

IChO 2015

Problemas teóricos y soluciones · Bakú, Azerbaiyán · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2015/

Problema 1: Refrigerantes nuevos y antiguos bien olvidados

El problema de elegir un refrigerante para los sistemas de refrigeración y aire acondicionado atrajo la atención de científicos y tecnólogos durante todo el siglo pasado. Se ha sugerido que, durante este tiempo, los refrigerantes evolucionaron a lo largo de cuatro generaciones.

El amoníaco, que se adscribió a la primera generación, se había utilizado en la mayoría de las unidades de refrigeración más antiguas. Posteriormente fue sustituido por clorofluorocarbonos (CFC), derivados del metano y del etano en los que los átomos de hidrógeno se sustituyen por flúor y cloro.

En Bakú, en la fábrica «Bakkonditsioner», se inició la producción de los primeros aparatos de aire acondicionado domésticos soviéticos fabricados en serie, los BK-1500. En ellos se utilizaba un refrigerante de segunda generación, el clorodifluorometano CHF_2Cl . En este problema, comparamos diversos refrigerantes desde el punto de vista termodinámico.



First air conditioner of Baku factory in souvenir shop in the Old City ("Icheri Sheher").

Primer aparato de aire acondicionado de la fábrica de Bakú en una tienda de recuerdos de la Ciudad Vieja («Icheri Sheher»).

Propiedades termodinámicas de diversos refrigerantes:

Refrigerante	«Generación»	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ (a 280 K)	$C_{V(\text{gas})}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NH ₃	1	21.3	26.7

Continuación de la tabla:

CHF ₂ Cl	2	20.0	48.8
CF ₃ CH ₂ F	3	22.1	79
CF ₃ CF=CH ₂	4	19.1	120

Considere un ciclo modelo de refrigeración que consta de 4 etapas, representado esquemáticamente a continuación en coordenadas de presión (p) y energía interna (U).

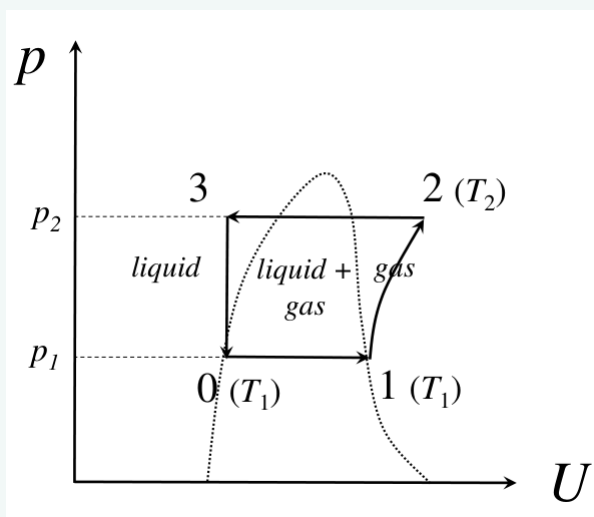


Diagrama 1. La línea discontinua indica los límites de fase

Durante la primera etapa del ciclo (línea 0-1 del diagrama 1), un refrigerante líquido hierve a presión constante p_1 y temperatura constante T_1 (temperatura de ebullición) hasta evaporarse por completo. En esta etapa, la unidad de refrigeración absorbe calor de los objetos circundantes. En la segunda etapa, el refrigerante experimenta una compresión adiabática reversible y se calienta hasta la temperatura T_2 (línea 1-2). A continuación, el refrigerante comprimido se enfría en un condensador a presión constante p_2 (línea 2-3) y después vuelve al estado inicial (línea 3-0).

Suponga que en el ciclo interviene 1 mol de refrigerante, que inicialmente (punto 0) es completamente líquido, $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 380 \text{ K}$, y suponga que el vapor de cualquier refrigerante se comporta como un gas ideal. Las características termodinámicas de los refrigerantes figuran en la tabla anterior.

1.1 Para cada uno de los refrigerantes, amoníaco y clorodifluorometano, calcule la cantidad de calor Q absorbida por la unidad de refrigeración durante el intercambio de calor (línea 0-1) y el trabajo W necesario para comprimir adiabáticamente su vapor (línea 1-2).

1.2. ¿Qué magnitud o magnitudes permanecen constantes durante la etapa de compresión adiabática? Indíquelas rodeándolas con un círculo.

$U \quad H \quad S \quad G \quad V$

Para comparar la eficiencia energética de ciclos de refrigeración con distintos parámetros y refrigerantes, se utiliza el coeficiente de rendimiento (COP), definido como la relación entre el calor extraído de un sistema refrigerado y el trabajo del compresor: $COP = Q/W$.

1.3 Calcule los valores de COP en el ciclo considerado para el amoníaco y el clorodifluorometano.

1.4 ¿Por qué se sustituyó el amoníaco por CFC en las unidades de refrigeración domésticas? (Elija solo una opción)

- a) para aumentar la eficiencia energética de los ciclos de refrigeración,
- b) porque la densidad del amoníaco es menor que la del aire en las mismas condiciones,
- c) por motivos de seguridad de los usuarios.

La búsqueda de sustitutos de los CFC como refrigerantes comenzó cuando se demostró que su uso puede causar daños irreparables a la capa protectora de ozono de la atmósfera. Apareció entonces la tercera generación de refrigerantes, inocuos para la capa de ozono. Sus representantes típicos son los fluoroalcanos.

1.5 ¿Cuál es la causa del daño que los CFC causan a la capa de ozono? (Elija solo una opción.)

- a) La molécula de ozono se adiciona fácilmente al enlace $C-F$,
- b) el enlace $C-F$ se rompe fácilmente por acción de la radiación, lo que da lugar a la formación de radicales libres,
- c) la molécula de ozono se adiciona fácilmente al enlace $C-Cl$,
- d) el enlace $C-Cl$ se rompe fácilmente por acción de la radiación, lo que da lugar a la formación de radicales libres.

1.6 Sin embargo, en virtud del Protocolo de Kioto de 1997, los fluoroalcanos también debían sustituirse porque se acumulan en la atmósfera y absorben rápidamente la radiación infrarroja, provocando un aumento de la temperatura de la atmósfera (el efecto invernadero). Se han propuesto refrigerantes de cuarta generación, como el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno $CF_3CF=CH_2$, y se está comenzando a utilizarlos. ¿Por qué este compuesto intensifica el efecto invernadero menos que los fluoroalcanos? (Elija solo una opción)

- a) Es más reactivo y se descompone con mayor facilidad,
- b) reacciona fácilmente con el ozono,
- c) es más soluble en agua.

1.7 Calcule los valores del COP en el ciclo de refrigeración considerado anteriormente para dos refrigerantes de tercera y cuarta generación: CF_3CH_2F y $CF_3CF=CH_2$. ¿Mejoró la eficiencia energética en comparación con CHF_2Cl ? Elija «Sí» o «No».

A diferencia de los electrodomésticos, los sistemas de refrigeración industriales siguen utilizando a menudo amoníaco. Este no contribuye al efecto invernadero ni destruye la capa de ozono. Las unidades industriales pueden tener un tamaño enorme y un coste elevado. Antes de su construcción, deben modelizarse cuidadosamente teniendo en cuenta muchos factores distintos.

En los sistemas reales, una parte del refrigerante se encuentra en fase de vapor al inicio del intercambio de calor con el entorno (punto 0 del diagrama siguiente), y al final (punto 1) siempre está sobrecalentado por encima de la temperatura de ebullición.

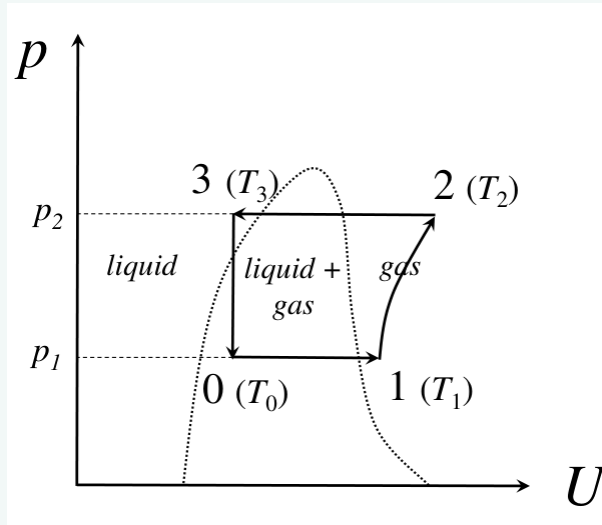


Diagrama 2. La línea discontinua indica los límites de fase

Considere un ciclo con 1 mol de amoníaco. Sus propiedades termodinámicas son las siguientes: entalpía de vaporización $\Delta H_{\text{vap}} = 23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $T_{\text{vap}} = 239.8 \text{ K}$ (temperatura de ebullición a una presión de 1 bar). Capacidad calorífica de la fase líquida $C_{V(\text{liq})} = 77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, de la fase gaseosa $C_{V(\text{gas})} = 26.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Suponga que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura y que el vapor se comporta como un gas ideal. La dependencia de la presión de vapor saturado del amoníaco con la temperatura puede describirse mediante la ecuación empírica

$$\log(p/\text{bar}) = 4.87 - 1114/(T/\text{K} - 10.4).$$

Durante la primera etapa del ciclo (línea 0-1 del diagrama 2), la mezcla en equilibrio de refrigerante líquido y su vapor recibe calor del entorno a presión constante $p_1 = 3.0 \text{ bar}$. El refrigerante se evapora por completo y se sobrecalienta hasta la temperatura $T_1 = 275 \text{ K}$. Al comienzo del proceso (punto 0), la fracción molar de amoníaco gaseoso es $x = 0.13$.

1.8 Calcule la temperatura inicial del refrigerante T_0 , su variación de volumen ΔV y la cantidad de calor Q absorbida por la unidad de refrigeración durante esta etapa. Tenga en cuenta que la dependencia de ΔH_{vap} con la temperatura **no puede** despreciarse. A continuación, el refrigerante se comprime de forma reversible y adiabática. Se calienta hasta la temperatura $T_2 = 393 \text{ K}$ (línea 1-2).

1.9 Determine el trabajo W necesario para la compresión y el COP del sistema. Si no ha podido determinar Q en 4.1, utilice $Q = 20.15 \text{ kJ}$.

En la siguiente etapa, correspondiente a la línea 2-3 del diagrama, el refrigerante comprimido se enfría en un condensador a presión constante. Después vuelve al estado inicial mediante una expansión adiabática con trabajo nulo (línea 3-0).

1.10 Determine la temperatura T_3 en el punto 3 hasta la que se enfría el refrigerante en un condensador.

En la fabricación de unidades de refrigeración es necesario tener en cuenta los factores climáticos. Si un condensador se enfría con aire atmosférico, la temperatura T_3 aumenta a medida que aumenta la temperatura del aire.

1.11 ¿Cómo cambiará el COP si T_3 aumenta mientras T_0, T_1, T_2 permanecen iguales?

- a) aumentará,
- b) permanecerá igual,
- c) disminuirá.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1** Amoníaco, NH_3 , SMILES `N`: $Q = 21.3 \text{ kJ}$, $W = 2.67 \text{ kJ}$. Clorodifluorometano, CHF_2Cl , SMILES `FC(F)Cl`: $Q = 20.0 \text{ kJ}$, $W = 4.88 \text{ kJ}$.
- **1.2** Rodear con un círculo **solo S**.
- **1.3** $COP_{NH_3} = 7.98$; $COP_{CHF_2Cl} = 4.10$.
- **1.4 c)** Por motivos de seguridad de los usuarios.
- **1.5 d)** La radiación rompe los enlaces $C-Cl$, formando radicales libres.
- **1.6 a)** Es más reactivo y se descompone con mayor facilidad.
- **1.7** 1,1,1,2-Tetrafluoroetano, CF_3CH_2F , SMILES `FCC(F)(F)F`: $COP \approx 2.80$, **No**. 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-eno, $CF_3CF=CH_2$, SMILES `C=C(F)C(F)(F)F`: $COP \approx 1.59$, **No**.
- **1.8** $T_0 \approx 264 \text{ K}$, $\Delta V \approx +6.67 \text{ L}$, $Q \approx 19.82 \text{ kJ}$.
- **1.9** $W \approx 3.15 \text{ kJ}$, $COP \approx 6.29$.
- **1.10** $T_3 \approx 298 \text{ K}$.
- **1.11 c)** Disminuirá.

Solución

Considérese que $W > 0$ significa trabajo suministrado al refrigerante, y utilícese

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

Todos los valores numéricos de calor y trabajo se refieren a la cantidad indicada, $n = 1 \text{ mol}$. Para el líquido, utilícese la aproximación implícita de volumen despreciable e incompresibilidad, de modo que su energía interna sea independiente de la presión y $C_{p,\text{liq}} \simeq C_{V,\text{liq}}$.

1.1

Durante la vaporización a presión constante, el calor absorbido es igual a la variación de entalpía:

$$Q = n\Delta H_{\text{vap}}.$$

Durante la compresión adiabática, $q = 0$. Por tanto, el primer principio da

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

En este caso,

$$T_2 - T_1 = 380 - 280 = 100 \text{ K}.$$

Así:

Refrigerante	Calor absorbido Q	Trabajo de compresión W
Amoníaco, NH_3	21.3 kJ	$(1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 2.67 \text{ kJ}$
Clorodifluorometano, CHF_2Cl	20.0 kJ	$(1 \text{ mol})(48.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 4.88 \text{ kJ}$

1.2

La compresión es a la vez reversible y adiabática. En consecuencia,

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0.$$

Por tanto, **se debe rodear con un círculo solo S** .

El aumento de temperatura hace que U y H aumenten, la compresión disminuye V , y G no se conserva.

1.3

Por definición,

$$\text{COP} = \frac{Q}{W}.$$

Para el amoníaco,

$$\text{COP}_{\text{NH}_3} = \frac{21.3}{2.67} = 7.98.$$

Para el clorodifluorometano,

$$\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = \frac{20.0}{4.88} = 4.10.$$

Los coeficientes de rendimiento son adimensionales.

1.4

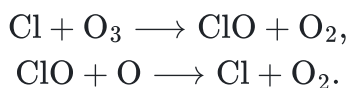
La opción correcta es **c)**, por motivos de seguridad de los usuarios.

El amoníaco es tóxico y muy irritante, por lo que una fuga en habitaciones ocupadas es peligrosa. Los refrigerantes que lo sustituyeron ofrecían mayor seguridad para el uso doméstico. Los coeficientes de rendimiento calculados no respaldan el aumento de la eficiencia energética como motivo de la sustitución.

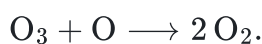
1.5

La opción correcta es **d)**.

La radiación ultravioleta puede romper homolíticamente los enlaces $\text{C}-\text{Cl}$: un electrón del enlace pasa a cada fragmento, produciendo un radical cloro. Los radicales cloro participan en ciclos catalíticos de destrucción del ozono, por ejemplo



Al sumar estas ecuaciones se obtiene



El cloro se regenera, lo que le permite destruir más moléculas de ozono.

Las especies de este ciclo son el átomo/radical cloro, SMILES [Cl]; el ozono, SMILES [O-][O+]=O (una representación de resonancia); el radical monóxido de cloro, SMILES [O]Cl; el dióxígeno, SMILES O=O; y el oxígeno atómico, SMILES [O]. Las ecuaciones expresan la secuencia catalítica; el desplazamiento de electrones en la homólisis se describe más arriba.

1.6

La opción correcta es **a**).

El 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, $C=C(F)C(F)(F)F$, contiene un doble enlace carbono-carbono que proporciona un centro reactivo para la degradación atmosférica. Su menor tiempo de vida en la atmósfera limita su acumulación y, por tanto, reduce su contribución al efecto invernadero.

No es posible asignar una designación *E/Z* a este alqueno porque uno de los carbonos del doble enlace está unido a dos átomos de hidrógeno.

1.7

Para cada refrigerante del primer ciclo modelo,

$$COP = \frac{n\Delta H_{\text{vap}}}{nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)}.$$

Para el 1,1,1,2-tetrafluoroetano,

$$W = (1 \text{ mol})(79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 7.9 \text{ kJ},$$

$$COP_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = \frac{22.1}{7.9} \approx 2.80.$$

Para el 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno,

$$W = (1 \text{ mol})(120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 12.0 \text{ kJ},$$

$$COP_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} = \frac{19.1}{12.0} \approx 1.59.$$

Ambos valores son inferiores al valor 4.10 del clorodifluorometano. Por tanto, se debe seleccionar **«No» para ambos refrigerantes**.

1.8

Inicialmente, el líquido y el vapor están en equilibrio, por lo que T_0 es la temperatura de saturación a 3.0 bar. Tomando el logaritmo de la ecuación empírica en base 10,

$$\log_{10}(3.0) = 4.87 - \frac{1114}{T_0/\text{K} - 10.4}.$$

De ahí,

$$T_0 = \left(10.4 + \frac{1114}{4.87 - \log_{10}(3.0)} \right) \text{K} = 263.992 \text{ K}.$$

Por tanto,

$$T_0 \approx 264 \text{ K}.$$

Inicialmente, $x_n = 0.13 \text{ mol}$ se encuentra en estado gaseoso. Despreciando el volumen del líquido,

$$V_0 = \frac{xnRT_0}{p_1}.$$

En el punto 1, todo el refrigerante es gaseoso:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}.$$

Utilizando $p_1 = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$,

$$V_0 = 0.951 \text{ L}, \quad V_1 = 7.621 \text{ L}.$$

Así,

$$\Delta V = \frac{nR(T_1 - xT_0)}{p_1} = 6.670 \times 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$$\boxed{\Delta V \approx +6.67 \text{ L.}}$$

Para calcular el calor, primero se corrige la entalpía de vaporización a T_0 . Para el gas ideal,

$$C_{p,\text{gas}} = C_{V,\text{gas}} + R = 35.014 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Utilizando $C_{p,\text{liq}} \simeq 77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la relación de Kirchhoff da

$$\Delta H_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{vap}}) + (C_{p,\text{gas}} - C_{p,\text{liq}})(T_0 - T_{\text{vap}}).$$

Numéricamente,

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}(T_0) &= 23.35 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &+ (-0.041986 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(263.992 - 239.8) \text{ K} \\ &= 22.334 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Solo debe evaporarse la fracción inicialmente líquida, $1 - x = 0.87$. Después, el mol completo de vapor se calienta desde T_0 hasta T_1 . A presión constante,

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} Q &= (0.87 \text{ mol})(22.334 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &+ (1 \text{ mol})(0.035014 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(275 - 263.992) \text{ K} \\ &= 19.816 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{Q \approx 19.82 \text{ kJ.}}$$

Como comprobación independiente mediante un balance de energía,

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = 17.815 \text{ kJ}, \quad p_1 \Delta V = 2.001 \text{ kJ},$$

por lo que $Q = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + p_1 \Delta V = 19.816 \text{ kJ}$.

