\bar{X}$ (y también n) es un valor medio, no siempre es un número entero, sino que puede tener cifras decimales.



$\bar{X}$ puede estimarse a partir del consumo de grupos funcionales (en este caso, $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$). Definamos el grado de reacción, p , como $p = (N_0 - N)/N_0$ (≤ 1), donde N_0 y N representan los números totales de grupos funcionales antes y después de la polimerización, respectivamente. Para los grupos funcionales de las moléculas de ácido dicarboxílico (**A**) y de diol (**B**), añadimos los subíndices «A» o «B», como en N_{A0} , N_{B0} , N_A o N_B , respectivamente; es decir, $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ y $N = N_A + N_B$. Cuando la mezcla inicial no está equilibrada estequiométricamente, como en el caso de $N_{A0} \leq N_{B0}$, $\bar{X}$ se expresa en función de p_A y r , como se muestra en la ecuación 2, donde $r = N_{A0}/N_{B0}$ (≤ 1) y $p_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}$. Si $r = 1$, p_A es idéntico a p y la ecuación 2 coincide con la ecuación de Carothers.

$$\bar{X} = \frac{1+r}{1+r-2p_A r} \quad (2)$$

Se preparó una muestra de nailon-6,6 mediante policondensación de una mezcla equimolar de ácido adípico (ácido hexanodioico) y hexametildiamina (hexano-1,6-diamina).

8.1 Muestre la estructura química de esta muestra de nailon-6,6.

[Atención: ¿Cuáles son los grupos terminales cuando la policondensación se inicia a partir de la mezcla equimolar?]

8.2 Si la masa molar media, M , de esta muestra de nailon-6,6 es 5507.25 (g mol^{-1}), calcule su valor de $\bar{X}$ con dos decimales.

8.3 Indique, con cinco decimales, el valor de p necesario para preparar la muestra de nailon-6,6 anterior. Si no obtiene una respuesta numérica en **8.2**, utilice en su lugar el valor 52.50.

Se prepara un poliéster de baja masa molecular (oligoéster) a partir de una mezcla de 36.54 g de ácido adípico (ácido hexanodioico) y una cantidad desconocida [W (g)] de butano-1,4-diol (Bdiol). En la condición $p_A \rightarrow 1$, se obtiene el oligoéster con $\bar{X} = 11.00$, que presenta unidades de Bdiol en ambos extremos de la cadena.

8.4 Muestre la estructura química exacta de este oligoéster de $\bar{X} = 11.00$.

8.5 Calcule la cantidad desconocida, W (g), con un decimal.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 8.1:** Nailon-6,6, representado por



con grupos terminales carboxilo y amino. SMILES del fragmento repetitivo: `[*]C(=O)CCCC(=O)NCCCCCN[*]`; la construcción de la cadena completa se especifica más adelante.

- 8.2:** $\bar{X} = 48.50$, utilizando la convención de masas atómicas indicada más adelante.
- 8.3:** $p = 0.97938$.
- 8.4:** Oligo(adipato de butileno) con grupos hidroxilo terminales, que contiene **cinco residuos de adipato y seis residuos de butano-1,4-diol**. SMILES exacto de la cadena de 11 unidades:
`OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCOC(=O)CCCC(=O)OCCCCO`.
- 8.5:** $W = 27.0$ g.

Solución

Para los cálculos numéricos, utilice las masas atómicas con dos decimales

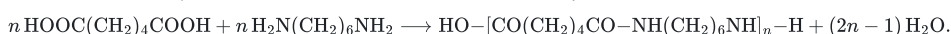
$$A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{N}) = 14.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

8.1

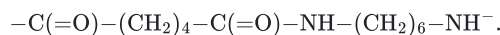
Los monómeros son:

- Ácido adípico (ácido hexanodioico)**, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, SMILES `O=C(O)CCCC(=O)O`.
- Hexametildiamina (hexano-1,6-diamina)**, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, SMILES `NCCCCCN`.

