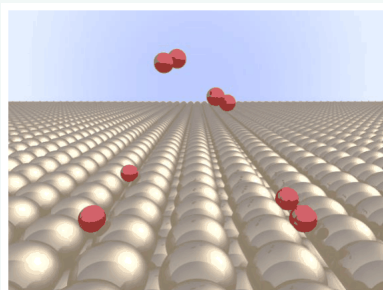


IChO 2021

Problemas teóricos y soluciones · Osaka, Japón (celebrada a distancia) · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2021/

Problema 1: Hidrógeno en una superficie metálica



Se espera que el hidrógeno sea una fuente de energía del futuro que no dependa de los combustibles fósiles. Aquí consideraremos el proceso de almacenamiento de hidrógeno en un metal, relacionado con la tecnología de transporte y almacenamiento de hidrógeno.

PARTE A

Como el hidrógeno se absorbe en el interior de un metal a través de su superficie, consideremos primero el proceso de adsorción del hidrógeno en la superficie metálica, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, donde los estados gaseoso y adsorbido del hidrógeno se representan como (g) y (ad), respectivamente. Las moléculas de hidrógeno (H_2) que llegan a la superficie metálica (M) se disocian en ella y se adsorben como átomos de H (Fig. 1). Aquí, la energía potencial de H_2 se representa mediante dos variables: la distancia interatómica, d , y la altura respecto al átomo metálico de la superficie, z . Se supone que el eje que une los dos átomos de H es paralelo a la superficie y que el centro de gravedad se encuentra siempre sobre la línea vertical de puntos de la Fig. 1. La Fig. 2 muestra el diagrama de curvas de nivel de la energía potencial para la disociación en la superficie. Los valores numéricos representan la energía potencial en unidades de kJ mol^{-1} de H_2 . El intervalo entre líneas continuas es de 20 kJ mol^{-1} , el intervalo entre líneas discontinuas es de 100 kJ mol^{-1} y el intervalo entre líneas continuas y discontinuas es de 80 kJ mol^{-1} . Se desprecia la energía vibracional de punto cero.

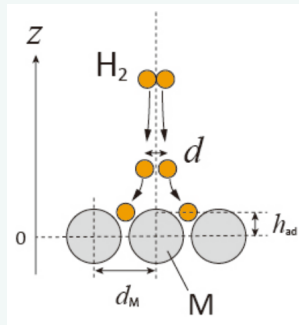


Fig.1 Definición de las variables. El dibujo no está a escala.

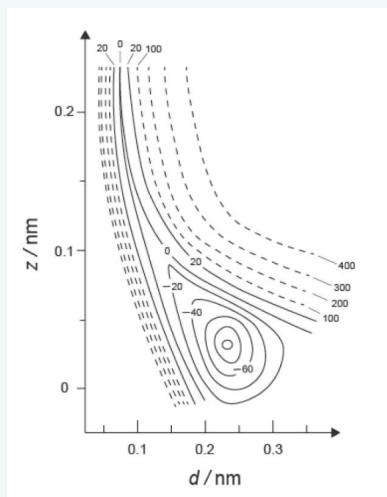


Fig.2

1.1 Para cada uno de los siguientes apartados (i)–(iii), seleccione el valor más próximo entre A–G.

- (i) La distancia interatómica de una molécula de H_2 gaseoso
- (ii) La distancia interatómica entre los átomos metálicos (d_M en la Fig. 1)
- (iii) La distancia de los átomos de H adsorbidos a la superficie (h_{AD} en la Fig. 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

1.2 Para cada uno de los siguientes apartados (i)–(ii), seleccione el valor más próximo entre A–H.

- (i) la energía necesaria para la disociación de H_2 gaseoso en H gaseoso [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
- (ii) la energía liberada durante la adsorción de H_2 gaseoso [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

PARTE B

A continuación, los átomos de hidrógeno adsorbidos se absorben en el interior del metal, o bien se recombinan y se desorben, regresando a la fase gaseosa, como se muestra en las reacciones (1a) y (1b). $\text{H}(\text{ab})$ representa un átomo de hidrógeno absorbido en el interior del metal.