1.9

Para la compresión adiabática,

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

Así,

$$W = (1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(393 - 275) \text{ K} = 3150.6 \text{ J}.$$

Por tanto,

$$W \approx 3.15 \text{ kJ},$$

$$\text{COP} = \frac{19.816}{3.1506} \approx 6.29.$$

Si se utilizara el valor alternativo proporcionado, $Q = 20.15 \text{ kJ}$, se obtendría en cambio $\text{COP} \approx 6.40$.

1.10

Para la etapa de retorno especificada, $3 \rightarrow 0$, tanto el calor como el trabajo son nulos. Por tanto,

$$U_0 - U_3 = q_{3 \rightarrow 0} + w_{3 \rightarrow 0} = 0,$$

de modo que

$$U_3 = U_0.$$

En el punto 3 el refrigerante es líquido. En el punto 0 contiene una fracción de vapor x , por lo que su energía interna es

$$U_0 = nU_{m,\text{liq}}(T_0) + nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

En consecuencia,

$$nC_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0) = nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

Despreciando el volumen del líquido y tratando el vapor como ideal,

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_0) - RT_0.$$

Así,

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = 22.334 - \frac{8.314(263.992)}{1000} = 20.139 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Se deduce que

$$T_3 = T_0 + \frac{x\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}{C_{V,\text{liq}}},$$
$$T_3 = 263.992 \text{ K} + \frac{0.13(20139 \text{ J mol}^{-1})}{77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 297.994 \text{ K}.$$

Por tanto,

$$T_3 \approx 298 \text{ K}.$$

1.11

La opción correcta es **c), disminuirá**.

A T_0 constante, el balance de energía de la etapa de retorno da

$$x = \frac{C_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0)}{\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}.$$

Por tanto, al aumentar T_3 , aumenta la fracción inicial de vapor x . Esta fracción ya no se mantiene fija en 0.13.

El calor absorbido es

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

Con T_0 y T_1 constantes, aumentar x reduce Q , porque queda menos líquido disponible para evaporarse. Mientras tanto,

$$W = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)$$

permanece constante porque T_1 y T_2 no cambian. Por tanto,

$$\boxed{\text{COP} = Q/W \text{ disminuye.}}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Acoplamiento de reacciones químicas



I. Prigogine (izquierda)



N. Shilov



W. Ostwald

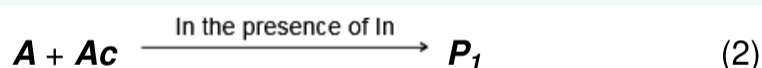
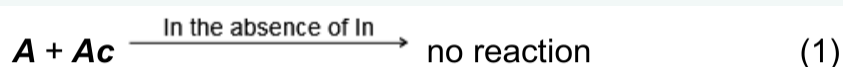
Cuando, en un sistema, una reacción permite que otra tenga lugar, se dice que estas dos reacciones están acopladas. Ilya Prigogine, premio Nobel de Química (1977), utilizó ampliamente en sus libros el concepto de «reacciones acopladas». El acoplamiento de reacciones es una característica esencial de los sistemas vivos, incluido el cuerpo humano.

¿Cómo hace una reacción que otra tenga lugar? En este problema vamos a analizar varios mecanismos posibles de acoplamiento.

(I) «Acoplamiento químico»

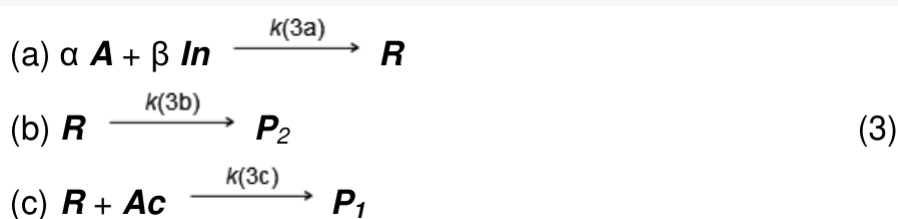
«Sobre el acoplamiento químico» fue el título de la tesis defendida por el químico ruso N. Shilov en 1905. N. Shilov fue estudiante de posgrado del famoso profesor W. Ostwald. El Dr. Shilov describió el siguiente conjunto de reacciones.

La sustancia A no reacciona con Ac . Sin embargo, en presencia de un tercer reactivo (denominado inductor), In , tiene lugar la reacción de A con Ac :



¡ In no es un catalizador! Su concentración disminuye en el transcurso de las reacciones.

Según el esquema propuesto por Shilov, Ac no reacciona con el propio A , sino con el producto intermedio R de la reacción de A con In . Existe otra reacción de R , que compite con la anterior y forma P_2 .



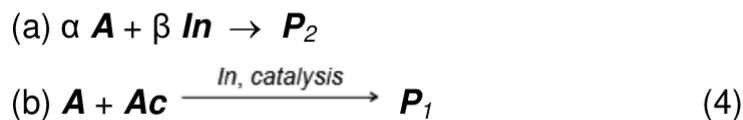
α y β son coeficientes estequiométricos. Los demás coeficientes estequiométricos y los órdenes de reacción con respecto a todos los reactivos en las tres reacciones son iguales a uno.

En los experimentos de Shilov, el cociente entre las cantidades consumidas de Ac e In , $I = \Delta n_{Ac} / \Delta n_{In}$, aumentaba hasta alcanzar un valor constante al aumentar la concentración inicial $[Ac]_0$, con $[In]_0 = \text{const.}$

2.1 ¿Cuál era este valor constante límite de I cuando $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const.}$?

2.2 Deduzca una expresión para I , utilizando la aproximación del estado estacionario si es necesario. Represente gráficamente I frente a $[In]_0$ para $[Ac]_0 = \text{const.}$ Suponga que In se consumió por completo y que Ac estaba en exceso.

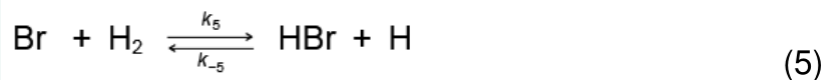
Si el mecanismo de Shilov no es válido y In es un catalizador convencional de la reacción (2), entonces In reacciona simultáneamente con A y su concentración disminuye. En este caso, el esquema de reacción es el siguiente:



2.3 ¿Cuál es el valor límite de I para el esquema de reacción (4) cuando $[\text{Ac}]_0 \rightarrow \infty$, $[\text{In}]_0 = \text{const}$?

(II) «Acoplamiento cinético»

La energía de Gibbs estándar de la reacción en fase gaseosa

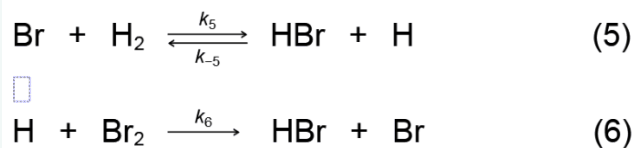


es positiva, $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $T = 600 \text{ K}$.

2.4 ¿Cuál es el cociente entre las velocidades de las reacciones directa e inversa, r_5/r_{-5} , a esta temperatura, con presiones estándar de H_2 y HBr y presiones iguales de H y Br ?

(Si no ha podido responder a esta pregunta, utilice el valor de referencia $r_5/r_{-5} = 3.14 \times 10^{-7}$ para los cálculos posteriores.)

La reacción (5) transcurre en el sentido directo gracias a la reacción (6), que tiene lugar simultáneamente en el sistema:



k_5 , k_{-5} , k_6 son las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa de (5) y de la reacción directa de (6), respectivamente.

Esto constituye el acoplamiento cinético de dos reacciones.

Suponga que las presiones de las moléculas neutras mantienen los valores estándar $p(\text{H}_2) = p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr}) = 1 \text{ bar}$, y que las presiones de los radicales $p(\text{H})$, $p(\text{Br})$ alcanzan valores de estado estacionario. La constante de velocidad k_6 es 10 veces mayor que k_{-5} .

2.5 Calcule $\Delta G(5)$ y r_5/r_{-5} en estas condiciones.

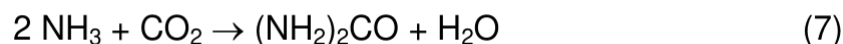
(III) «El segundo principio de la termodinámica limita el acoplamiento»

Según el segundo principio de la termodinámica, dos reacciones químicas que tienen lugar simultáneamente deben disminuir la energía de Gibbs del sistema G_{Syst} ,

$$\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$$

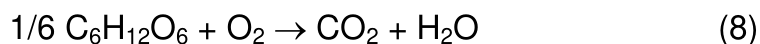
Una de estas reacciones puede tener una energía de Gibbs positiva y aun así transcurrir en el sentido directo gracias al acoplamiento con la segunda reacción. ¡Esta segunda reacción debe tener una energía de Gibbs negativa y deben cumplirse los requisitos del segundo principio! Considere el siguiente ejemplo.

Se supone que la síntesis de urea en unas condiciones específicas



$$(\Delta G(7) = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

está acoplada a la oxidación completa de la glucosa (en las mismas condiciones)



$$\Delta G(8) = -481.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$r(8) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Ambas reacciones se presentan esquemáticamente. No se consideran otras reacciones.

2.6 ¿Cuál es la velocidad máxima de la reacción (7) permitida por el segundo principio si esta reacción está acoplada a la reacción (8)?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** $I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}.$
- **2.2:** Con Ac en exceso, de modo que $[Ac] \approx [Ac]_0,$

$$I \approx \frac{k(3c)[Ac]_0}{\beta(k(3b) + k(3c)[Ac]_0)}.$$

La gráfica frente a $[In]_0$ es horizontal dentro de esta aproximación.

- **2.3:** $I \rightarrow \infty$ en el modelo catalítico de primer orden previsto.
- **2.4:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 1.8 \times 10^{-6}.$
- **2.5:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 11,$ $\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- **2.6:** La velocidad límite superior es

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Una disminución estricta de la energía de Gibbs requiere una velocidad inferior al límite sin redondear.

Solución

Los símbolos A, Ac, In, R, P_1, P_2 representan sustancias no especificadas. En particular, Ac e In son aquí etiquetas, no los elementos actinio e indio. No se pueden asignar sus estructuras ni sus SMILES a partir de la información proporcionada.

2.1

Cada vez que tiene lugar la reacción (3a), se consumen β unidades de In y se produce una unidad del intermedio R . Ese intermedio forma P_2 , sin consumir Ac , o bien forma P_1 , consumiendo una unidad de Ac .

Por consiguiente, una vez que ha reaccionado todo el intermedio,

$$\Delta n_{In} = \beta(n_{P_1} + n_{P_2}), \quad \Delta n_{Ac} = n_{P_1}.$$

Por tanto,

$$I = \frac{1}{\beta} \frac{n_{P_1}}{n_{P_1} + n_{P_2}} \leq \frac{1}{\beta}.$$

Cuando $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, la captura de R por Ac predomina de forma abrumadora sobre la formación de P_2 . Por lo tanto,

$$I_{\lim} = \frac{1}{\beta}.$$

2.2

Escribimos

$$k_a = k(3a), \quad k_b = k(3b), \quad k_c = k(3c).$$

Como los órdenes de reacción indicados son iguales a uno, las velocidades de las tres etapas son

$$v_a = k_a[A][In], \quad v_b = k_b[R], \quad v_c = k_c[R][Ac].$$

Los coeficientes estequiométricos α y β no se convierten en exponentes en estas leyes de velocidad.

La aproximación del estado estacionario para el intermedio da

$$\frac{d[R]}{dt} = k_a[A][In] - k_b[R] - k_c[R][Ac] \approx 0,$$

de donde

$$[R] \approx \frac{k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

Las velocidades de consumo son

$$-\frac{d[In]}{dt} = \beta k_a[A][In]$$

y

$$-\frac{d[Ac]}{dt} = k_c[Ac][R] \approx \frac{k_c[Ac] k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

Por tanto, su cociente es

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} \approx \frac{k_c[Ac]}{\beta(k_b + k_c[Ac])}.$$

Con Ac en exceso suficiente para tomar $[Ac] \approx [Ac]_0$, este cociente es constante durante toda la reacción. Al integrar y utilizar el consumo completo de In , se obtiene

$$\Delta[Ac] \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} [In]_0.$$

A volumen constante, el cociente entre las disminuciones de concentración es igual al cociente entre las cantidades consumidas, por lo que

$$I \approx \frac{k_c [Ac]_0}{\beta(k_b + k_c [Ac]_0)} = \frac{1}{\beta} \frac{[Ac]_0}{k_b/k_c + [Ac]_0}.$$

Esta expresión tiende a $1/\beta$ cuando $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, en concordancia con 2.1.

Para la gráfica solicitada, sitúe $[In]_0$ en el eje horizontal e I en el eje vertical. Trace una recta horizontal a la altura

$$I = \frac{k_c [Ac]_0}{\beta(k_b + k_c [Ac]_0)}.$$

Es válida para valores positivos de $[In]_0$ en el intervalo en el que Ac permanece prácticamente constante. Exactamente en $[In]_0 = 0$, el cociente de consumo no está definido; su límite por la derecha corresponde a la misma altura.

2.3

En el esquema (4), la reacción catalítica productiva regenera In . Por tanto, una cantidad dada de In puede mediar el consumo repetido de Ac antes de perderse mediante la reacción (4a).

Para la interpretación catalítica habitual de primer orden, escribimos

$$v_{\text{loss}} = k_{\text{loss}}[A][In], \quad v_{\text{cat}} = k_{\text{cat}}[A][Ac][In].$$

Solo la reacción de pérdida consume In , por lo que

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} = \frac{v_{\text{cat}}}{\beta v_{\text{loss}}} = \frac{k_{\text{cat}}[Ac]}{\beta k_{\text{loss}}}.$$

A medida que la concentración del aceptor aumenta sin límite, la reacción productiva predomina cada vez más sobre la pérdida del inductor:

$$\lim_{[Ac]_0 \rightarrow \infty} I = \infty.$$

No existe un límite estequiométrico superior de $1/\beta$ para este esquema catalítico.

2.4

La reacción ajustada es



Las especies que intervienen en esta parte y en la siguiente son:

Especie	SMILES
Molécula de hidrógeno, H_2	[H][H]
Bromuro de hidrógeno, HBr	[H]Br
Molécula de bromo, Br_2	BrBr
Átomo de hidrógeno, H	[H]
Átomo de bromo, Br	[Br]

Los átomos aislados de hidrógeno y bromo son radicales.

Para las reacciones elementales directa e inversa,

$$r_5 = k_5[\text{Br}][\text{H}_2], \quad r_{-5} = k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}].$$

Definimos el cociente de reacción adimensional

$$Q_5 = \frac{(p(\text{HBr})/p^\circ)(p(\text{H})/p^\circ)}{(p(\text{Br})/p^\circ)(p(\text{H}_2)/p^\circ)}.$$

Como tanto la etapa directa como la inversa implican dos partículas gaseosas,

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{K_5}{Q_5}, \quad K_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(5)}{RT}\right).$$

Las presiones especificadas dan $Q_5 = 1$. Utilizando $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \exp\left[-\frac{66\,000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(600 \text{ K})}\right] = 1.7947 \times 10^{-6}.$$

Por tanto,

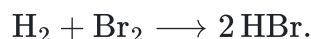
$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} \approx 1.8 \times 10^{-6}.$$

2.5

La etapa adicional ajustada es



Al sumar las reacciones (5), en su sentido directo, y (6), se eliminan los radicales:



En estado estacionario, la producción y el consumo de átomos de hidrógeno se compensan:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_5 - r_{-5} - r_6 = 0.$$

Por lo tanto,

$$r_5 = r_{-5} + r_6.$$

Como $p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr})$, sus concentraciones son iguales a la misma temperatura. Por consiguiente,

$$\frac{r_6}{r_{-5}} = \frac{k_6[\text{H}][\text{Br}_2]}{k_{-5}[\text{H}][\text{HBr}]} = \frac{k_6}{k_{-5}} = 10.$$

Se sigue que

$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} = 1 + 10 = 11.}$$

Utilizando $r_5/r_{-5} = K_5/Q_5$, el cociente en estado estacionario es

$$Q_5 = \frac{K_5}{11}.$$

La energía de Gibbs de reacción en las condiciones reales es, por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta G(5) &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln Q_5 \\ &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln K_5 - RT \ln 11 \\ &= -RT \ln 11. \end{aligned}$$

Numéricamente,

$$\Delta G(5) = -(8.314)(600) \ln 11 \text{ J mol}^{-1} = -11.9617 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

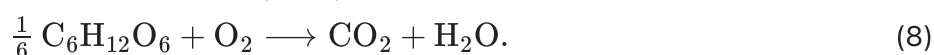
Por ello,

$$\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La reacción (6) consume átomos de hidrógeno y produce átomos de bromo, disminuyendo Q_5 . Así, la reacción (5) tiene una energía de Gibbs **real** negativa en las condiciones de acoplamiento, pese a que su energía de Gibbs **estándar** es positiva.