Un grupo carboxilo y un grupo amino se condensan para formar un enlace amida, liberando **agua**, H_2O , SMILES `O`. Unir n moléculas de cada monómero en una única cadena lineal requiere $2n - 1$ enlaces amida. La ecuación ajustada es



Por tanto, la cadena representativa de **nylon-6,6** solicitada tiene un grupo terminal $-\text{COOH}$ y un grupo terminal $-\text{NH}_2$. Su conectividad repetitiva es



En el SMILES del fragmento repetitivo indicado anteriormente, $[*]$ señala la unión con las unidades adyacentes. Para cualquier entero positivo n , se construye un SMILES de la cadena completa con los grupos terminales mostrados escribiendo 0 seguido de n copias consecutivas de $\text{C}(=\text{O})\text{CCCC}(=\text{O})\text{NCCCCCN}$. Un único SMILES molecular ordinario no puede codificar una distribución de longitudes de cadena ni un valor medio no entero de n .

En rigor, una mezcla inicial equimolar garantiza que los números **totales** de grupos carboxilo y amino residuales sean iguales en el conjunto de la muestra. No exige que cada cadena individual tenga grupos terminales distintos; la cadena mostrada representa la composición equilibrada.

8.2

Las masas molares de los monómeros y del agua son

$$\begin{aligned} M_{\text{ácido adipico}} &= 6(12.01) + 10(1.01) + 4(16.00) = 146.16 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{diamina}} &= 6(12.01) + 16(1.01) + 2(14.01) = 116.24 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{agua}} &= 2(1.01) + 16.00 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Utilizando la ecuación de condensación ajustada,

$$\begin{aligned} M &= n(146.16) + n(116.24) - (2n - 1)(18.02) \\ &= 226.36n + 18.02 \quad (\text{g mol}^{-1}). \end{aligned}$$

El término 18.02 g mol^{-1} tiene en cuenta los extremos de la cadena. Por tanto,

$$n = \frac{5507.25 - 18.02}{226.36} = 24.25.$$

Dado que X cuenta los residuos de **ambos** monómeros,

$$X = 2n = 48.50.$$

El valor no entero de n es un promedio, tal como se especifica en el enunciado.

8.3

Para la mezcla equimolar, $r = 1$ y $p_A = p$. La ecuación (2) da

$$X = \frac{2}{2 - 2p} = \frac{1}{1 - p}.$$

Por tanto,

$$p = 1 - \frac{1}{X} = 1 - \frac{1}{48.50} = 0.979381443 \dots,$$

de modo que, con cinco decimales,

$$p = 0.97938.$$

8.4

El diol es **butano-1,4-diol**, $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, SMILES `occcco`.

En el límite $p_A \rightarrow 1$, todos los grupos carboxilo están esterificados. Una cadena lineal que termina en residuos de diol debe presentar la siguiente alternancia:



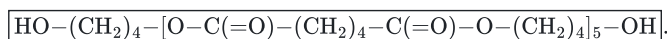
Si contiene a residuos de ácido y b residuos de diol, entonces

$$b = a + 1, \quad a + b = 11.$$

En consecuencia,

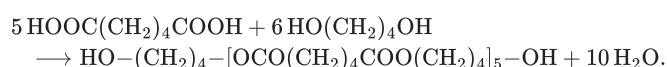
$$a = 5, \quad b = 6.$$

La estructura exacta de 11 unidades solicitada es, por tanto,



Este **oligo(adipato de butileno) con grupos hidroxilo terminales** tiene cinco residuos de adipato alternados con seis residuos de diol. Ambos extremos son $-\text{CH}_2\text{OH}$, y los diez grupos carboxilo se han convertido en grupos éster. Su SMILES completo se indica en **Respuestas 8.4**.

La ecuación de condensación ajustada es



El producto tiene la fórmula molecular $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$. Dado que X es un promedio, la muestra puede contener cadenas de distintas longitudes; la estructura anterior es la estructura representativa de 11 unidades solicitada.