Las velocidades de reacción por sitio superficial para la adsorción, la desorción y la absorción son $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ y $r_3[\text{s}^{-1}]$, respectivamente. Se expresan como:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

donde $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ y $k_3 [\text{s}^{-1}]$ son las constantes de velocidad de reacción y P_{H_2} es la presión de H_2 . De los sitios disponibles en la superficie, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) es la fracción ocupada por átomos de H . Se supone que la adsorción y la desorción son rápidas en comparación con la absorción ($r_1, r_2 \gg r_3$) y que θ permanece constante.

1.3 r_3 puede expresarse como:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

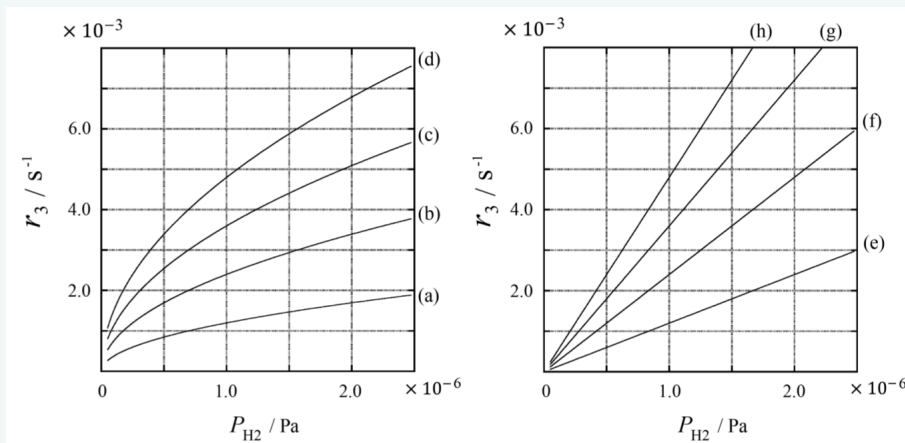
Expresa C en función de k_1 y k_2 .

Se colocó una muestra metálica con un área superficial de $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ en un recipiente ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) con H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$). La densidad de sitios de adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie era de $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. La temperatura de la superficie se mantuvo a $T = 400 \text{ K}$. A medida que avanzaba la reacción (1), P_{H_2} disminuía a una velocidad constante de $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Suponga que H_2 es un gas ideal y que el volumen de la muestra metálica es despreciable.

1.4 Calcule la cantidad de átomos de H , en moles, absorbidos por unidad de área superficial y por unidad de tiempo, $A [\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}]$.

1.5 A $T = 400 \text{ K}$, C es igual a $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calcule el valor de k_3 a 400 K . Si no obtuvo la respuesta a **1.4**, utilice $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

1.6 A una T diferente, se dan $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ y $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para r_3 en función de P_{H_2} a esta temperatura, seleccione la gráfica correcta entre (a)–(h).



Respuestas

- **1.1(i): B** — 0.07 nm.
- **1.1(ii): F** — 0.23 nm.
- **1.1(iii): A** — 0.03 nm.
- **1.2(i): H** — 400 kJ mol⁻¹ necesarios.
- **1.2(ii): D** — 100 kJ mol⁻¹ liberados.
- **1.3:** $C = \frac{k_1}{k_2}$.
- **1.4:** $A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- **1.5:** $k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- **1.6: Gráfica (b).**

Solución

El hidrógeno gaseoso es dihidrógeno, H₂, con SMILES [H][H]. El hidrógeno atómico, H, tiene SMILES [H]. Las etiquetas (ad) y (ab) indican hidrógeno en la superficie y en el interior del metal, respectivamente; SMILES no codifica estos entornos ni la coordinación metal-hidrógeno.

1.1

(i) Lejos de la superficie, para valores grandes de z , la configuración molecular de energía mínima se encuentra aproximadamente en

$$d = 0.07 \text{ nm}.$$

Esta es la longitud de enlace de equilibrio del dihidrógeno gaseoso. La respuesta es **B**.