2.6

Las reacciones ajustadas, con las normalizaciones utilizadas en la pregunta, son



Sus especies moleculares son:

Especie	SMILES
Amoníaco, NH_3	N
Dióxido de carbono, CO_2	O=C=O
Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	NC(=O)N
Agua, H_2O	O
Dioxígeno, O_2	O=O
Glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, representada como D-glucosa de cadena abierta	O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO

El SMILES de la glucosa especifica la configuración de la forma D de cadena abierta, no una conformación particular ni un anómero cíclico. Estas distinciones no intervienen en el cálculo que utiliza la energía de Gibbs proporcionada.

Para reacciones simultáneas a temperatura y presión constantes,

$$\frac{1}{V} \frac{dG_{\text{syst}}}{dt} = r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8).$$

El requisito indicado es

$$r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8) < 0.$$

Al sustituir, se obtiene

$$r_7 (46.0 \text{ kJ mol}^{-1}) < (6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}) (481.2 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

Por tanto,

$$r_7 < \frac{481.2}{46.0} (6.0 \times 10^{-8}) = 6.2765 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

La velocidad límite superior, con la precisión de la velocidad proporcionada, es

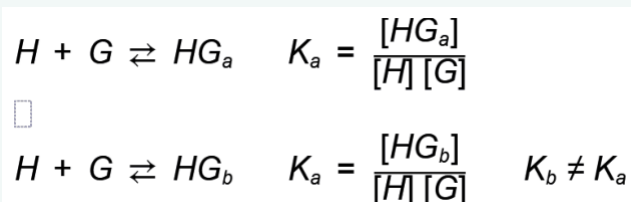
$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

En el valor límite sin redondear, las dos contribuciones a la energía de Gibbs se cancelan exactamente. Una disminución estricta de la energía de Gibbs requiere una velocidad menor. No se necesita ningún factor adicional de seis: tanto $r(8)$ como $\Delta G(8)$ se refieren a la reacción (8) **tal como está escrita**.

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.

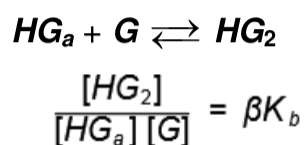
Problema 3: Dos centros de unión: ¿competencia o cooperación?

Muchas reacciones químicas en los organismos vivos incluyen la formación de complejos «anfitrión-huésped» en los que la molécula anfitriona se une de forma reversible a una o varias moléculas huésped. Consideremos una molécula anfitriona H con dos centros de unión, que llamaremos a y b , con diferentes afinidades por las moléculas huésped G :



donde HG_a y HG_b representan un complejo en el que el huésped está unido al centro a y al centro b , respectivamente. K_a y K_b son las constantes de unión de los centros a y b ; los corchetes indican concentraciones molares.

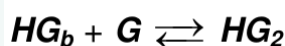
La unión de una molécula de G a H puede cambiar la capacidad de unión del segundo centro. Este cambio se describe mediante el «factor de interacción» β , que refleja la influencia de un centro de unión sobre el otro y se define como sigue:



donde HG_2 es el complejo con ambos centros ocupados.

3.1 Determine el intervalo de valores (o un único valor, si procede) de β que corresponde a tres posibles formas de interacción entre los centros de unión: a) cooperación (la unión a un centro facilita la unión posterior); b) competencia (la primera unión dificulta la segunda); c) independencia (sin interacción).

3.2 Halle la constante de equilibrio del proceso:



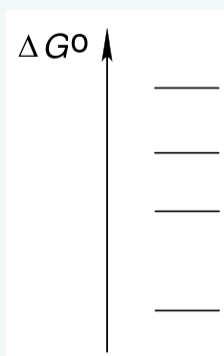
en función de la(s) constante(s) de unión y del factor de interacción.

3.3 La disolución se preparó con las concentraciones iniciales $[H]_0 = 1$ y $[G]_0 = 2$. Una vez completadas las reacciones, la concentración de H se redujo a la décima parte y la de G a la cuarta parte. Para este anfitrión y este huésped, $K_b = 2K_a$. Determine las concentraciones de

todas las demás especies presentes en la disolución y halle la constante de unión K_a y el factor β .

Nota: Si no ha podido responder a esta pregunta, utilice los valores de referencia $K_a = 3.14$ y $\beta = 2.72$ para los cálculos posteriores.

3.4 Halle el orden correcto de las energías de Gibbs molares estándar de formación del anfitrión **H** y de todos los complejos anfitrión-huésped a partir de **H** y **G**. En el siguiente esquema, escriba la fórmula química correspondiente junto a cada línea.



3.5 Se añadió cierta cantidad de **G** a 1 mol de **H** y la mezcla se disolvió en agua para obtener 1 litro de disolución. El número de moléculas **HG₂** con ambos centros ocupados en la disolución es igual al número total de moléculas **HG** con un solo centro ocupado. Halle la cantidad inicial de **G** (en mol). Las constantes K_a y K_b y el factor β son los mismos que en la pregunta 3.3.

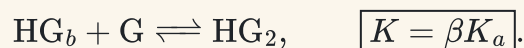
3.6 ¿Cuál sería la composición de equilibrio de la disolución si: a) $\beta = 0$; b) β es muy grande ($\beta \rightarrow \infty$)? Las constantes K_a y K_b , así como las concentraciones iniciales de **H** y **G**, son las mismas que en la pregunta 2.1.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1** (a) Cooperación: $\beta > 1$. (b) Competencia: $0 \leq \beta < 1$, donde $\beta = 0$ representa la exclusión completa del segundo huésped. (c) Independencia: $\beta = 1$.

- **3.2**



- **3.3**

$$[\text{HG}_a] = 0.10, \quad [\text{HG}_b] = 0.20, \quad [\text{HG}_2] = 0.60 \quad (\text{mol L}^{-1})$$

$$K_a = 2 \text{ L mol}^{-1}, \quad K_b = 4 \text{ L mol}^{-1}, \quad \beta = 3.$$

- **3.4** Etiquete las cuatro líneas **de arriba abajo**:



• 3.5

$$n_0(\text{G}) = \frac{11}{8} \text{ mol} = 1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}.$$

- 3.6 Interpretando «pregunta 2.1» como **pregunta 3.3**, las concentraciones de equilibrio son:

Especie	(a) $\beta = 0, \text{ mol L}^{-1}$	(b) $\beta \rightarrow \infty, \text{ mol L}^{-1}$
H	0.1287	0
G	1.1287	0
HG _a	0.2904	0
HG _b	0.5809	0
HG ₂	0	1

Solución

Las especies son el anfitrión libre H, el huésped libre G, los complejos anfitrión-huésped HG_a y HG_b con un solo centro ocupado, en los sitios *a* y *b*, y el complejo anfitrión-huésped HG₂ con ambos centros ocupados. Estas son etiquetas moleculares abstractas: el problema no proporciona la conectividad molecular, por lo que no se pueden asignar cadenas SMILES que las identifiquen.

Escribamos

$$h = [\text{H}], \quad g = [\text{G}], \quad x = [\text{HG}_a], \quad y = [\text{HG}_b], \quad z = [\text{HG}_2].$$

Los equilibrios de unión dan

$$x = K_a h g, \quad y = K_b h g,$$

y

$$z = \beta K_b x g = \beta K_a K_b h g^2.$$

La conservación del anfitrión y del huésped da

$$H_T = h + x + y + z, \quad G_T = g + x + y + 2z,$$

donde $H_T = [\text{H}]_0$ y $G_T = [\text{G}]_0$. El factor 2 cuenta las dos moléculas huésped presentes en cada HG₂.

3.1

Para la unión al sitio *b*, las dos reacciones pertinentes son



y



Así, β compara la afinidad del sitio *b* cuando el sitio *a* está ocupado con su afinidad cuando el sitio *a* está vacío:

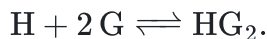
- **Cooperación:** $\beta K_b > K_b$, por tanto $\beta > 1$.
- **Competencia:** $\beta K_b < K_b$, por tanto $0 \leq \beta < 1$.

- **Independencia:** $\beta K_b = K_b$, por tanto $\beta = 1$.

Las constantes de equilibrio finitas ordinarias son positivas. El valor $\beta = 0$, considerado explícitamente en 3.6, es el caso límite en el que la unión de dos huéspedes está completamente impedida.

3.2

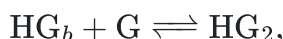
Ambas secuencias de unión conducen a la misma reacción global:



Su constante de equilibrio global expresada en función de las concentraciones es

$$\frac{z}{hg^2} = K_a(\beta K_b) = \beta K_a K_b.$$

Para la reacción solicitada,



la constante de equilibrio es, por tanto,

$$K = \frac{z}{yg} = \frac{\beta K_a K_b hg^2}{K_b hg^2} = \boxed{\beta K_a}.$$

Esto también muestra que se aplica el mismo factor de interacción independientemente de cuál sea el sitio al que se une primero el huésped.

3.3

Las concentraciones de las especies libres en el equilibrio son

$$h = \frac{1}{10} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad g = \frac{2}{4} = 0.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

El balance del anfitrión da

$$x + y + z = 1 - 0.10 = 0.90 \text{ mol L}^{-1},$$

y el balance del huésped da

$$x + y + 2z = 2 - 0.50 = 1.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

Restando,

$$z = 0.60 \text{ mol L}^{-1}, \quad x + y = 0.30 \text{ mol L}^{-1}.$$

Dado que

$$\frac{y}{x} = \frac{K_b}{K_a} = 2,$$

obtenemos

$$\boxed{x = 0.10 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{y = 0.20 \text{ mol L}^{-1}}.$$

En consecuencia,

$$K_a = \frac{x}{hg} = \frac{0.10}{(0.10)(0.50)} = \boxed{2 \text{ L mol}^{-1}},$$

y

$$K_b = 2K_a = \boxed{4 \text{ L mol}^{-1}}.$$

Finalmente,

$$\beta = \frac{z}{K_b x g} = \frac{0.60}{4(0.10)(0.50)} = \boxed{3}.$$

Por tanto, la interacción es cooperativa.

3.4

Las energías solicitadas son energías de formación **a partir del anfitrión y del huésped libres**.

Tomemos el anfitrión libre como referencia de energía cero.

Para una reacción,

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

Aquí K° debe ser adimensional. Con la concentración estándar

$$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1},$$

las constantes de asociación adimensionales son $K_a c^\circ = 2$, $K_b c^\circ = 4$ y

$$\beta K_a K_b (c^\circ)^2 = 24.$$

Especie del anfitrión	Reacción de formación a partir del anfitrión y del huésped libres	Energía estándar de formación relativa
H	Estado de referencia	0
HG _a	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_a$	$-RT \ln 2$
HG _b	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_b$	$-RT \ln 4$
HG ₂	$\text{H} + 2 \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$	$-RT \ln 24$

Puesto que

$$0 > -\ln 2 > -\ln 4 > -\ln 24,$$

el orden de mayor a menor energía es

$$\boxed{\text{H} > \text{HG}_a > \text{HG}_b > \text{HG}_2}.$$

En consecuencia, escriba H junto a la línea superior, HG_a junto a la segunda, HG_b junto a la tercera y HG₂ junto a la línea inferior. De manera equivalente, para una misma composición total, los estados comparados son H + 2 G, HG_a + G, HG_b + G y HG₂.

3.5

La concentración total del anfitrión es

$$H_T = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

La condición indicada es

$$z = x + y.$$

Utilizando las expresiones de equilibrio,

$$\beta K_a K_b h g^2 = (K_a + K_b) h g.$$

Para una cantidad positiva de huésped añadido, $g > 0$, de modo que

$$g = \frac{K_a + K_b}{\beta K_a K_b} = \frac{6 \text{ L mol}^{-1}}{24 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = \boxed{0.25 \text{ mol L}^{-1}}.$$

El balance del anfitrión se convierte en

$$H_T = h [1 + (K_a + K_b)g + \beta K_a K_b g^2],$$

por tanto,

$$h = \frac{1}{1 + 6(0.25) + 24(0.25)^2} = 0.25 \text{ mol L}^{-1}.$$

Las concentraciones de los complejos son

$$x = 2(0.25)(0.25) = 0.125 \text{ mol L}^{-1},$$

$$y = 4(0.25)(0.25) = 0.250 \text{ mol L}^{-1},$$

$$z = x + y = 0.375 \text{ mol L}^{-1}.$$

La cantidad inicial de huésped debe incluir tanto el huésped libre como el unido:

$$\begin{aligned} n_0(\text{G}) &= V(g + x + y + 2z) \\ &= (1 \text{ L})(0.25 + 0.125 + 0.250 + 2 \times 0.375) \text{ mol L}^{-1} \\ &= \boxed{1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

3.6

Aquí se interpreta que la referencia a «pregunta 2.1» alude a 3.3:

$$\begin{aligned} H_T &= 1 \text{ mol L}^{-1}, & G_T &= 2 \text{ mol L}^{-1}, \\ K_a &= 2 \text{ L mol}^{-1}, & K_b &= 4 \text{ L mol}^{-1}. \end{aligned}$$

(a) $\beta = 0$

Se excluye la unión de dos huéspedes:

$$z = 0.$$

Al restar el balance del anfitrión del balance del huésped se obtiene

$$g - h = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Además,

$$x + y = (K_a + K_b)hg.$$

Así,

$$h + (6 \text{ L mol}^{-1})h (h + 1 \text{ mol L}^{-1}) = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Con $u = h/c^\circ$, esto se convierte en

$$6u^2 + 7u - 1 = 0.$$

Solo la raíz positiva tiene sentido físico:

$$h = \frac{\sqrt{73} - 7}{12} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{0.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Por tanto,

$$g = h + 1 \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Puesto que $y = 2x$ y $x + y = H_T - h$,

$$x = \frac{H_T - h}{3} \approx \boxed{0.2904 \text{ mol L}^{-1}},$$

$$y = \frac{2(H_T - h)}{3} \approx \boxed{0.5809 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{z = 0}.$$

(b) $\beta \rightarrow \infty$

Dado que $G_T = 2H_T$, al restar el doble del balance del anfitrión del balance del huésped se obtiene

$$g = 2h + x + y.$$

Utilizando $x + y = (K_a + K_b)hg$,

$$h = \frac{g}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

En consecuencia,

$$z = \beta K_a K_b h g^2 = \frac{\beta K_a K_b g^3}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

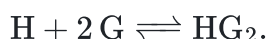
La concentración z no puede superar H_T . Por tanto, cuando $\beta \rightarrow \infty$, la última expresión exige que $g \rightarrow 0$. Se deduce que

$$h \rightarrow 0, \quad x = K_a h g \rightarrow 0, \quad y = K_b h g \rightarrow 0.$$

El balance del anfitrión da entonces

$$\boxed{z \rightarrow H_T = 1 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Así, todo el anfitrión tiende a la forma con ambos centros ocupados, consumiendo la totalidad del huésped disponible en la reacción global



La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: De un polvo amarillo a otro: Un sencillo acertijo inorgánico

El compuesto binario amarillo X_1 se disolvió por completo en ácido nítrico concentrado mediante calentamiento; el gas desprendido es 1.586 veces más denso que el aire. Al añadir un exceso de cloruro de bario a la disolución obtenida, precipita un sólido blanco X_2 . Este se separó por filtración. El filtrado reacciona con un exceso de disolución de sulfato de plata formando un precipitado de dos sólidos, X_2 y X_3 , que también se separan de la disolución por filtración. Al nuevo filtrado se le fue añadiendo gota a gota una disolución de hidróxido de sodio hasta que la disolución se volvió casi neutra (aproximadamente pH 7). En ese momento cristalizó de la disolución un polvo amarillo X_4 (77.31 % en masa de Ag). La masa de X_4 es casi 2.4 veces la masa de la primera porción de X_2 .

4.1 Determine las fórmulas químicas de $X_1 - X_4$.

4.2 Determine la fórmula química del gas y escriba las ecuaciones de todas las reacciones en forma iónica o no iónica.

4.3 En la unidad estructural de X_1 , todos los átomos de solo uno de los elementos ocupan posiciones equivalentes. Dibuje la estructura de X_1 .

4.4 Prediga los productos de la reacción de X_1 con:

- a) oxígeno en exceso;
- b) ácido sulfúrico concentrado caliente en exceso;
- c) KClO_3 sólido mediante trituración.

Escriba las ecuaciones de las reacciones.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

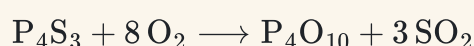
Respuestas

• 4.1

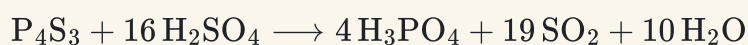
Compuesto	Fórmula	Nombre	SMILES
X_1	P_4S_3	Trisulfuro de tetrafósforo, también llamado sesquisulfuro de fósforo	<chem>P12P3P1SP(S2)S3</chem>
X_2	BaSO_4	Sulfato de bario	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
X_3	AgCl	Cloruro de plata(I)	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
X_4	Ag_3PO_4	Fosfato de plata(I)	<chem>[Ag+].[Ag+].[Ag+].[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem>

- **4.2** El gas es **dióxido de nitrógeno**, NO_2 , SMILES [O-][N+]=O. Las ecuaciones ajustadas de las reacciones se presentan a continuación.
- **4.3** La molécula de P_4S_3 tiene una base triangular de tres átomos de fósforo enlazados directamente entre sí. Cada átomo de fósforo basal está conectado, a través de un átomo de azufre, a un cuarto átomo de fósforo apical. Los tres átomos de azufre son equivalentes; los átomos de fósforo ocupan dos entornos distintos.

• 4.4(a)



• 4.4(b)



• 4.4(c)



Los SMILES de las sales, con componentes desconectados, especifican sus iones constituyentes, en lugar de sus estructuras cristalinas.