8.5

Ambos monómeros son bifuncionales, por lo que la relación inicial entre sus grupos funcionales es igual a su relación molar:

$$r = \frac{N_{A0}}{N_{B0}} = \frac{n_{\text{ácido}}}{n_{\text{diol}}}.$$

Cuando $p_A \rightarrow 1$,

$$11.00 = \frac{1+r}{1-r},$$

lo que da

$$r = \frac{11-1}{11+1} = \frac{5}{6}.$$

La cantidad de ácido adípico es

$$n_{\text{ácido}} = \frac{36.54 \text{ g}}{146.16 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2500 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$n_{\text{diol}} = \frac{6}{5}(0.2500) = 0.3000 \text{ mol}.$$

Para el butano-1,4-diol,

$$M_{\text{diol}} = 4(12.01) + 10(1.01) + 2(16.00) = 90.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

Así,

$$W = (0.3000 \text{ mol})(90.14 \text{ g mol}^{-1}) = 27.042 \text{ g},$$

y, con un decimal,

$$\boxed{W = 27.0 \text{ g}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 9: α -Ciclodextrina

La α -ciclodextrina (α CyD), un oligosacárido cíclico formado por seis unidades de α -D-glucopiranosido unidas mediante enlaces $\alpha(1 \rightarrow 4)$, puede representarse topológicamente como un toroide (Figura 1). Las unidades de α -D-glucopiranosido de la α CyD suelen adoptar la conformación de silla más estable.

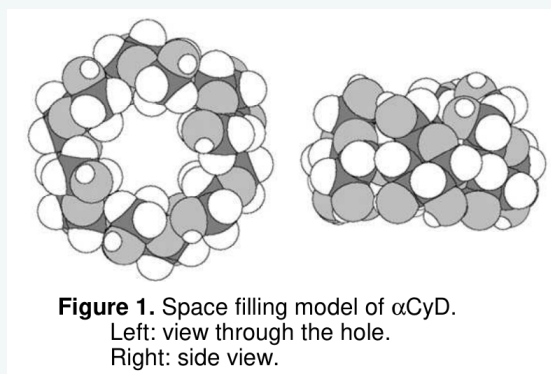
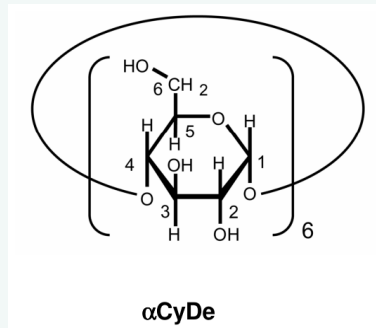


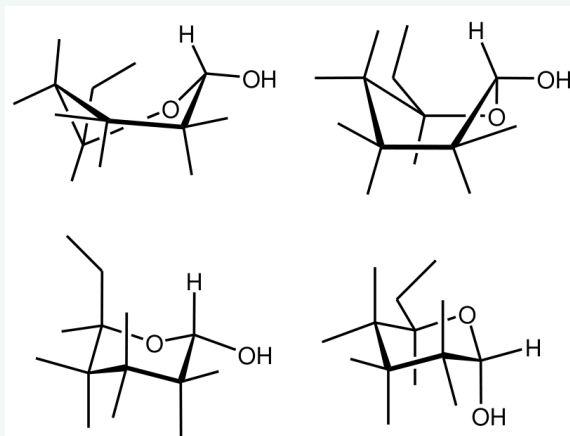
Figura 1. Modelo de esferas de van der Waals de la α CyD.

Izquierda: vista a través del orificio.

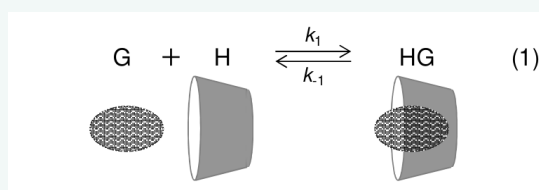
Derecha: vista lateral.

9.1 Indique la configuración absoluta (*R* o *S*) de los carbonos estereogénicos C-2 y C-5 de la D-glucosa. Dibuje también una estructura que muestre la estereoquímica de la forma de cadena abierta de la D-glucosa.

9.2 Elija la conformación más estable entre las siguientes cuatro fórmulas incompletas de la α -D-glucopiranosas. Añada también cuatro grupos OH y cuatro átomos de H para completar la fórmula de la α -D-glucopiranosas.



La α CyD en agua puede alojar moléculas hidrófobas. Cuando la estequiometría anfitrión : huésped (H : G) es 1 : 1, la formación del complejo de inclusión puede expresarse mediante el siguiente equilibrio.



donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, respectivamente. La formación de un complejo entre un huésped y la α CyD provoca una variación del desplazamiento químico en los espectros de RMN de ^1H .

La Figura 2 muestra una parte de los espectros de RMN de ^1H (señales de H-1 de la α CyD) que ilustra la variación del desplazamiento químico en presencia de distintas cantidades de BTAD (diioduro de 1,10-bis(trimetilamonio)decano). El doblete a 5.06 ppm corresponde a H-1 de la α CyD libre, mientras que el doblete a 5.14 ppm corresponde a H-1 de la α CyD complejada con BTAD. (Tenga en cuenta que los espectros de la Figura 2 se midieron en el estado de equilibrio de formación del complejo.)

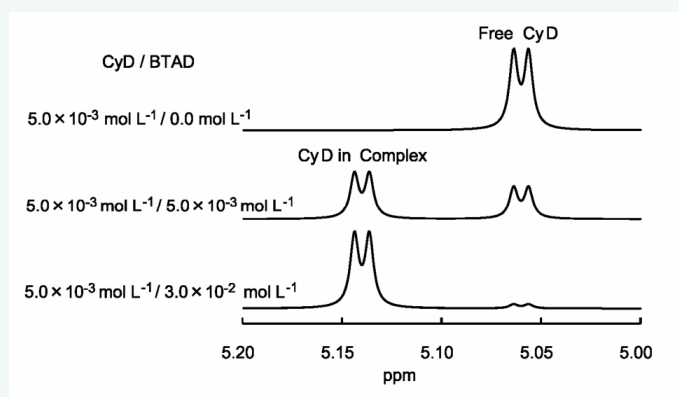
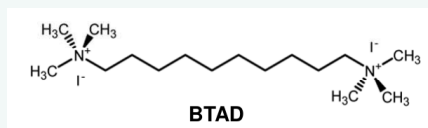


Figura 2.

Ampliación de los espectros de RMN de ^1H (señales de H-1 de la α CyD) de disoluciones con una concentración de α CyD igual a $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y una concentración de BTAD comprendida entre 0 y $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

9.3 Considere una disolución en la que las concentraciones tanto de α CyD como de BTAD son iguales a $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y las áreas relativas de los dobletes a 5.06 y 5.14 ppm son 0.41 y 0.59, respectivamente. Calcule (con 2 cifras significativas) la constante de equilibrio en concentraciones, K , para la formación del complejo de inclusión α CyD / BTAD.

La formación del complejo de α CyD con bromuro de hexiltrimetilamonio (HTAB) se manifiesta en los espectros de RMN de una manera distinta a la formación del complejo α CyD/BTAD. La Figura 3 muestra una parte de los espectros de RMN de ^1H (señal de H-6 del HTAB) en disoluciones de α CyD/HTAB. La señal aparece como un único triplete (no como dos tripletes), que se desplaza, en función de la concentración de α CyD, desde la posición del HTAB libre hasta la posición del α CyD/HTAB en proporción a la fracción de complejo en la disolución. Las señales de H-6 del HTAB libre y del HTAB complejado con α CyD son tripletes a 0.740 ppm y 0.860 ppm, respectivamente.