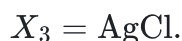
Solución

4.1 — Identificación de X_1 – X_4

El primer precipitado blanco es compatible con **sulfato de bario**, formado a partir del sulfato producido durante la oxidación del azufre de X_1 . Su precipitación en la disolución fuertemente ácida respalda esta identificación:



El cloruro de bario añadido también introduce iones cloruro. La adición posterior de sulfato de plata precipita el bario restante en forma de más sulfato de bario, mientras que los iones plata precipitan el cloruro como **cloruro de plata(I)**:



El precipitado amarillo final es **fosfato de plata(I)**. Utilizando las masas molares atómicas estándar,

$$M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 3(107.868) + 30.974 + 4(15.999) = 418.57 \text{ g mol}^{-1}.$$

Su contenido de plata calculado es

$$w(\text{Ag}) = \frac{3(107.868)}{418.57} \times 100\% = 77.31\%,$$

lo que coincide con el valor indicado. Por tanto,



En consecuencia, el compuesto binario de partida contiene fósforo y azufre. Cada mol de átomos de fósforo da un mol de fosfato de plata, mientras que cada mol de átomos de azufre da un mol de sulfato de bario en la **primera** precipitación.

Con

$$M(\text{BaSO}_4) = 233.38 \text{ g mol}^{-1},$$

la relación de masas da

$$\frac{m(X_4)}{m(X_2, \text{ primera porción})} = \frac{n(\text{P}) M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{n(\text{S}) M(\text{BaSO}_4)} \approx 2.4.$$

Así,

$$\frac{n(\text{P})}{n(\text{S})} \approx 2.4 \frac{233.38}{418.57} = 1.338 \approx \frac{4}{3}.$$

Por tanto, el compuesto de partida es



Como comprobación, la relación de masas de los precipitados predicha es

$$\frac{4M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{4(418.57)}{3(233.38)} = 2.391,$$

en concordancia con «casi 2.4».

Aquí solo se utiliza la primera porción de sulfato de bario: el sulfato de la segunda porción procede del sulfato de plata añadido.

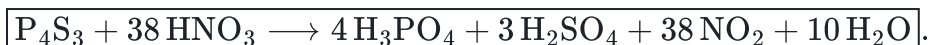
4.2 — Identificación del gas y ecuaciones de las reacciones

A la misma temperatura y presión, la densidad de un gas es proporcional a su masa molar. Tomando la masa molar media del aire como aproximadamente 29.0 g mol^{-1} ,

$$M_{\text{gas}} = 1.586(29.0) = 46.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto identifica al **dióxido de nitrógeno**, NO_2 , cuya masa molar es aproximadamente 46.0 g mol^{-1} . Su SMILES es $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$; es una molécula angular con un número impar de electrones.

Disolución oxidante. El ácido nítrico concentrado caliente oxida el fósforo a ácido fosfórico y el azufre a ácido sulfúrico:



Las especies moleculares utilizadas aquí son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Ácido nítrico	HNO_3	$\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$\text{OP}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
Agua	H_2O	O

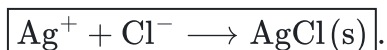
Para el balance de electrones, los tres átomos de azufre tienen inicialmente un estado de oxidación de -2 , por lo que la suma total de los estados de oxidación del fósforo es $+6$. La oxidación de los cuatro átomos de fósforo a $+5$ libera $20 - 6 = 14$ electrones. La oxidación de tres átomos de azufre de -2 a $+6$ libera 24 electrones. El total es 38, lo que coincide con la reducción de 38 átomos de nitrógeno de $+5$ a $+4$.

Primera precipitación. El cloruro de bario, SMILES $[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, aporta iones bario, $[\text{Ba}^{+2}]$, que precipitan los iones sulfato, $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$:



El ácido fosfórico permanece disuelto en estas condiciones ácidas.

Segunda precipitación. El sulfato de plata(I), SMILES $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, aporta iones sulfato que eliminan el exceso de bario mediante la misma reacción de precipitación del sulfato de bario. Sus iones plata(I), $[\text{Ag}^+]$, también eliminan los iones cloruro, $[\text{Cl}^-]$:

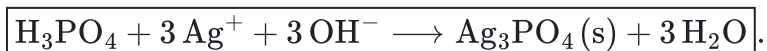


Así, el segundo precipitado contiene tanto BaSO_4 como AgCl . Los iones plata en exceso permanecen en el filtrado.

Neutralización y precipitación del sólido amarillo. El hidróxido de sodio, SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, aporta iones hidróxido, $[\text{OH}^-]$, que neutralizan los iones hidrógeno, $[\text{H}^+]$:



A medida que disminuye la acidez, precipita el fosfato de plata. Una ecuación iónica neta que incorpora la desprotonación del fosfato es



Esta ecuación no requiere que el fosfato completamente desprotonado sea la especie de fosfato disuelta predominante a pH 7: la precipitación desplaza los equilibrios ácido-base hacia una mayor desprotonación.

4.3 — Estructura de X_1

El trisulfuro de tetrafósforo, P_4S_3 , SMILES $\text{P12P3P1SP}(\text{S2})\text{S3}$, tiene una estructura de jaula.

Para dibujarla con precisión:

1. Dibuje tres átomos de fósforo en los vértices de una base triangular, con un enlace sencillo fósforo–fósforo a lo largo de cada lado.
2. Sitúe un cuarto átomo de fósforo por encima del centro de este triángulo.
3. Conecte el fósforo apical con cada fósforo basal a través de un átomo de azufre distinto, formando tres puentes angulares P–S–P.
4. Dibuje todos los enlaces como enlaces sencillos. Cada átomo de fósforo tiene un par de electrones no enlazante, y cada átomo de azufre tiene dos pares de electrones no enlazantes.

Hay tres enlaces directos fósforo–fósforo y seis enlaces fósforo–azufre, sin enlaces azufre–azufre.

La simetría molecular es C_{3v} . Los tres átomos de azufre son equivalentes, al igual que los tres átomos de fósforo basales. El fósforo apical es distinto: se enlaza con tres átomos de azufre, mientras que cada fósforo basal se enlaza con dos átomos de fósforo y un átomo de azufre. Esto satisface la condición de equivalencia indicada.

4.4 — Reacciones de X_1

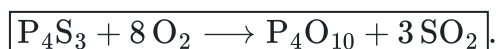
Las especies adicionales que aparecen en estas reacciones son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Dioxígeno	O ₂	O=O
Decaóxido de tetrafósforo, óxido de fósforo(V)	P ₄ O ₁₀	O=P12OP3(=O)OP(=O)(O1)OP(=O)(O2)O3
Dióxido de azufre	SO ₂	O=S=O
Clorato de potasio	KClO ₃	[K+] . [O-]Cl(=O)=O
Cloruro de potasio	KCl	[K+] . [Cl-]

La jaula molecular de P₄O₁₀ tiene cuatro átomos de fósforo dispuestos tetraédricamente, seis átomos de oxígeno puente —uno a lo largo de cada arista del tetraedro— y un oxígeno terminal en cada fósforo. El SMILES convencional del dioxígeno representa la conectividad; el dioxígeno en su estado fundamental es un triplete.

(a) Oxígeno en exceso

La combustión produce óxido de fósforo(V) y dióxido de azufre:



El fósforo alcanza el estado de oxidación +5, mientras que el azufre alcanza el +4.

(b) Ácido sulfúrico concentrado caliente en exceso

El ácido sulfúrico actúa como oxidante y se reduce a dióxido de azufre. El fósforo se convierte en ácido fosfórico, y el azufre originalmente presente en P₄S₃ también se convierte en dióxido de azufre:



Los átomos de fósforo liberan 14 electrones en total, y los tres átomos de azufre liberan

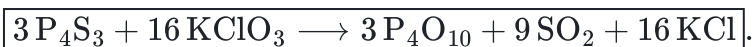
$$3[4 - (-2)] = 18$$

electrones. Así, se liberan 32 electrones. Cada átomo de azufre del ácido sulfúrico acepta dos electrones al pasar de +6 a +4, por lo que se necesitan 16 moléculas de ácido sulfúrico. Las 19 moléculas de dióxido de azufre contienen 16 átomos de azufre procedentes del ácido y tres del

compuesto de partida.

(c) Clorato de potasio sólido mediante trituración

El clorato oxida el fósforo y el azufre a óxido de fósforo(V) y dióxido de azufre, mientras que el cloro se reduce de +5 a -1:



Cada molécula de P_4S_3 libera 32 electrones, y cada ion clorato acepta seis. Los menores totales coincidentes son

$$3(32) = 16(6) = 96,$$

lo que da los coeficientes indicados.

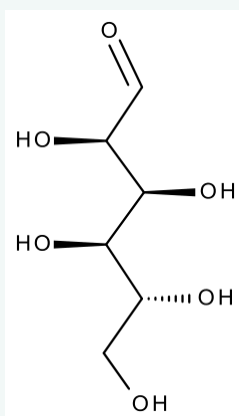
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: La indispensable glucosa

Los carbohidratos son los principales proveedores de energía de las células vivas. El monosacárido glucosa es una fuente de energía para la célula viva, pero para las personas que padecen diabetes la glucosa puede ser peligrosa. Una concentración elevada de glucosa puede provocar enfermedades cardiovasculares e incluso la muerte. Por eso las personas evitan consumir demasiados carbohidratos y, en particular, glucosa.

A. Determinación de azúcares reductores en zumo de frutas

Una de las técnicas para determinar azúcares reductores en distintas muestras utiliza el reactivo de Fehling. Se transfirió una alícuota de 10.00 cm^3 de zumo de frutas (suponiendo que la muestra inicial contenía únicamente glucosa y fructosa) a un matraz de valoración y se añadió reactivo de Fehling. Este reactivo se preparó mezclando 50.00 cm^3 de disolución de sulfato de cobre, $c = 0.04000\text{ mol dm}^{-3}$ (disolución A), con tartrato de potasio y sodio e hidróxido de sodio (disolución B). A continuación, se calentó la disolución C así obtenida y se formó un precipitado rojo.



Glucosa

5.1 Escriba la ecuación iónica ajustada de la reacción química que tiene lugar al calentar la disolución C. Utilice Cu^{2+} para la disolución inicial de cobre.

Después se añadieron al matraz 10 cm^3 de disolución de yoduro de potasio al 10% y disolución de ácido sulfúrico ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). La mezcla se tapó con un vidrio de reloj y se colocó en un lugar oscuro. A continuación, se valoró el exceso de yodo con disolución de tiosulfato de sodio ($c = 0.05078 \text{ mol dm}^{-3}$). Se necesitó un volumen de 11.87 cm^3 de valorante para alcanzar el punto final.

5.2 Escriba las ecuaciones ajustadas, en forma molecular o iónica, de todas las reacciones que tienen lugar en el matraz.

5.3 Considere que toda la fructosa se transformó en glucosa en las condiciones experimentales. Calcule la concentración másica total de azúcares (en g dm^{-3}) en el zumo de frutas.

$$M = 180.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Una nueva alícuota de 10.00 cm^3 del mismo zumo se trató con una porción de 10.00 cm^3 de disolución acidificada de yodato(V) de potasio ($0.01502 \text{ mol dm}^{-3}$) y 10 cm^3 de disolución de yoduro de potasio al 10 %. Una vez que la mezcla adquirió un color marrón, se añadió un exceso de disolución de hidróxido de sodio. A continuación, se tapó el matraz con un vidrio de reloj y se colocó en un lugar oscuro. La disolución obtenida se acidificó y se valoró con una disolución de tiosulfato de sodio ($c = 0.01089 \text{ mol dm}^{-3}$). El volumen medio de valorante empleado en la valoración fue de 23.43 cm^3 . Tenga en cuenta que la fructosa no se convierte en glucosa en estas condiciones.

5.4 Escriba todas las ecuaciones ajustadas de las reacciones descritas, en forma molecular o iónica.

5.5 Calcule la concentración másica de cada azúcar (en g dm^{-3}) en el zumo.

5.6 Una unidad de intercambio de pan (1 BEU) corresponde a un contenido de 12 g de carbohidratos digeribles en un producto. ¿Cuántas BEU contiene un vaso (200 cm^3) de zumo?

B. Diagnóstico de enfermedades

El derivado de la glucosa, 2-desoxi-2- (^{18}F) fluoro-D-glucosa (FDG), es el radiofármaco más habitual para el diagnóstico del cáncer mediante tomografía por emisión de positrones. La primera etapa de la preparación de FDG consiste en producir el radionúclido flúor-18 mediante una reacción nuclear en un ciclotrón. La siguiente etapa es la síntesis radioquímica. El flúor-18 se introduce en la molécula de D-glucosa mediante sustitución nucleófila. Una vez inyectada en el paciente, la 2-desoxi-2- (^{18}F) fluoro-D-glucosa se acumula activamente en las células de los tumores malignos; este proceso va acompañado de la desintegración del flúor-18. Este radionúclido es un emisor β^+ : el núcleo emite un positrón (antielectrón). El positrón interacciona con un electrón y después se produce la aniquilación, que puede detectarse. Esto permite determinar con precisión el tamaño y el tipo de tumor.

5.7 Complete las reacciones nucleares que conducen a distintos isótopos del flúor.

- $^{18}\text{O} + \frac{1}{1}\text{H} \rightarrow \dots + ^{18}\text{F}$
- $\dots + \frac{2}{1}\text{D} \rightarrow ^{18}\text{F} + \alpha$
- $^{19}\text{F} + \frac{2}{1}\text{D} \rightarrow ^{20}\text{F} + \dots$
- $^{16}\text{O} + \dots \rightarrow ^{18}\text{F} + \frac{1}{1}\text{H} + n$

5.8 El modo de desintegración de los núcleos ligeros inestables depende de la relación entre el número de neutrones y el de protones que contienen. Si esta relación es mayor que la de un isótopo estable, el núcleo se desintegra mediante el modo β^- ; si es menor, mediante el modo β^+ .

Determine el tipo de desintegración de los núcleos de la tabla:

Núcleo	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Modo de desintegración				

Cuando se utiliza la reacción nuclear (a) para preparar flúor-18, el material del blanco se presenta como agua enriquecida en H_2^{18}O . La presencia de agua ordinaria H_2^{16}O da lugar a una reacción nuclear secundaria con ^{16}O , que conduce a la formación del isótopo ^{17}F .

5.9 Se sabe que, cinco minutos después de finalizar la irradiación del blanco, la relación entre las actividades radiactivas de ^{18}F y ^{17}F es $1 \cdot 10^5$. Suponiendo que el tiempo de irradiación es corto y que la actividad radiactiva de cada isótopo es proporcional al rendimiento de la reacción nuclear y a la fracción molar del componente en el blanco irradiado, calcule la fracción másica de H_2^{18}O en el blanco. $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109.7$ minutos, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ segundos. La relación entre los rendimientos de las reacciones nucleares es

$$\eta_{^{18}\text{O}-^{18}\text{F}}/\eta_{^{16}\text{O}-^{17}\text{F}} = 144.7.$$

5.10 Calcule el rendimiento del marcaje de D-glucosa con flúor-18 si la actividad radiactiva inicial de una muestra de flúor-18 era de 600.0 MBq y la actividad radiactiva de la 2-desoxi-2-(^{18}F)fluoro-D-glucosa obtenida es de 528.2 MBq. El tiempo de síntesis es de 3.5 minutos.

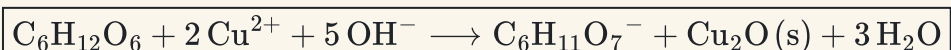
5.11 El período de semieliminación biológica (a través de los órganos excretores) de la 2-desoxi-2-(^{18}F)fluoro-D-glucosa es de 120.0 minutos. ¿Qué actividad radiactiva (en MBq) permanecerá en el paciente diez horas después de la inyección de FDG con una actividad radiactiva inicial de 450.0 MBq?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

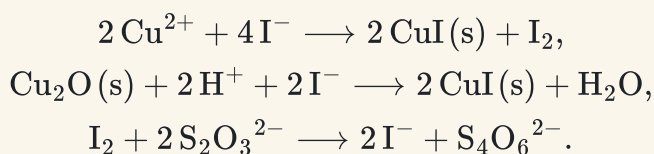
Los nombres y los SMILES de las especies químicas que aparecen a continuación se recopilan al principio de la Solución.

• 5.1



La glucosa se oxida a D-gluconato; el precipitado rojo es óxido de cobre(I).

• 5.2 Las reacciones principales son

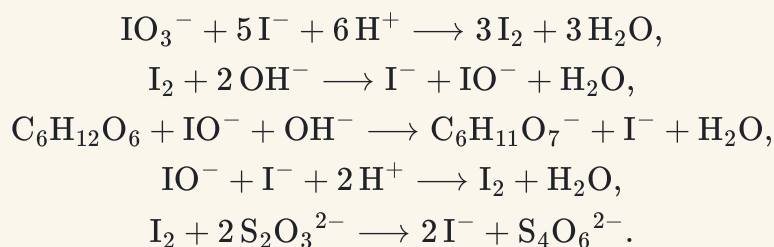


Las reacciones ácido-base y la especiación del yodo se incluyen en la solución detallada.

• 5.3

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

• 5.4 La secuencia de reacciones analíticas es



La posible desproporción del hipoyodito y las reacciones ácido-base se presentan más adelante.

• 5.5

$$\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}$$

• 5.6

$$0.210 \text{ BEU por vaso de } 200 \text{ cm}^3$$

• 5.7 Partículas o núcleos que faltan:

- (a) neutrón, ${}_0^1\text{n}$;
- (b) neón-20, ${}_{10}^{20}\text{Ne}$;
- (c) protón, ${}_1^1\text{H}$;
- (d) partícula alfa, ${}_2^4\text{He}$.

• 5.8

Núcleo	${}^{11}\text{C}$	${}^{20}\text{F}$	${}^{17}\text{F}$	${}^{14}\text{C}$
Modo de desintegración	β^+	β^-	β^+	β^-

• 5.9 Incluyendo la relación entre las constantes de desintegración al convertir los rendimientos de producción nuclear en actividades,

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 0.999695 \approx 99.97\%.$$

• 5.10

$$\text{Rendimiento de marcaje corregido por desintegración} = 90.0\%$$

• 5.11

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

Solución

Las siguientes identidades y SMILES se aplican en todo el texto. Los SMILES de los carbohidratos describen **formas de cadena abierta**, conservando la estereoquímica de la D-glucosa. No especifican las poblaciones ni las conformaciones de las formas cíclicas en disolución.

Nombre	Fórmula	SMILES
D-Glucosa	$C_6H_{12}O_6$	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Fructosa	$C_6H_{12}O_6$	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Gluconato	$C_6H_{11}O_7^-$	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
Ácido D-glucónico	$C_6H_{12}O_7$	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
2-Desoxi-2-(flúor-18)fluoro-D-glucosa, FDG	$C_6H_{11}^{18}FO_5$	<chem>O=C[C@H]([18F])[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
Agua	H_2O	<chem>O</chem>
Agua con oxígeno-18	$H_2^{18}O$	<chem>[18OH2]</chem>
Agua con oxígeno-16	$H_2^{16}O$	<chem>[16OH2]</chem>
Ion cobre(II)	Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
Óxido de cobre(I)	Cu_2O	<chem>[Cu+] . [Cu+] . [O-2]</chem>
Yoduro de cobre(I)	CuI	<chem>[Cu+] . [I-]</chem>
Ion hidrógeno, protón acuoso	H^+	<chem>[H+]</chem>
Ion hidróxido	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Ion yoduro	I^-	<chem>[I-]</chem>
Yodo	I_2	<chem>II</chem>
Ion triyoduro	I_3^-	<chem>I [I-] I</chem>
Ion yodato(V)	IO_3^-	<chem>[O-] I (=O) =O</chem>
Ion hipoyodito	IO^-	<chem>[O-] I</chem>
Ion tiosulfato	$S_2O_3^{2-}$	<chem>[O-] S (=O) (=O) [S-]</chem>
Ion tetrationato	$S_4O_6^{2-}$	<chem>[O-] S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O-]</chem>

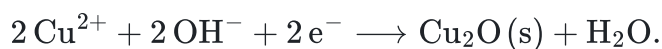
Los compuestos de cobre(I) son sólidos de estructura extendida: sus SMILES separados por puntos representan unidades fórmula iónicas, no estructuras cristalinas. El triyoduro es aproximadamente lineal; su SMILES no codifica esa geometría ni su enlace deslocalizado. La notación nuclear que aparece a continuación describe núcleos y partículas elementales, para los que los SMILES moleculares no son aplicables.

5.1 — Reacción con el reactivo de Fehling

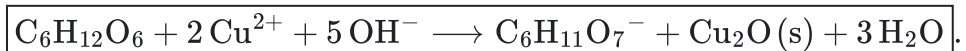
El grupo aldehído de la glucosa de cadena abierta se oxida a un grupo carboxilato, liberando dos electrones:



Dos iones cobre(II) aceptan un electrón cada uno, formando óxido de cobre(I):



Al sumar las semirreacciones se obtiene



Por tanto, **un mol de glucosa consume dos moles de cobre(II)**. Según la hipótesis experimental indicada, la fructosa se convierte en glucosa y aporta la misma capacidad reductora.

5.2 — Adición de ácido y yoduro, seguida de valoración

El cobre(II) residual oxida el yoduro a yodo. El cobre(I) producido precipita como yoduro de cobre(I):

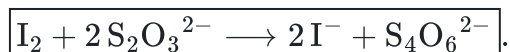


El óxido de cobre(I) ya formado también se convierte en yoduro de cobre(I):

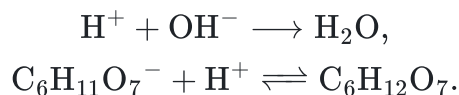


Esta segunda reacción **no produce yodo**, porque el cobre permanece en el estado de oxidación +1.

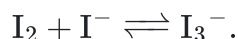
El yodo se valora con tiosulfato, produciendo tetratiónato:



La adición de ácido también neutraliza el hidróxido y protona el gluconato:



En exceso de yoduro, el yodo participa en el equilibrio



La ecuación equivalente de valoración es entonces



Cualquiera de las dos representaciones del yodo proporciona la misma relación analítica:

$$n(\text{residual Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

5.3 — Concentración másica total de azúcares

La cantidad inicial de cobre(II) es

$$n_{\text{Cu},0} = (0.04000 \text{ mol dm}^{-3})(0.05000 \text{ dm}^3) = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La cantidad de tiosulfato utilizada es

$$n_{\text{thio}} = (0.05078)(0.01187) = 6.027586 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Esta es igual a la cantidad residual de cobre(II). Por tanto, utilizando la estequiometría de dos a uno entre el cobre y el azúcar,

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} + n_{\text{fructose}} &= \frac{n_{\text{Cu},0} - n_{\text{thio}}}{2} \\ &= \frac{2.000 \times 10^{-3} - 6.027586 \times 10^{-4}}{2} \\ &= 6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Ambos azúcares tienen la masa molar indicada. La concentración másica total es

$$\begin{aligned} \rho_{\text{total}} &= \frac{(6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol})(180.16 \text{ g mol}^{-1})}{0.01000 \text{ dm}^3} \\ &= 12.58635 \text{ g dm}^{-3}. \end{aligned}$$

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

5.4 — Determinación selectiva de glucosa

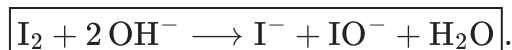
El yodato acidificado oxida el yoduro, generando yodo:



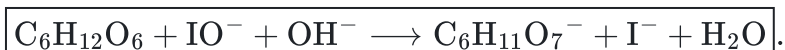
La adición de hidróxido en exceso neutraliza el ácido,



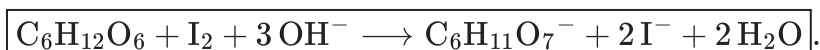
y convierte el yodo en yoduro e hipoyodito:



El hipoyodito oxida la glucosa a gluconato:



Al combinar las dos últimas ecuaciones relacionadas con la oxidación se obtiene



En consecuencia, **un mol de glucosa consume un mol de yodo**. La fructosa tiene un grupo cetona y, en las condiciones explícitamente indicadas, no se isomeriza a glucosa; por tanto, no contribuye a esta determinación.

Tras la reacción, la acidificación regenera yodo a partir del hipoyodito no consumido:

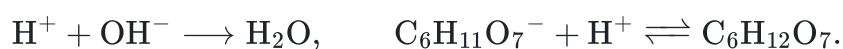


El hipoyodito también puede desproporcionarse:

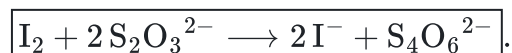


Cualquier yodato formado mediante este proceso regenera yodo al acidificar, de acuerdo con la primera ecuación de este apartado. Por tanto, esta redistribución no modifica el número de equivalentes oxidantes restantes.

La acidificación también neutraliza el hidróxido restante y protona el gluconato:



Por último, se valora el yodo regenerado:



También se aplica el equilibrio del triyoduro descrito en 5.2.

5.5 — Concentraciones de glucosa y fructosa

Inicialmente,

$$n(\text{IO}_3^-) = (0.01502 \text{ mol dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 1.502 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Cada mol de yodato genera tres moles de yodo:

$$n_{\text{I}_2,0} = 3(1.502 \times 10^{-4}) = 4.506 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La segunda valoración consume

$$n_{\text{thio},2} = (0.01089)(0.02343) = 2.551527 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Por tanto, la cantidad equivalente de yodo restante es

$$n_{\text{I}_2, \text{remaining}} = \frac{n_{\text{thio}, 2}}{2} = 1.2757635 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

La diferencia proporciona la cantidad de glucosa en la alícuota:

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} &= 4.506 \times 10^{-4} - 1.2757635 \times 10^{-4} \\ &= 3.2302365 \times 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\rho_{\text{glucose}} = \frac{(3.2302365 \times 10^{-4})(180.16)}{0.01000} = 5.819594 \text{ g dm}^{-3},$$

de modo que

$$\boxed{\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}}.$$

Utilizando el total sin redondear de 5.3,

$$\rho_{\text{fructose}} = 12.5863505 - 5.8195941 = 6.7667564 \text{ g dm}^{-3},$$

y, por tanto,

$$\boxed{\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}}.$$

5.6 — Unidades de intercambio de pan

La masa de azúcar en un vaso es

$$m = (12.58635 \text{ g dm}^{-3})(0.200 \text{ dm}^3) = 2.51727 \text{ g.}$$

Por tanto,

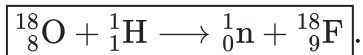
$$N_{\text{BEU}} = \frac{2.51727 \text{ g}}{12 \text{ g BEU}^{-1}} = 0.209773 \text{ BEU.}$$

$$\boxed{N_{\text{BEU}} \approx 0.210 \text{ BEU}}$$

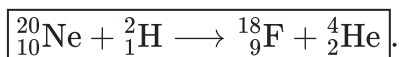
5.7 — Reacciones nucleares

Deben conservarse tanto el número másico A como el número atómico Z . El deuterón representado como ${}^2_1\text{D}$ en la figura se escribe a continuación como ${}^2_1\text{H}$.

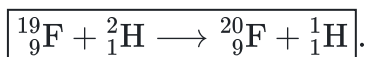
(a) La partícula que falta tiene $A = 18 + 1 - 18 = 1$ y $Z = 8 + 1 - 9 = 0$, lo que permite identificarla como un neutrón:



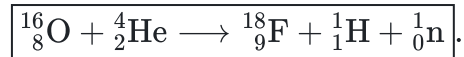
(b) El núcleo del blanco que falta tiene $A = 18 + 4 - 2 = 20$ y $Z = 9 + 2 - 1 = 10$, lo que permite identificarlo como neón-20:



(c) La partícula que falta tiene $A = 19 + 2 - 20 = 1$ y $Z = 9 + 1 - 9 = 1$, lo que permite identificarla como un protón:



(d) El proyectil que falta tiene $A = 18 + 1 + 1 - 16 = 4$ y $Z = 9 + 1 - 8 = 2$, lo que permite identificarlo como una partícula alfa:



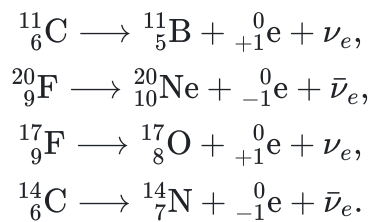
5.8 — Modos de desintegración

Un núcleo rico en neutrones puede disminuir su relación entre neutrones y protones mediante la desintegración β^- , que convierte un neutrón en un protón. Un núcleo rico en protones puede aumentar esa relación mediante la desintegración β^+ , que convierte un protón en un neutrón.

Entre los isótopos estables del carbono se encuentran ${}^{12}\text{C}$ y ${}^{13}\text{C}$, con relaciones entre neutrones y protones de 1 y 7/6. El flúor estable es ${}^{19}\text{F}$, con una relación de 10/9.

Núcleo	Z	N	N/Z	Comparación con los isótopos estables	Desintegración
${}^{11}\text{C}$	6	5	5/6	Rico en protones	β^+
${}^{20}\text{F}$	9	11	11/9	Rico en neutrones	β^-
${}^{17}\text{F}$	9	8	8/9	Rico en protones	β^+
${}^{14}\text{C}$	6	8	8/6	Rico en neutrones	β^-

Las ecuaciones nucleares correspondientes, incluidos los neutrinos o antineutrinos electrónicos, son



5.9 — Fracción másica de agua con oxígeno-18

Sea

$$r = \frac{n(\text{H}_2^{18}\text{O})}{n(\text{H}_2^{16}\text{O})}.$$

Para una irradiación corta, considerando que los rendimientos de reacción indicados describen **números de núcleos producidos**,

$$\frac{N_{18}(0)}{N_{17}(0)} = 144.7 r.$$

La actividad es $A = \lambda N$. Por tanto, inmediatamente después de la irradiación,

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r.$$

Transcurrido un tiempo t ,

$$\frac{A_{18}(t)}{A_{17}(t)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r e^{(\lambda_{17} - \lambda_{18})t}.$$

Utilizando minutos en todo el cálculo,

$$\lambda_{18} = \frac{\ln 2}{109.7} = 0.00631857 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_{17} = \frac{\ln 2}{65/60} = 0.639828 \text{ min}^{-1}.$$

Para $t = 5.00 \text{ min}$,

$$e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t} = 23.7492.$$

Por tanto, la relación de actividades al finalizar la irradiación era

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{10^5}{23.7492} = 4210.67.$$

Para convertir esta relación de actividades en la relación molar del blanco se necesita la relación entre las constantes de desintegración:

$$\begin{aligned} r &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{\lambda_{17}}{\lambda_{18}} \\ &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{109.7}{65/60} \\ &= 2946.64. \end{aligned}$$

La fracción molar correspondiente es

$$x(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{r}{r+1} = 0.9996607.$$

Utilizando masas molares aproximadas de 20 y 18 g mol⁻¹ para las aguas isotópicas,

$$\begin{aligned} w(\text{H}_2^{18}\text{O}) &= \frac{20r}{20r+18} \\ &= \frac{20(2946.64)}{20(2946.64)+18} \\ &= 0.9996947. \end{aligned}$$

$$\boxed{w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 99.97\%}$$

El factor $\lambda_{18}/\lambda_{17}$ es esencial aquí: cantidades iguales de núcleos de los dos radionúclidos no tendrían actividades iguales.

5.10 — Rendimiento de marcaje corregido por desintegración

Las actividades inicial y del producto deben compararse en el mismo instante. Sin pérdidas químicas, la muestra inicial tendría una actividad de

$$\begin{aligned} A_{\text{available}}(3.5) &= 600.0 \cdot 2^{-3.5/109.7} \\ &= 586.8766 \text{ MBq} \end{aligned}$$

al finalizar la síntesis.

Por tanto, la fracción incorporada en la FDG es

$$\begin{aligned} Y &= \frac{528.2}{586.8766} = 0.9000188. \\ &\boxed{Y = 90.0\%} \end{aligned}$$

5.11 — Actividad radiactiva restante en el paciente

La desintegración física y la eliminación biológica retiran del paciente núcleos radiactivos de forma independiente. Por tanto, sus constantes de velocidad de primer orden se suman:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{physical}} + \lambda_{\text{biological}}.$$

De forma equivalente,

$$\frac{1}{t_{1/2,\text{eff}}} = \frac{1}{109.7} + \frac{1}{120.0},$$

de modo que

$$t_{1/2,\text{eff}} = 57.3095 \text{ min.}$$

Para diez horas, $t = 600 \text{ min}$, la actividad restante es

$$\begin{aligned} A(t) &= 450.0 \, 2^{-600/109.7} \, 2^{-600/120.0} \\ &= 450.0 \, 2^{-600/57.3095} \\ &= 0.3173879 \text{ MBq.} \end{aligned}$$

$$\boxed{A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}}$$

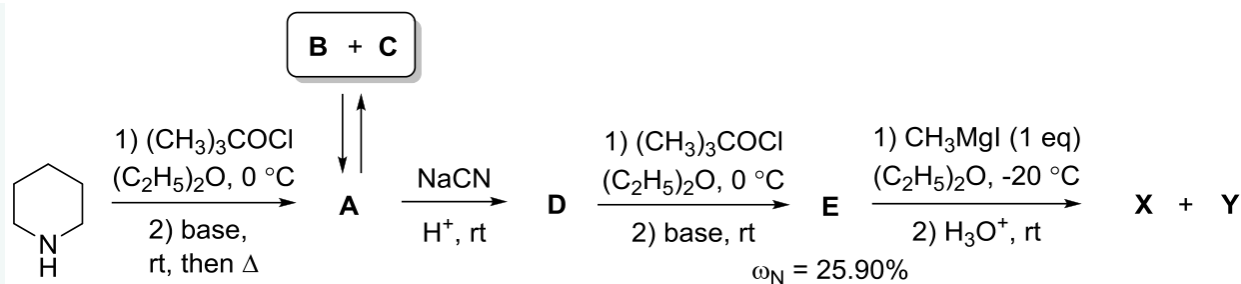
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: El pan es el sustento de la vida

Al pasar por la panadería, le detiene el olor a pan recién horneado. El protagonista de una novela dijo en una ocasión similar: «Si me dices que esto no es perfecto, eres mi enemigo para siempre». El principal componente del aroma del pan se identificó en 1969 como el compuesto **X**, que se encuentra en equilibrio con su tautómero **Y** en una proporción de 2 : 1. Desafortunadamente, ambas formas son lábiles y, al cabo de unas horas, el pan ya no tiene el mismo olor agradable.



Esta mezcla tautomérica de **X** e **Y** se sintetizó en 1993 a partir de piperidina mediante la secuencia de reacciones que se muestra en el Esquema 1. Cabe destacar que la proporción inicial de **X** e **Y** era de 1:4; al dejar reposar la mezcla, esta proporción cambió gradualmente hasta alcanzar la de equilibrio.



Esquema 1.

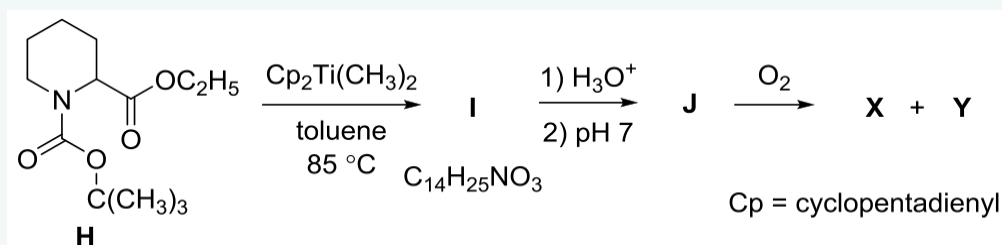
El compuesto **B**, que se caracteriza por un eje de simetría de orden 3 (es decir, una rotación de 120° da lugar a una molécula indistinguible de la original), se encuentra en equilibrio con su diastereómero **C**. La interconversión de estas dos formas transcurre a través del intermedio **A**, que también es un intermedio en la formación de **B** y **C**, así como en su transformación en **D**. Los compuestos **A**, **B** y **C** tienen la misma composición elemental: $w_C = 72.24\%$, $w_H = 10.91\%$, $w_N = 16.85\%$.