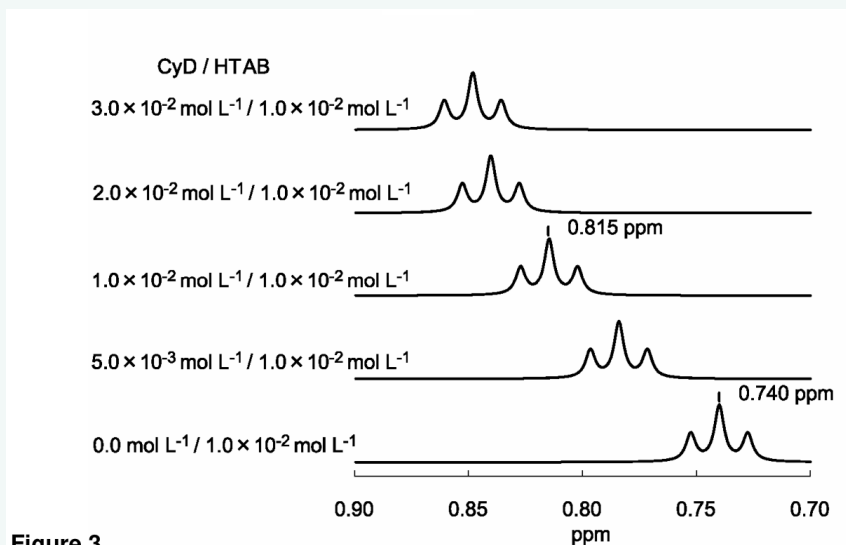
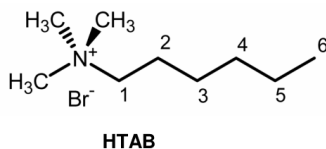


Figure 3.

Figura 3.

Ampliación de los espectros de RMN de ^1H (señal de H-6 del HTAB) de disoluciones con una concentración de HTAB igual a $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ y una concentración de αCyD comprendida entre 0 y $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

9.4 La señal del HTAB en las disoluciones de αCyD /HTAB aparece como un único triplete que se desplaza en función de la concentración de αCyD . Elija la interpretación o las interpretaciones razonables basándose únicamente en estos espectros.

Pista: Cuando una molécula huésped entra y sale de la αCyD de forma rápida y repetida, solo se observa una señal del huésped en el promedio ponderado de los desplazamientos químicos del huésped libre y del huésped incluido en la αCyD .

- k_1 de αCyD /HTAB $>$ k_1 de αCyD /BTAD
- k_1 de αCyD /HTAB $<$ k_1 de αCyD /BTAD
- K de αCyD /HTAB $>$ K de αCyD /BTAD
- K de αCyD /HTAB $<$ K de αCyD /BTAD

9.5 Las señales del HTAB en la disolución con concentraciones tanto de αCyD como de HTAB iguales a $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ se encuentran a 0.815 ppm. Calcule (con 2 cifras significativas) el valor de K para la formación del complejo αCyD /HTAB.