6.1 Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **A - E**, **X**, **Y**.

El tratamiento del compuesto **E** con el complejo $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiBr}$ en $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ a 0°C no produjo los productos deseados **X** e **Y**. En su lugar, se formó inicialmente un precipitado amarillo **F**. El tratamiento acuoso de este precipitado dio lugar a una mezcla del compuesto **E** y su tautómero **G**.

6.2 Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **F** y **G**.

Otra vía de obtención del compuesto **X** se basa en el uso del derivado del ácido pipercolico **H**. Se demostró que **X** puede sintetizarse mediante la secuencia de reacciones presentada en el Esquema 2.



Esquema 2

6.3 Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **I** y **J**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 6.1

Compuesto	Nombre y estructura
A	1-Piperideína , o 3,4,5,6-tetrahidropiridina: <chem>N1=CCCCC1</chem>
B	Tripiperideína todo-cis , el trímero cíclico de A con simetría de orden tres: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@H]1CCCC</chem>

Compuesto	Nombre y estructura
C	Tripiperideína con un hidrógeno de unión de anillos invertido , el diastereómero de B: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@@H]1CCCC2</chem>
D	Piperidina-2-carbonitrilo : <chem>N#CC1CCCCN1</chem>
E	3,4,5,6-Tetrahidropiridina-2-carbonitrilo : <chem>N#CC1=NCCCC1</chem>
X	2-Acetil-1,4,5,6-tetrahidropiridina , el tautómero enamínico: <chem>CC(=O)C1=CCCCN1</chem>
Y	2-Acetil-3,4,5,6-tetrahidropiridina , el tautómero imínico: <chem>CC(=O)C1=NCCCC1</chem>

• 6.2

Compuesto	Nombre y estructura
F	Sal de litio de la 2-ciano-1,4,5,6-tetrahidropiridina , representada en su forma resonante con el anión en N: <chem>[Li+].[N-]1C(C#N)=CCCC1</chem>
G	1,4,5,6-Tetrahidropiridina-2-carbonitrilo : <chem>N#CC1=CCCCN1</chem>

• 6.3

Compuesto	Nombre y estructura
I	2-(1-Etoxietenil)piperidina-1-carboxilato de terc-butilo : <chem>C=C(OCC)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
J	2-Acetilpiperidina , o 1-(piperidin-2-il)etan-1-ona: <chem>CC(=O)C1CCCCN1</chem>

En **B**, los tres hidrógenos unidos a los carbonos de unión de anillos se encuentran en la misma cara del anillo central. En **C**, dos están en una cara y el tercero en la cara opuesta. Los SMILES especifican configuraciones relativas representativas.

D se obtiene como racemato. No se especifica ninguna configuración absoluta para el material de partida **H**, por lo que tampoco se asigna ninguna a **I** ni a **J**.

Solución

6.1 — Identificación de A–E, X e Y

Primero se determina la fórmula empírica común a **A**, **B** y **C**. Utilizando una muestra de 100 g y las masas molares atómicas convencionales,

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{N}} = \frac{72.24}{12.011} : \frac{10.91}{1.008} : \frac{16.85}{14.007} \approx 6.015 : 10.82 : 1.203 \approx 5 : 9 : 1.$$

Por tanto, su fórmula empírica común es $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$.

La piperidina, N1CCCCC1, tiene la fórmula $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. El tratamiento con hipoclorito de terc-butilo, CC(C)(C)OC1, produce primero **N-cloropiperidina**, C1N1CCCCC1. A continuación, la eliminación inducida por una base da lugar a la imina cíclica **A**, con la pérdida global de dos átomos de hidrógeno. Una ecuación neta formal es



La base neutraliza el cloruro de hidrógeno representado en esta ecuación. Por tanto, **A** es la **1-piperideína**.

Su grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 + 1 - 9}{2} = 2,$$

que corresponde a un anillo y un doble enlace imínico.

Formación y estereoquímica de B y C. Tres moléculas de **A** experimentan una trimerización cíclica reversible:



Los tres dobles enlaces imínicos se convierten en enlaces simples y tres nuevos enlaces intermoleculares carbono–nitrógeno cierran un anillo central de seis miembros. Sus átomos alternan entre nitrógeno y carbono. Cada enlace N–CH alterno forma también parte de un anillo de piperidina, que se completa mediante un puente de cuatro grupos metileno.

Este proceso de adición cambia la fórmula molecular, pero conserva los porcentajes elementales.

Para dibujar los dos productos con precisión:

- Dibuje el anillo central con átomos de N y grupos CH alternos, y una los extremos de los tres puentes de cuatro grupos metileno a los enlaces N–CH alternos.
- Para **B**, dibuje los tres enlaces C–H centrales en forma de cuña. Las tres unidades idénticas están relacionadas por una rotación de 120° .
- Para **C**, invierta uno de esos enlaces C–H y represéntelo como un enlace a trazos. Así se obtiene el diastereómero requerido y se elimina la simetría de orden tres.

Los SMILES estereoquímicos de las respuestas codifican estas configuraciones relativas; no establecen una conformación de silla concreta.

Formación de D. El cianuro se adiciona al carbono electrófilo de la imina protonada **A**. La adición neta de cianuro de hidrógeno a su enlace imínico produce **piperidina-2-carbonitrilo, D**:



El ataque por cualquiera de las dos caras de la imina plana da lugar a **D** racémico. El consumo de **A** también desplaza los equilibrios de **B** y **C** hacia la formación de **D**.

Formación de E. La repetición de la secuencia de N-cloración–eliminación sobre **D** elimina el hidrógeno N–H y el hidrógeno del carbono que lleva el grupo ciano. El resultado es **E**, con un enlace imínico entre N1 y C2:



La fórmula $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ da

$$M_E = 6(12.011) + 8(1.008) + 2(14.007) = 108.144 \text{ g mol}^{-1},$$

y, por tanto,

$$w_N = \frac{28.014 \text{ g mol}^{-1}}{108.144 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 25.90\%,$$

en concordancia con el Esquema 1.

Formación y asignación de X e Y. Un equivalente de yoduro de metilmagnesio adiciona un grupo metilo al carbono del nitrilo. La hidrólisis ácida convierte el grupo nitrogenado resultante en un grupo acetilo. Una ecuación neta ajustada para esta adición y el posterior tratamiento ácido es



El producto orgánico inmediato conserva el enlace imínico del anillo y, por tanto, es **Y**, la **2-acetil-3,4,5,6-tetrahidropiridina**.

La transferencia de un protón de C3 al nitrógeno, acompañada del desplazamiento del doble enlace de N1–C2 a C2–C3, da lugar a **X**, la **2-acetil-1,4,5,6-tetrahidropiridina**. Ambos tienen la fórmula $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$.

La mayor abundancia inicial de **Y** es coherente con su formación directa a partir de **E**:

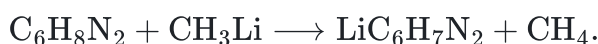
$$(X : Y)_{\text{inicial}} = 1 : 4.$$

El posterior establecimiento del equilibrio imina–enammina aumenta la cantidad de **X** hasta que

$$(X : Y)_{\text{equilibrio}} = 2 : 1.$$

6.2 — Identificación de F y G

El metil litio actúa como base frente a **E**, sustrayendo un protón de C3, adyacente al carbono imínico:



El anión resultante está deslocalizado. Su contribuyente de resonancia con un carbanión en C3 puede escribirse como



El desplazamiento del par solitario de C3 hacia el enlace C2–C3 y del par de electrones π de la imina hacia el nitrógeno da la representación de **F** con el anión en N:

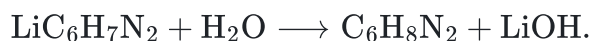


Así pues, **F** es la sal de litio del tautómero enamínico **G**. El LiBr suministrado no modifica esta conectividad orgánica.

Durante el tratamiento acuoso, la protonación puede producirse en cualquiera de los dos extremos del anión deslocalizado:

- La protonación en **C3** regenera la imina **E**.
- La protonación en **N1** da lugar a la enamina **G**, la **1,4,5,6-tetrahidropiridina-2-carbonitrilo**.

Para cualquiera de los dos tautómeros orgánicos, la ecuación ajustada del tratamiento acuoso, expresada mediante fórmulas moleculares, es



El SMILES iónico especifica la composición de la sal de litio y los enlaces de la parte orgánica. No especifica la coordinación del litio ni la agregación en el precipitado.

6.3 — Identificación de I y J

El material de partida **H** es el **N-Boc-pipecolinato de etilo**:



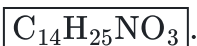
El reactivo de titanoceno del Esquema 2 lleva a cabo la **metilación de Petasis** del carbonilo del éster de la cadena lateral. Sustituye el oxígeno de ese carbonilo por un grupo metileno terminal, manteniendo el grupo etoxi en el mismo carbono.

En consecuencia, **I** contiene el sustituyente



en C2 del anillo de piperidina protegido con N-Boc. Es el **2-(1-etoxietenil)piperidina-1-carboxilato de terc-butilo**.

La fórmula proporciona una comprobación independiente: al sustituir un oxígeno de **H**, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4$, por CH_2 , se obtiene exactamente la fórmula indicada



El tratamiento ácido tiene dos consecuencias:

1. La hidrólisis del éter de enol produce la metil cetona.
2. La eliminación del grupo protector Boc deja libre la amina secundaria.

Tras el ajuste de pH indicado, la estructura resultante es **J**, la **2-acetilpiperidina**.

Una ecuación neta ajustada para la hidrólisis y la eliminación del Boc, que representa el producto orgánico final como base libre, es



Los subproductos que contienen carbono son etanol, CCO ; dióxido de carbono, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; y 2-metilpropeno, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$.

Por último, el oxígeno oxida la aminocetona secundaria **J** a la imina cíclica **Y**, eliminando el hidrógeno N-H y el hidrógeno de C2. La semirreacción ajustada de oxidación del sustrato es



La **Y** resultante experimenta la tautomerización imina-enamina establecida en el apartado **6.1**, dando lugar a la mezcla de **X** e **Y**.

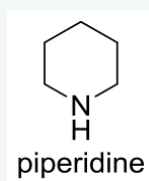
Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 7: No solo de pan

En Azerbaiyán, país famoso por sus hortalizas, la granada recibe el nombre de «reina de todas las frutas». En diversas religiones, la granada es venerada como «fruto del Paraíso», símbolo de rectitud, riqueza y esperanza de vida eterna.

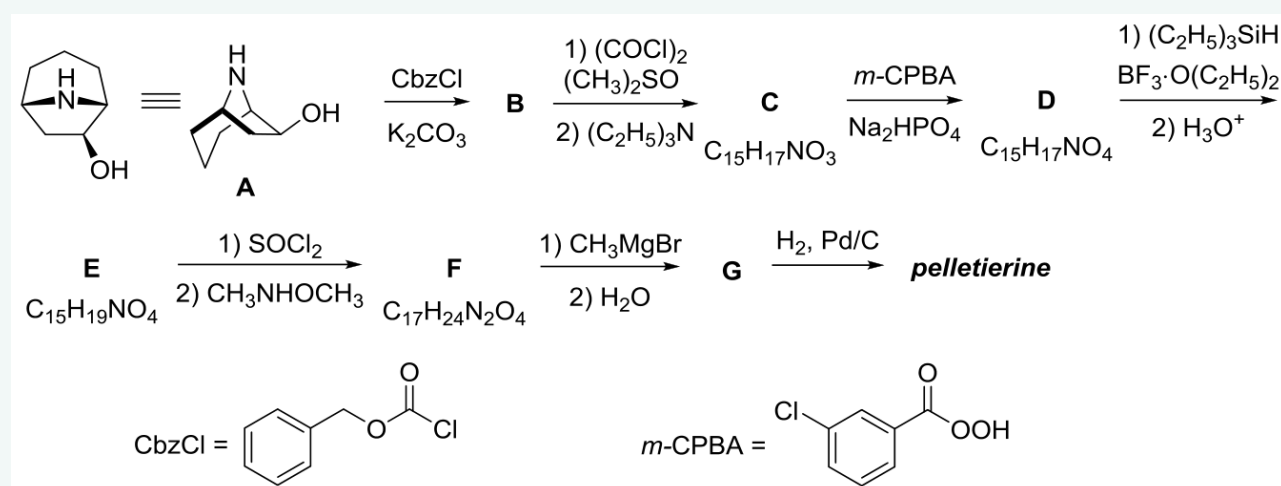


En 1878 se aisló el alcaloide **peletierina** de la corteza del granado (*Punica granatum* L., *Lythraceae*). Este alcaloide se utiliza tradicionalmente como fármaco antihelmíntico. Inicialmente se propuso de forma incorrecta X_W (3-(piperidin-2-il)propanal) como estructura de la peletierina. Sin embargo, actualmente se acepta que la peletierina natural es la (S)-1-(piperidin-2-il)propan-2-ona (X_S).



7.1 Escriba las fórmulas estructurales de X_W y X_S (la de esta última, con la información estereoquímica).

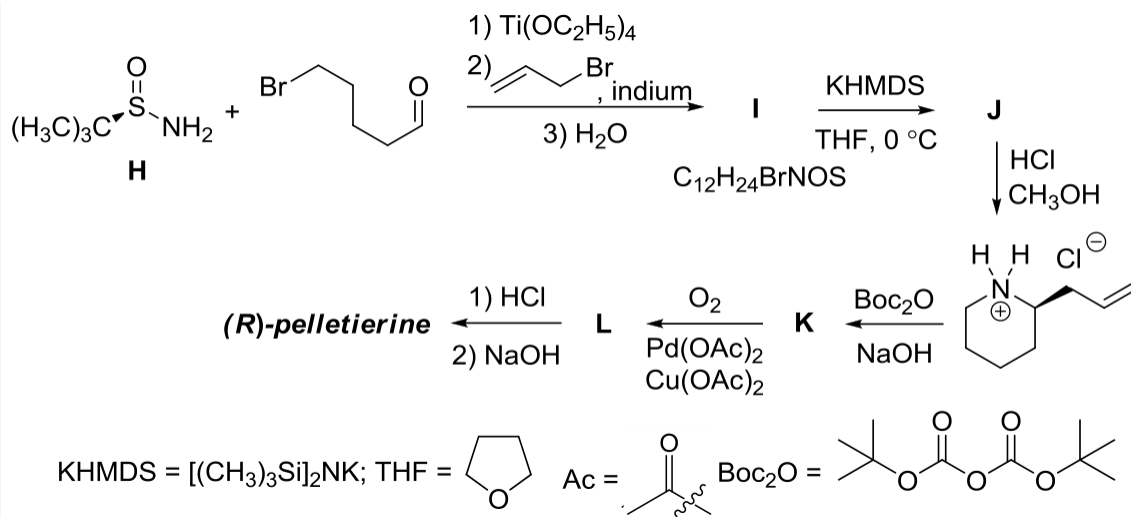
Recientemente se ha descrito la síntesis de la peletierina natural (X_S) basada en la transformación del nortropanol **A**.



7.2 Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **B - G** con la información estereoquímica.

7.3 El nortropanol **A** se utilizó en esta reacción como un único estereoisómero. ¿Cuántos estereoisómeros pueden existir para el compuesto **A** (incluido **A**)? Ignore la quiralidad del nitrógeno.

El enantiómero de X_S se sintetizó utilizando *tert*-butanosulfinamida quiral (**H**):



7.4 Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos I – L con la información estereoquímica.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Cbz significa benciloxicarbonilo y Boc significa tert-butoxicarbonilo. El descriptor R_S denota una configuración R en el azufre.

• 7.1

Compuesto	Nombre	SMILES
X_W	3-(Piperidin-2-il)propanal; estereoquímica no especificada	<chem>O=CCCC1CCCCN1</chem>
X_S	(S)-1-(Piperidin-2-il)propan-2-ona, pelletierina natural	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1</chem>

• 7.2

Compuesto	Nombre	SMILES isomérico
B	(1S,5R,6S)-6-Hidroxi-8-azabicyclo[3.2.1]octano-8-carboxilato de bencilo	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2</chem>
C	(1S,5R)-6-Oxo-8-azabicyclo[3.2.1]octano-8-carboxilato de bencilo	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1C(=O)C2</chem>
D	(1S,5S)-3-Oxo-2-oxa-9-azabicyclo[3.3.1]nonano-9-carboxilato de bencilo	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1OC(=O)C2</chem>
E	Ácido 2-[(2S)-1-(benciloxicarbonil)piperidin-2-il]acético	<chem>O=C(O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>
F	N-Metoxi-N-metil-2-[(2S)-1-(benciloxicarbonil)piperidin-2-il]acético	<chem>CN(OC)C(=O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>

Compuesto	Nombre	SMILES isomérico
	il]acetamida, la amida de Weinreb de E	
G	(2S)-2-(2-Oxopropil)piperidina-1-carboxilato de bencilo, N-Cbz-(S)-peletierina	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>

- 7.3 Hay **cuatro estereoisómeros**, que constituyen **dos pares de enantiómeros**.

- 7.4

Compuesto	Nombre	SMILES isomérico
I	(R _S)-N-[(4R)-8-bromooct-1-en-4-il]-2-metilpropano-2-sulfinamida	<chem>C=CC[C@H](CCCCBr)N[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
J	(2R, R _S)-2-Alil-1-(tert-butilsulfinil)piperidina	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
K	(2R)-2-(Prop-2-en-1-il)piperidina-1-carboxilato de tert-butilo	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
L	(2R)-2-(2-Oxopropil)piperidina-1-carboxilato de tert-butilo, N-Boc-(R)-peletierina	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>

Solución

7.1 — Las estructuras propuesta y real

En X_W , el carbono 3 del propanal está unido al carbono 2 de la piperidina. Por tanto, el sustituyente del anillo de piperidina es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$. No se especifica ninguna configuración para su carbono estereogénico del anillo.

En X_S , el carbono 1 de la propan-2-ona está unido al carbono 2 de la piperidina. Por tanto, su cadena lateral es $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

En el carbono estereogénico de X_S , las prioridades CIP son:

nitrógeno > carbono de la cadena lateral > carbono metilénico del anillo > hidrógeno.

Los dos sustituyentes carbonados tienen inicialmente la misma prioridad, pero el recorrido por la cadena lateral alcanza los átomos de oxígeno del carbonilo antes de que el recorrido por el anillo alcance algún heteroátomo. La peletierina natural tiene la configuración S especificada, codificada en CC(=O)C[C@H]1CCCCN1.

7.2 — Identificación de B–G

Para **A–C**, utilice la numeración del nortropano: las cabezas de puente son C1 y C5, el nitrógeno ocupa la posición 8 y el puente carbonado más corto sigue la secuencia C1–C7–C6–C5. El alcohol de partida **A** es el (1S,5R,6S)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-6-ol, N1[C@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2.

A → B: protección del nitrógeno.

El cloroformiato de bencilo, O=C(C1)OCc1ccccc1, convierte la amina secundaria en su carbamato Cbz. El carbonato de potasio neutraliza el ácido formado. El alcohol permanece intacto y se conservan las configuraciones de los tres carbonos.

Por tanto, **B** es el derivado N-Cbz de **A**.

B → C: oxidación de Swern.

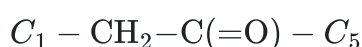
La combinación de cloruro de oxalilo, dimetilsulfóxido y trietilamina oxida el alcohol secundario a una cetona.

C6 adquiere una geometría trigonal plana, por lo que desaparece su centro estereogénico. Las configuraciones de C1 y C5 permanecen inalteradas. La pérdida de dos átomos de hidrógeno da la fórmula indicada, $C_{15}H_{17}NO_3$.

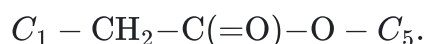
C → D: oxidación de Baeyer–Villiger.

El perácido inserta un átomo de oxígeno en un enlace adyacente a la cetona. El carbono cabeza de puente C5, unido al nitrógeno, migra preferentemente frente al carbono metilénico C7, que compite con él.

En consecuencia, el puente corto pasa de



a



Así se obtiene la lactona bicíclica **D**, con el anillo expandido y fórmula $C_{15}H_{17}NO_4$.

La migración se produce con retención de la configuración espacial en el carbono que migra. Su descriptor CIP cambia porque la inserción de oxígeno modifica el orden de prioridad; esto **no** representa una inversión. En la numeración del sistema bicíclico expandido, **D** tiene configuración (1*S*, 5*S*).

D → E: apertura reductora del puente de lactona.

La lactona contiene un carbono unido tanto al nitrógeno como al oxígeno: el antiguo C5. La activación por un ácido de Lewis, seguida de la transferencia de hidruro, sustituye su enlace carbono–oxígeno por un enlace carbono–hidrógeno.

El puente se abre y el tratamiento acuoso posterior da el ácido carboxílico. El antiguo C5 se convierte en un grupo metileno, mientras que el antiguo C1 sigue siendo estereogénico. Su configuración es *S*.

El producto es, por tanto, **E**, el derivado del ácido (S)-piperidina-2-acético protegido con N-Cbz. El cambio



expresa el cambio de fórmula del sustrato: en total se añaden dos átomos de hidrógeno.

E → F: formación de una amida de Weinreb.

El cloruro de tionilo activa el ácido carboxílico convirtiéndolo en su cloruro de ácido. La reacción posterior con N,O-dimetilhidroxilamina, CNOC, produce la N-metoxi-N-metilamida **F**.

La cadena lateral se convierte en $-CH_2-C(=O)-N(CH_3)-OCH_3$. Su fórmula es $C_{17}H_{24}N_2O_4$, en concordancia con el enunciado. El centro estereogénico del anillo conserva la configuración *S*.

F → G: formación selectiva de la metil cetona.

El bromuro de metilmagnesio adiciona un grupo metilo al carbonilo de la amida de Weinreb. La coordinación del magnesio con los dos átomos de oxígeno estabiliza un intermedio quelado de cinco

miembros. Esto impide la liberación de la cetona y, por tanto, una adición posterior a ella antes del tratamiento acuoso.

La hidrólisis da la cadena lateral $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Por tanto, **G** es la N-Cbz-(S)-peletierina.

G → X_S: eliminación del Cbz.

La hidrogenólisis elimina el carbamato de bencilo sin modificar el centro estereogénico carbonado. La ecuación global ajustada es



Los productos son la peletierina natural **X_S**, tolueno (Cc1ccccc1) y dióxido de carbono (O=C=O).

Las fórmulas de **C**, **D**, **E** y **F**, obtenidas de forma independiente a partir de las estructuras, concuerdan con las cuatro fórmulas que aparecen en el esquema.

7.3 — Número de estereoisómeros de A

Si se ignora la quiralidad del nitrógeno, **A** tiene tres átomos de carbono estereogénicos: C1, C5 y C6. Sin embargo, las configuraciones de las dos cabezas de puente no pueden variar de forma independiente: su configuración relativa está restringida por los puentes cortos.

Hay dos configuraciones permitidas para las cabezas de puente y, para cada una de ellas, hay dos configuraciones en el carbono que porta el grupo alcohol:

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

Para el esqueleto de 8-azabicyclo[3.2.1]octan-6-ol, son las siguientes:

Configuración	SMILES isomérico
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i>), A	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>), enantiómero de A	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>R</i>), epímero de A en C6	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i>), enantiómero de ese epímero	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@@H](O)C2</chem>

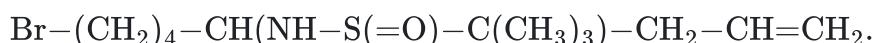
Por tanto, las cuatro estructuras forman dos pares de enantiómeros. Las distintas conformaciones no se cuentan como estereoisómeros adicionales.

7.4 — Identificación de I-L

Formación de I: condensación seguida de alilación asimétrica.

El auxiliar **H** representado es la (R)-tert-butanosulfinamida, CC(C)(C)[S@](N)=O.

El etóxido de titanio promueve su condensación con el 5-bromopentanal, O=CCCCBr, formando una sulfinimina. La adición de bromuro de alilo, C=CCBr, mediada por indio introduce el grupo alilo en el antiguo carbono aldehídico. Tras el tratamiento posterior, **I** tiene la conectividad



El centro estereogénico carbonado tiene configuración *R* y el azufre conserva su configuración *R*. La configuración del carbono también puede establecerse directamente a partir del clorhidrato representado en una etapa posterior del enunciado: ni la ciclación intermedia ni la eliminación del auxiliar modifican la configuración de ese carbono.

El recuento de átomos da C_{12}H_{24}BrNOS, tal como se requiere.

I → J: sustitución intramolecular.

KHMDS elimina el protón de la sulfonamida. El nucleófilo nitrogenado resultante ataca al carbono terminal que porta el bromo mediante una reacción S_N2 intramolecular.

El anillo contiene el nitrógeno, el carbono estereogénico y cuatro grupos metileno: es un anillo de piperidina de seis miembros. La sustitución se produce en un carbono metilénico terminal aquiral, por lo que el centro carbonado R existente conserva su configuración. El azufre también conserva su configuración.

Por tanto, **J** es la (R)-2-alilpiperidina protegida con N-tert-butilsulfinilo.

J → K: intercambio de los grupos protectores del nitrógeno.

El ácido clorhídrico en metanol rompe el enlace nitrógeno-azufre. Se obtiene el cloruro de (2R)-2-alilpiperidinio representado, C=CC[C@H]1CCCC[NH2+]1.[Cl-].

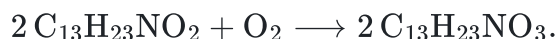
La base libera la amina y el dicarbonato de di-tert-butilo introduce la protección Boc, dando **K**. El centro estereogénico carbonado conserva la configuración R .

K → L: oxidación de Wacker.

El sistema paladio/cobre oxida el alqueno terminal a una metil cetona:



Por tanto, **L** es la N-Boc-(R)-peletierina. La ecuación neta ajustada de la oxidación, con oxígeno como oxidante terminal, es



No se rompe ningún enlace del carbono estereogénico del anillo, por lo que su configuración sigue siendo R .

Finalmente, el ácido clorhídrico elimina la protección Boc y el hidróxido de sodio libera la **(R)-peletierina**, (R)-1-(piperidin-2-il)propan-2-ona, CC(=O)C[C@H]1CCCCN1. Este es el enantiómero de la X_S natural.

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

Problema 8: Petróleo para la vida y vida después del petróleo

Azerbaiyán es conocido por sus vastos yacimientos de petróleo y gas. La primera perforación petrolífera se realizó en Bibi-Heybat en 1846, 13 años antes del establecimiento del primer pozo petrolífero comercial en Pensilvania (EE. UU.). Esta fecha destacada en la historia de Azerbaiyán se considera el punto de partida de la industria petrolera contemporánea, el sector principal de la economía mundial actual.



Actualmente, en Azerbaiyán se está desarrollando la producción de petróleo en tierra y en la plataforma continental. Aunque se toman importantes precauciones, siempre existe un riesgo de contaminación ambiental por hidrocarburos durante la producción, el transporte y el procesamiento del petróleo. En este problema consideraremos diversas tecnologías de limpieza de vertidos de petróleo y las características específicas de las rutas metabólicas implicadas.

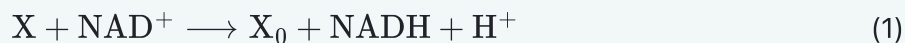
La aplicación de mezclas complejas de disolventes (dispersantes) que permiten captar los vertidos marinos de petróleo figura entre los métodos de limpieza más prometedores. La sustancia orgánica **X** (11.94 % de **H** en masa) es un componente habitual de estos dispersantes. La seguridad de **X** para el ser humano es objeto de intenso debate. **X1** (54.53 % de carbono en masa), compuesto por tres elementos y excretado con la orina, es el principal metabolito de **X** en los seres humanos. Los números de átomos de los distintos elementos en **X1** son tres términos consecutivos de una progresión geométrica (n, nq, nq^2) , y la suma de estos números no supera 25.

8.1 Determine la relación (marque la opción correcta) entre los números de átomos de carbono y oxígeno en **X1**.

$n(C) > n(O)$	$n(C) < n(O)$	$n(C) = n(O)$	Datos insuficientes
☐	☐	☐	☐

8.2 Deduzca la fórmula empírica de **X1** (en lo sucesivo, muestre siempre el procedimiento cuando se solicite). Asegúrese de justificar la respuesta mediante cálculos.

La biotransformación de **X** en **X1** tiene lugar en dos etapas catalizadas enzimáticamente, según las ecuaciones de reacción ajustadas que se muestran a continuación (NAD^+ y NADH son las formas oxidada y reducida del dinucleótido de nicotinamida y adenina, respectivamente):



8.3 Deduzca la fórmula molecular de **X**.

Una transformación metabólica minoritaria de **X** está catalizada por una monooxigenasa dependiente del citocromo P450. Esta reacción da lugar a dos compuestos, **X2** (51.56 % de oxígeno y 9.74 % de hidrógeno en masa) y **X3**.

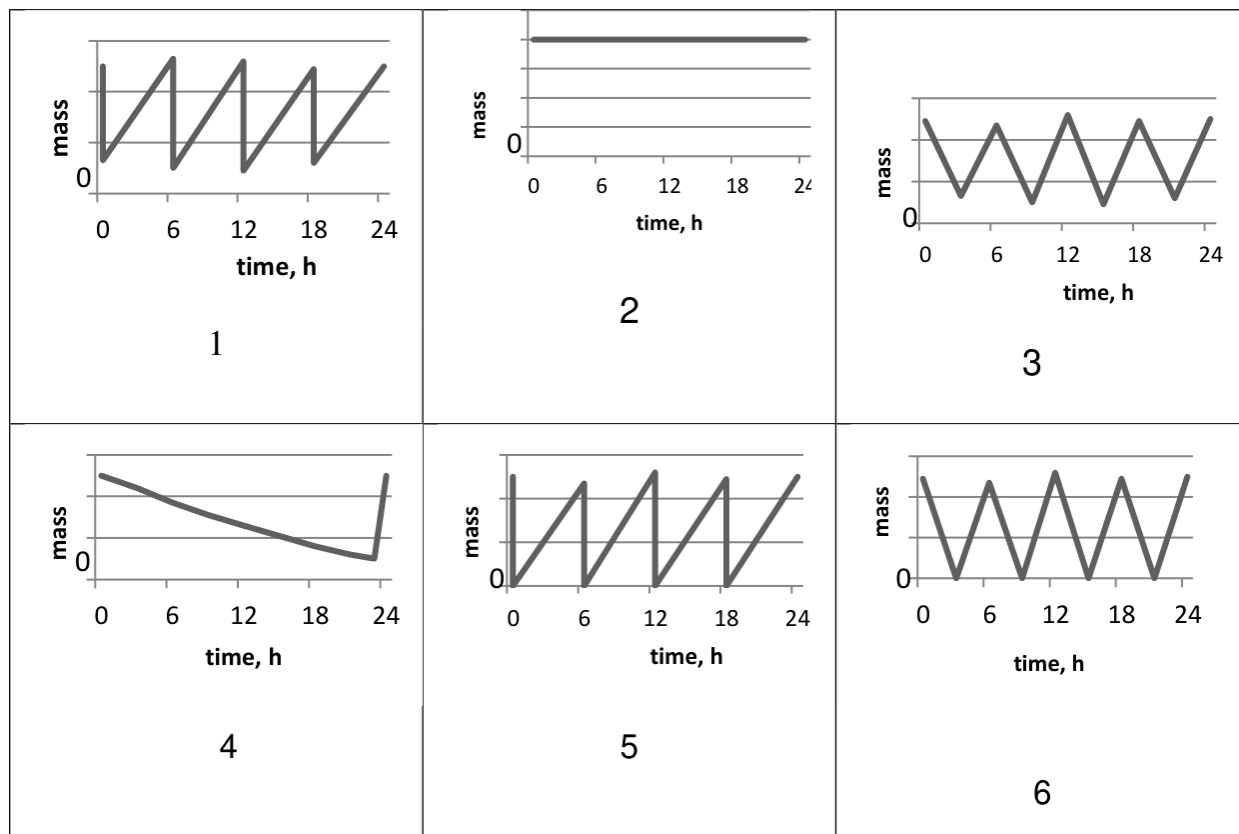
8.4 Deduzca la fórmula molecular de **X2** y dibuje su estructura.

X contiene únicamente átomos de carbono primarios y secundarios. **X0** y **X3** contienen un grupo funcional común.

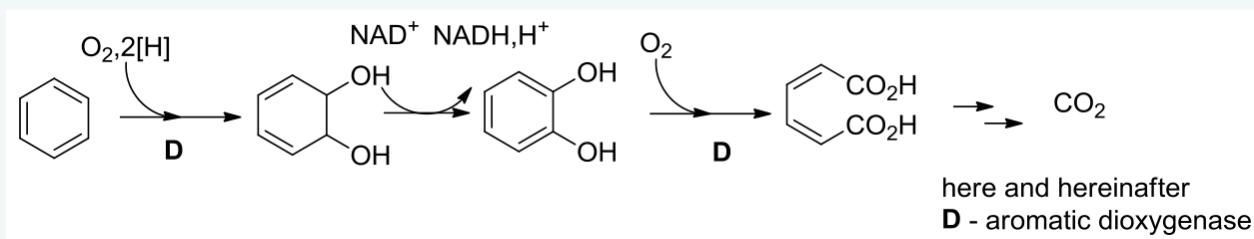
8.5 Dibuje las fórmulas estructurales de **X**, **X1** y **X3**.

En un estudio médico se observó que el personal expuesto de forma permanente a disolventes a base de **X**, sin protección adecuada, presentaba una concentración estacionaria de **X** en sangre.

8.6 X1 se excreta con la orina. Elija la gráfica de la masa de **X1** presente en el organismo a lo largo de un día para un voluntario que participó en este experimento. Escriba el número de la gráfica correcta.



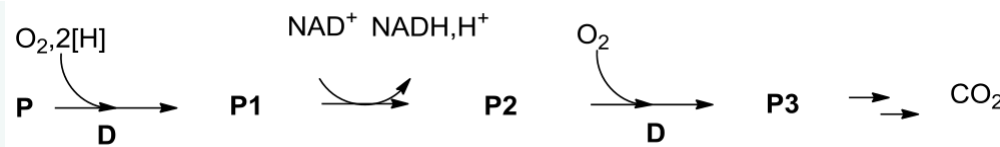
El uso de distintas bacterias también se considera un método prometedor para eliminar contaminantes hidrocarbonados (incluso aromáticos) del agua de mar y del suelo. En condiciones aerobias, el benceno se biodegrada de la siguiente manera (las tres primeras etapas están ajustadas):



aquí y en lo sucesivo

D - dioxigenasa aromática

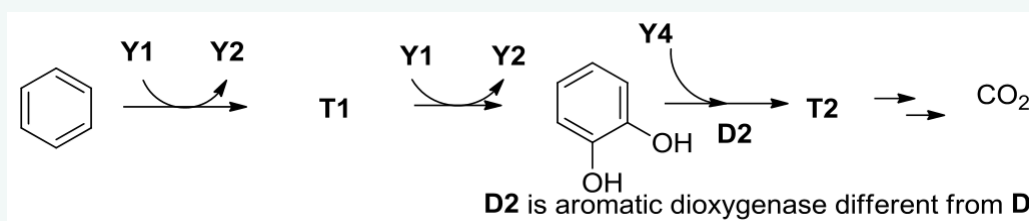
En las mismas condiciones, un hidrocarburo aromático monocíclico **P** (91.25 % de carbono en masa) experimenta la siguiente transformación (las tres primeras etapas están ajustadas):



P3 da positivo en el ensayo del yodoformo. Una muestra de 100 mg de **P3** requiere 6.41 cm³ de disolución de KOH ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) para su neutralización completa.