9.6 A 40.0°C y 60.0°C , los valores de K para la formación del complejo αCyD / HTAB son $3.12 \cdot 10^2$ y $2.09 \cdot 10^2$, respectivamente. Calcule (con 2 cifras significativas) la variación de entalpía, ΔH° [kJ mol^{-1}], y la variación de entropía, ΔS° [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]. (Ignore la dependencia de ΔH° y ΔS° con la temperatura.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 9.1: C-2: R; C-5: R.** D-glucosa de cadena abierta: $\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{OH})(\text{O})[\text{C}(\text{OH})(\text{O})[\text{C}(\text{OH})(\text{O})\text{CO}]]\text{O}]$. Su proyección de Fischer tiene CHO en la parte superior, CH_2OH en la parte inferior y los grupos OH de C-2 a C-5 a la **derecha, izquierda, derecha, derecha**.
- 9.2:** Elija la **estructura inferior derecha**, la silla $^4C_1$ de la α -D-glucopiranosas: $\text{OC}[\text{C}(\text{H})1\text{O}[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})1\text{O}]]\text{O}]]\text{O}]$. El OH de C-1 es axial y apunta hacia abajo; los grupos OH de C-2, C-3 y C-4 y el grupo CH_2OH de C-5 son ecuatoriales. Complete las etiquetas como se indica más adelante.
- 9.3:** $K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 9.4: a)** es la interpretación cualitativa que se pretende obtener del patrón de intercambio. Los datos cuantitativos de las poblaciones también permiten establecer **d)**; véase la matización más adelante.
- 9.5:** $K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 9.6:** $\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

Solución

9.1

La proyección de Fischer solicitada para la D-glucosa de cadena abierta tiene la cadena carbonada en posición vertical, con el grupo aldehído CHO en el extremo superior y CH₂OH en el inferior.

Carbono estereogénico	Sustituyente a la izquierda	Sustituyente a la derecha
C-2	H	OH
C-3	OH	H
C-4	H	OH
C-5	H	OH

En una proyección de Fischer, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los verticales se alejan de él.

En **C-2**, las prioridades CIP son

$$\text{OH} > \text{lado de C-1} > \text{lado de C-3} > \text{H}.$$

Al comparar prioridades, el carbono del aldehído se considera unido a (O, O, H), mientras que C-3 está unido a (O, C, H). Por tanto, el lado del aldehído tiene mayor prioridad. Al tener en cuenta que el hidrógeno horizontal apunta hacia el observador, se obtiene *R*.

En **C-5**, las prioridades son

$$\text{OH} > \text{lado de C-4} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}.$$

El lado de C-4 tiene unidos los átomos (O, C, H), mientras que C-6 tiene (O, H, H). El mismo análisis de la proyección de Fischer da *R*.

Así,

$$\boxed{\text{C-2: } R, \quad \text{C-5: } R}.$$

La configuración completa de la cadena abierta es (2*R*, 3*S*, 4*R*, 5*R*).

9.2

El **dibujo inferior derecho** corresponde a la silla estable ⁴C₁. Complételo según esta tabla; «arriba» y «abajo» se refieren a las dos caras del anillo.

Carbono	Sustituyente que contiene oxígeno	Hidrógeno
C-1	OH: axial, abajo	Ecuatorial, arriba
C-2	OH: ecuatorial, abajo	Axial, arriba
C-3	OH: ecuatorial, arriba	Axial, abajo
C-4	OH: ecuatorial, abajo	Axial, arriba
C-5	CH ₂ OH: ecuatorial, arriba	Axial, abajo

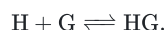
En concreto, añada las cuatro etiquetas OH que faltan en **C-2, C-3, C-4 y el extremo de la cadena lateral de C-6**. Añada las cuatro etiquetas H que faltan en **C-2, C-3, C-4 y C-5**.

Esta silla sitúa los tres grupos hidroxilo no anoméricos del anillo y el grupo hidroximetilo en posiciones ecuatoriales, lo que minimiza las interacciones axiales desfavorables. En el anómtero α, el grupo hidroxilo anomérico está en la cara opuesta a la del grupo hidroximetilo de C-5, por lo que es axial y apunta hacia abajo en esta silla.

La cadena SMILES indicada anteriormente especifica el estereoisómero; la conformación de silla y las posiciones axiales y ecuatoriales se especifican en la tabla.

9.3

Sean H el anfitrión, G el huésped y HG su complejo de inclusión 1:1:



La constante de equilibrio en concentraciones es

$$K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]}.$$

Cada anfitrión, libre o complejo, contribuye con el mismo número de protones H-1. Por consiguiente, las áreas integradas de los picos proporcionan las fracciones de anfitrión en los dos estados:

$$f_{\text{free}} = 0.41, \quad f_{\text{complexed}} = 0.59.$$

Con concentraciones totales de anfitrión y huésped ambas iguales a $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$,

$$\begin{aligned} [\text{HG}] &= 0.59(5.0 \times 10^{-3}) = 2.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}] &= 0.41(5.0 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

La estequiometría 1:1 y la igualdad de las concentraciones totales dan

$$[\text{G}] = 5.0 \times 10^{-3} - 2.95 \times 10^{-3} = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$K_{\text{BTAD}} = \frac{2.95 \times 10^{-3}}{(2.05 \times 10^{-3})^2} = 701.96 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

o, con dos cifras significativas,

$$K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

9.4

Para el HTAB, el único triplete a un desplazamiento químico intermedio indica un **intercambio rápido entre los estados libre y unido en la escala temporal de la RMN**. Su desplazamiento observado es

$$\delta_{\text{obs}} = (1 - f)\delta_{\text{free}} + f\delta_{\text{bound}},$$

donde f es la fracción de huésped unido.

Para el BTAD, los dobletes del anfitrión libre y del anfitrión complejoado siguen siendo visibles por separado, lo que indica un **intercambio lento en la escala temporal de la RMN**.

La interpretación cinética cualitativa que se pretende obtener es, por tanto, **a)**: una asociación/un intercambio más rápidos para el HTAB.

Una señal promediada no permite establecer por sí sola si la unión en el equilibrio es más fuerte o más débil. En el equilibrio,

$$k_1[\text{H}][\text{G}] = k_{-1}[\text{HG}], \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Tanto el intercambio directo como el inverso pueden hacerse más rápidos sin que aumente el cociente entre sus constantes. Por ello, **ni c) ni d) se deducen únicamente de la distinción entre señales promediadas y separadas**.

Sin embargo, utilizando las poblaciones cuantitativas, los apartados 9.3 y 9.5 permiten establecer

$$K_{\text{HTAB}} < K_{\text{BTAD}},$$

por lo que **d) también queda respaldada cuando se incluye la información numérica de los espectros**.

9.5

Sea f la fracción de HTAB presente en el complejo. El desplazamiento promedio ponderado da

$$0.815 = (1 - f)(0.740) + f(0.860).$$

Por consiguiente,

$$f = \frac{0.815 - 0.740}{0.860 - 0.740} = \frac{0.075}{0.120} = 0.625.$$

La concentración total de huésped es $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, por lo que

$$[\text{HG}] = 0.625(1.0 \times 10^{-2}) = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Como las concentraciones totales de anfitrión y huésped son iguales,

$$[\text{H}] = [\text{G}] = 1.0 \times 10^{-2} - 6.25 \times 10^{-3} = 3.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$K_{\text{HTAB}} = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{(3.75 \times 10^{-3})^2} = 444.44 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

lo que da

$$K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

9.6

Convierta las temperaturas a kelvin:

$$T_1 = 313.15 \text{ K}, \quad T_2 = 333.15 \text{ K}.$$

Para los logaritmos termodinámicos, utilice la constante adimensional $K^\circ = Kc^\circ$, con $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Sus valores numéricos son, por tanto, 312 y 209.

Suponiendo que ΔH° no depende de la temperatura, la ecuación integrada de van 't Hoff es

$$\ln \left(\frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Utilizando $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$$\Delta H^\circ = -\frac{R \ln(209/312)}{1/333.15 - 1/313.15} = -1.73773 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Así,

$$\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El signo negativo concuerda con la disminución de K al aumentar la temperatura.

A continuación,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

por lo que

$$\Delta S^\circ = R \ln K^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{T}.$$

Utilizando T_1 y conservando el valor de la entalpía sin redondear,

$$\Delta S^\circ = (8.31446) \ln 312 + \frac{-17377.3}{313.15} = -7.7419 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\boxed{\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.