8.7 Deduzca las estructuras de **P–P3**. Indique el tautómero más estable de **P3**.

Los microorganismos *Alicyclophilus* son capaces de biodegradar hidrocarburos aromáticos incluso en el suelo. El proceso requiere un aceptor de electrones adecuado, como el anión inorgánico **Y1** (las tres primeras etapas están ajustadas).



D2 es una dioxigenasa aromática distinta de **D**

El anión intermedio **Y2** se descompone enzimáticamente según la ecuación de reacción ajustada:



donde tanto **Y3** como **Y4** están compuestos por átomos de un solo elemento. **T2** no contiene dos grupos funcionales oxigenados idénticos. **T2** forma un precipitado al tratarse con una disolución amoniacal de Ag_2O , mientras que **Y3** no lo hace.

8.8 Deduzca e indique las fórmulas de **Y1–Y4**. Dibuje las estructuras de **T1–T2**. Indique el tautómero más estable de **T2**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 8.1:** Marque $n(\text{C}) > n(\text{O})$.
- 8.2:** La fórmula empírica de **X1** es $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.
- 8.3:** La fórmula molecular de **X** es $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$.
- 8.4:** **X2** es etano-1,2-diol (etilenglicol), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, OCCO .
- 8.5:** **X**: 2-butoxietan-1-ol, CCCCOCCO ; **X1**: ácido 2-butoxiacético, $\text{CCCCOCC}(=\text{O})\text{O}$; **X3**: butanal, $\text{CCCC}=\text{O}$.
- 8.6:** Gráfica 1.
- 8.7:** **P**: tolueno, Cc1ccccc1 ; **P1**: cis-3-metilciclohexa-3,5-dieno-1,2-diol, $\text{O}[\text{C@H}]1[\text{C@@H}](\text{O})\text{C}(\text{C})=\text{CC}=\text{C}1$ (se muestra un enantiómero cis); **P2**: 3-metilbenceno-1,2-diol (3-metilcatecol), $\text{Oc1c}(\text{O})\text{c}(\text{C})\text{ccc1}$; **P3**: ácido 2-hidroxi-6-oxohepta-2,4-dienoico, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Seleccione este tautómero enólico conjugado.

- **8.8: Y1:** clorato, ClO_3^- , $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$; **Y2:** clorito, ClO_2^- , $[\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$; **Y3:** cloruro, Cl^- , $[\text{Cl}-]$; **Y4:** dioxígeno, O_2 , $\text{O}=\text{O}$. **T1:** fenol, Oc1ccccc1 ; **T2:** ácido 2-hidroxi-6-oxohexa-2,4-dienoico (semialdehído 2-hidroximucónico), $\text{O}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Selecciono igualmente su tautómero enólico conjugado.

Solución

Los cálculos siguientes utilizan las masas molares atómicas 12.01, 1.008 y 16.00 g mol^{-1} para el carbono, el hidrógeno y el oxígeno, respectivamente.

8.1

Sean c y o los números de átomos de carbono y oxígeno en **X1**. Si $c \leq o$, incluso omitiendo la masa del tercer elemento se obtendría

$$w(\text{C}) < \frac{12.01c}{12.01c + 16.00o} \leq \frac{12.01}{12.01 + 16.00} = 0.4288.$$

Esto contradice la fracción másica de carbono medida, 0.5453. Por tanto,

$$\boxed{c > o}.$$

Debe marcarse la primera casilla.

8.2

Escribimos la composición de C/H/O como $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$. Su fracción másica de carbono satisface

$$\frac{12.01c}{12.01c + 1.008h + 16.00o} = 0.5453.$$

La condición de progresión geométrica puede comprobarse exhaustivamente sin una búsqueda ilimitada. En orden creciente, tres términos enteros de una progresión geométrica tienen la forma

$$kr^2, \quad krs, \quad ks^2,$$

donde r, s son enteros positivos coprimos y $s \geq r$. El límite del número de átomos exige

$$k(r^2 + rs + s^2) \leq 25.$$

La condición $c > o$ excluye los términos iguales. Las únicas ternas primitivas restantes son

$$(1, 2, 4), \quad (1, 3, 9), \quad (1, 4, 16), \quad (4, 6, 9).$$

Para cada terna, la asignación de sus entradas a c, h, o , sujeta a $c > o$, da:

Terna primitiva de números de átomos	Porcentajes posibles de carbono con $c > o$
(1, 2, 4)	54.53 , 59.27, 72.73
(1, 3, 9)	58.97, 68.80, 85.03
(1, 4, 16)	59.92, 74.72, 90.56
(4, 6, 9)	49.65, 51.94, 60.68

La única asignación que coincide es

$$c : h : o = 2 : 4 : 1.$$

En efecto,

$$100 w(\text{C}) = 100 \frac{2(12.01)}{2(12.01) + 4(1.008) + 16.00} = 54.526\% \approx 54.53\%.$$

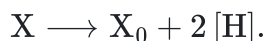
Así,

$$\boxed{\text{fórmula empírica de X1} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}.$$

Su fórmula molecular es $\text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m$. Como la molécula contiene $7m \leq 25$ átomos, m solo puede ser 1, 2 o 3. Una fórmula empírica por sí sola no especifica una estructura molecular ni un SMILES único.

8.3

En la reacción (1), **X** pierde dos átomos de hidrógeno:



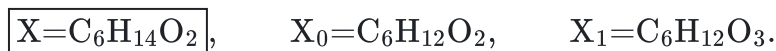
La reacción (2) añade un átomo de oxígeno a **X0**, sin modificar su número total de átomos de hidrógeno. En consecuencia,

$$\begin{aligned} \text{X1} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m, \\ \text{X0} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_{m-1}, \\ \text{X} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m+2}\text{O}_{m-1}. \end{aligned}$$

Utilizando el porcentaje de hidrógeno de **X**,

$$\frac{1.008(4m + 2)}{12.01(2m) + 1.008(4m + 2) + 16.00(m - 1)} = 0.1194.$$

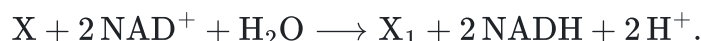
Esto da $m = 3.00$, dentro del margen de redondeo de los datos analíticos. Por tanto,



La comprobación es

$$100 w(\text{H}) = 100 \frac{14(1.008)}{118.172} = 11.9419\% \approx 11.94\%.$$

La oxidación global ajustada es



8.4

El porcentaje de carbono de **X2** es

$$100 - 51.56 - 9.74 = 38.70\%.$$

Para una muestra de 100 g:

Elemento	Cantidad de átomos
Carbono	$38.70/12.01 = 3.222 \text{ mol}$
Hidrógeno	$9.74/1.008 = 9.663 \text{ mol}$
Oxígeno	$51.56/16.00 = 3.223 \text{ mol}$

Por tanto, la proporción empírica es

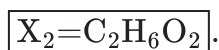
$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 3 : 1,$$

y la fórmula molecular es inicialmente $\text{C}_m\text{H}_{3m}\text{O}_m$.

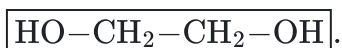
Para un compuesto ordinario de C/H/O, neutro y de capa cerrada,

$$\text{DBE} = \frac{2m + 2 - 3m}{2} = 1 - \frac{m}{2}$$

debe ser un entero no negativo. Por ello, $m = 2$, lo que da



La secuencia principal de oxidación identifica un alcohol primario en **X**. La escisión oxidativa del éter catalizada por P450 libera un fragmento de alcohol y conserva el grupo alcohol original. El diol de dos carbonos resultante es, por tanto, **etano-1,2-diol**, occc:



El dibujo solicitado es una cadena de dos carbonos unidos por un enlace sencillo, con un grupo hidroxilo en cada carbono.

Su composición calculada es

$$w(\text{O}) = 51.556\%, \quad w(\text{H}) = 9.744\%,$$

en concordancia con los datos.

8.5

La oxidación en dos etapas



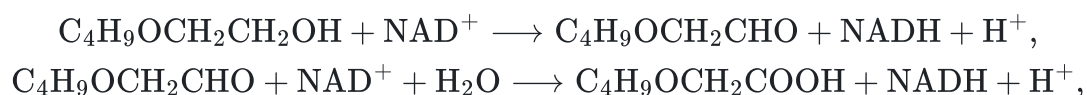
identifica **X0** como un aldehído. Por tanto, **X3**, que comparte su grupo funcional, también debe ser un aldehído.

El fragmento de etilenglicol contiene dos de los seis carbonos de **X**. El otro fragmento contiene, por tanto, cuatro carbonos. Un éter de butilo de cadena lineal da butanal por escisión oxidativa. En cambio, un éter de sec-butilo daría una cetona, mientras que las estructuras ramificadas de isobutilo o tert-butilo introducirían un átomo de carbono terciario en **X**.

Las estructuras son, por tanto:

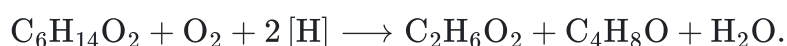
Etiqueta	Nombre y SMILES	Estructura condensada
X	2-Butoxietan-1-ol, ccccocco	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
X0	2-Butoxietanal, ccccocc=O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHO}$
X1	Ácido 2-butoxiacético, ccccocc(=O)O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COOH}$
X3	Butanal, cccc=O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

Las ecuaciones estructurales de oxidación son

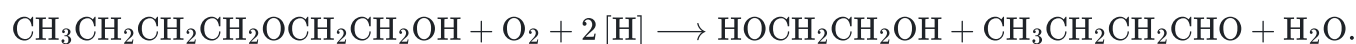


donde cada grupo C_4H_9 es el grupo butilo de cadena lineal.

Utilizando la notación del problema, $2 [\text{H}]$, para los equivalentes reductores de hidrógeno, la reacción ajustada de la monooxigenasa es



Estructuralmente,



8.6

Una concentración estacionaria de **X** en sangre permite una producción aproximadamente constante de **X1**. Entre micciones, aumenta la cantidad total de **X1** dentro del organismo, incluida la orina retenida en la vejiga. La micción elimina rápidamente el metabolito acumulado.

La cantidad no desciende hasta cero porque queda metabolito en la sangre, los tejidos y la orina residual. Por tanto, la gráfica solicitada presenta aumentos graduales y descensos bruscos hasta mínimos distintos de cero:

Gráfica 1.

8.7

Primero determinamos la composición del hidrocarburo:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{91.25}{12.01} : \frac{8.75}{1.008} \approx 7 : 8.$$

Así, **P** tiene la fórmula molecular $\text{C}_{7k}\text{H}_{8k}$.

Las tres primeras etapas ajustadas añaden dos átomos de oxígeno, eliminan los dos átomos de hidrógeno recién incorporados y, después, añaden otros dos átomos de oxígeno. Por tanto,



La neutralización consume

$$n(\text{KOH}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(6.41 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La masa molar equivalente es

$$\frac{0.100 \text{ g}}{6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 156.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Si **P3** tiene a grupos carboxilo,

$$M(\text{P3}) = 156.0a \text{ g mol}^{-1}.$$

Cuatro átomos de oxígeno permiten como máximo dos grupos carboxilo, por lo que las posibilidades son $a = 1$ o 2 . Por otra parte,

$$M(\text{P3}) = 92.134k + 64.00.$$

Para $a = 1$, $k \approx 1$; para $a = 2$, $k \approx 2.69$, que no es un entero. En consecuencia,



y **P3** tiene un grupo carboxilo. El hidrocarburo aromático monocíclico **P** es **tolueno**, Cc1ccccc1.

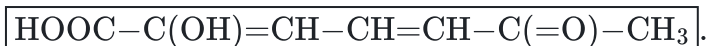
Para este producto de escisión oxidativa del anillo, el resultado positivo del ensayo del yodoformo identifica un grupo metilcetona, CH_3CO^- . La reacción general ajustada del ensayo es



El precipitado amarillo es **yodoformo**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.

Para obtener una metilcetona en el extremo abierto del anillo aromático, el carbono del anillo que lleva el grupo metilo debe ser adyacente a un carbono que lleva un grupo hidroxilo. Esto identifica **P2** como **3-metilcatecol**, Oc1c(O)c(C)ccc1.

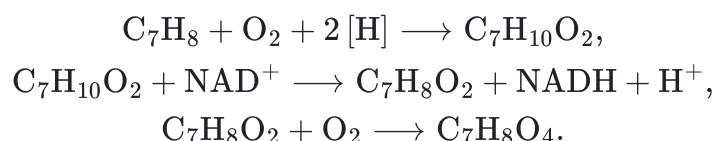
Numeramos como 1 y 2 los carbonos del anillo que llevan los grupos hidroxilo, y como 3 el carbono que lleva el grupo metilo. La escisión del enlace entre los carbonos 2 y 3 da



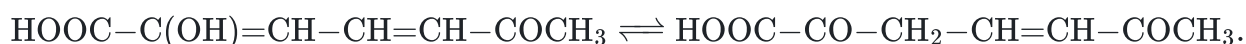
Este es el **ácido 2-hidroxi-6-oxohepta-2,4-dienoico**, CC(=O)C=CC=C(O)C(=O)O. Tiene exactamente el grupo carboxilo y la metilcetona requeridos.

Razonando en sentido inverso, **P1** es **cis-3-metilciclohexa-3,5-dieno-1,2-diol**, O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1. Dibuje un anillo de seis miembros con grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 2 en la misma cara, un grupo metilo en la posición 3 y dobles enlaces en 3-4 y 5-6. El SMILES mostrado representa un enantiómero cis; el problema no especifica la configuración absoluta seleccionada por la enzima.

Las tres transformaciones ajustadas son



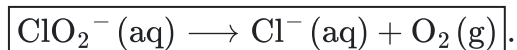
Como tautómero solicitado, selecciono el enol conjugado mostrado arriba: sus dos dobles enlaces carbono-carbono forman un sistema conjugado continuo con los grupos carbonilo terminales. Su tautómero cetónico directo es el **ácido 2,6-dioxohept-4-enoico**, CC(=O)C=CCC(=O)C(=O)O:



8.8

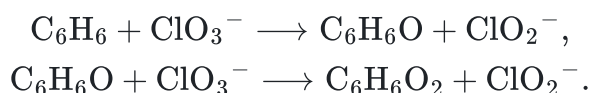
Y4 proporciona el oxígeno utilizado por la dioxigenasa aromática, por lo que es **dioxígeno**, O=O.

La descomposición pertinente de un anión inorgánico en disolución acuosa que genera oxígeno es



Así, **Y2** es clorito y **Y3** es cloruro. La ecuación está ajustada tanto en átomos como en carga. Se trata de una reacción redox interna: el cloro pasa del estado de oxidación +3 al -1, mientras que los dos átomos de oxígeno pasan de -2 a 0.

El aceptor de electrones precedente es el **clorato**, ClO3^-. Su reducción a clorito transfiere un átomo de oxígeno al sustrato orgánico en cada etapa:



Por tanto, **T1** es **fenol**, Oc1ccccc1, y el siguiente intermedio es **benceno-1,2-diol (catecol)**, Oc1ccccc1O.

Las asignaciones de los iones, incluidos los SMILES, son:

Etiqueta	Identidad	Fórmula	SMILES
Y1	Clorato	<chem>ClO3^-</chem>	<chem>[O-]Cl(=O)=O</chem>
Y2	Clorito	<chem>ClO2^-</chem>	<chem>[O-]Cl=O</chem>
Y3	Cloruro	<chem>Cl^-</chem>	<chem>[Cl-]</chem>
Y4	Dioxígeno	<chem>O2</chem>	<chem>O=O</chem>

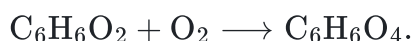
Los órdenes de enlace cloro–oxígeno localizados en estos SMILES son representaciones de resonancia. El SMILES convencional del dióxígeno no codifica el espín triplete de su estado fundamental.

En el caso de **T2**, la escisión ordinaria entre los dos carbonos que llevan los grupos hidroxilo produciría dos grupos carboxilo, en contradicción con la ausencia indicada de dos grupos funcionales oxigenados idénticos. En cambio, **D2** lleva a cabo una escisión adyacente a la unidad diol del catecol. La cadena resultante tiene un grupo carboxilo y un extremo aldehído:

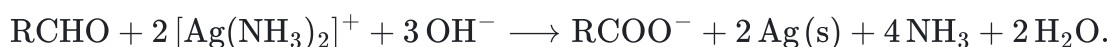


Este es el **ácido 2-hidroxi-6-oxohexa-2,4-dienoico**, también llamado **semialdehído 2-hidroximucónico**, $\text{O}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

La ecuación ajustada de escisión del anillo es



Su grupo aldehído explica el resultado positivo del ensayo de Tollens:



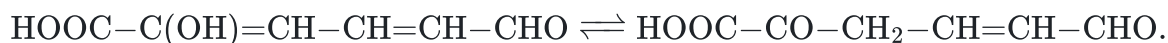
El material precipitado es plata metálica, $[\text{Ag}]$. El oxidante es **diaminoplatá(I)**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] < - [\text{NH}_3]$, con una geometría de coordinación nitrógeno–plata–nitrógeno lineal.

El cloruro no reduce el reactivo de plata. En disolución amoniacal, el cloruro de plata puede disolverse mediante la formación de un complejo:



Esto explica la ausencia de precipitación que se pretende observar para **Y3**.

Al igual que para **P3**, selecciono la representación enólica conjugada de **T2**. Su tautómero cetónico directo es el **ácido 2,6-dioxohex-4-enoico**, $\text{O}=\text{CC}=\text{CCC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



La solución se comprobó con la solución oficial.