(ii) El mínimo correspondiente al estado adsorbido se encuentra aproximadamente en

$$(d, z) = (0.23, 0.03) \text{ nm}.$$

En la Fig. 1, los dos átomos de hidrógeno adsorbidos ocupan posiciones equivalentes a ambos lados del átomo metálico central. Sus coordenadas horizontales respecto a ese átomo son $-d_M/2$ y $+d_M/2$, por lo que su separación es igual a d_M . Por tanto,

$$d_M = d_{\text{adsorbido}} \approx 0.23 \text{ nm},$$

lo que da **F**.

(iii) La coordenada vertical del mismo mínimo proporciona la altura de adsorción:

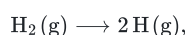
$$h_{\text{AD}} = z_{\text{min}} \approx 0.03 \text{ nm}.$$

La respuesta es **A**.

1.2

La referencia de energía es el mínimo de la molécula gaseosa, aproximadamente 0 kJ mol⁻¹. Todas las energías de la Fig. 2 se expresan por mol de H₂.

(i) Para la disociación,

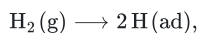


ambos átomos deben estar lejos de la superficie y lejos el uno del otro: valores grandes de z y de d . Las curvas de nivel de alta energía indican una energía de disociación cuyo valor más próximo es

$$400 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La respuesta es **H**.

(ii) Para la adsorción disociativa,



el estado final es el mínimo próximo a (0.23, 0.03) nm. Al seguir las curvas de nivel continuas en incrementos de 20 kJ mol⁻¹, este mínimo se sitúa aproximadamente en -100 kJ mol⁻¹. En consecuencia,

$$\Delta E_{\text{ads}} \approx -100 \text{ kJ mol}^{-1},$$

y la cantidad positiva de energía liberada es

$$100 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La respuesta es **D**.

1.3

Las reacciones son



y



Cada evento de adsorción genera dos átomos adsorbidos, cada evento de desorción elimina dos y cada evento de absorción elimina uno. Por tanto, una cobertura constante requiere

$$\frac{d\theta}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 = 0.$$

Como $r_1, r_2 \gg r_3$, la adsorción y la desorción se encuentran en equilibrio aproximado:

$$k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \simeq k_2 \theta^2.$$

Al tomar la raíz cuadrada no negativa se obtiene

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{k_2}}.$$

Dentro de esta aproximación,

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}},$$

por lo que

$$r_3 = k_3 \theta = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}}.$$

La comparación con la ecuación (5) da

$$C = \frac{k_1}{k_2}.$$

Sus unidades son Pa^{-1} , de modo que $P_{\text{H}_2} C$ es adimensional.

1.4

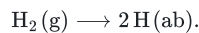
Se utiliza la ecuación de los gases ideales con $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT}.$$

A volumen y temperatura constantes, la velocidad de desaparición del dihidrógeno gaseoso es

$$-\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{Vv}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}.$$

Como la cobertura superficial permanece constante, el hidrógeno no se acumula en la superficie. Por tanto, el proceso neto es



Por cada mol de gas consumido, dos moles de átomos de hidrógeno penetran en el interior del metal. Al dividir por el área superficial,

$$A = \frac{2Vv}{RTS} = \frac{2(1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1})}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2}.$$

Así,

$$A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}.$$

1.5

A la presión indicada,

$$P_{\text{H}_2} C = (1.0 \times 10^2 \text{ Pa})(1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}) = 1.0 \times 10^4.$$

Por tanto,

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_{\text{H}_2} C)^{-1/2}} = \frac{1}{1 + 0.010} = 0.9901.$$

Cada evento de absorción transfiere un átomo de hidrógeno. Utilizando $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, la velocidad molar de absorción y la velocidad por sitio superficial satisfacen

$$A = \frac{N r_3}{N_{\text{A}}} = \frac{N k_3 \theta}{N_{\text{A}}}.$$

Por tanto, utilizando el resultado sin redondear de 1.4,

$$k_3 = \frac{A N_{\text{A}}}{N \theta} = \frac{(2.405 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2})(0.9901)} = 0.1125 \text{ s}^{-1}.$$

Con dos cifras significativas,

$$k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

1.6

Se reescribe la ecuación (5) como

$$r_3 = k_3 \frac{\sqrt{C P_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{C P_{\text{H}_2}}}.$$

En el intervalo de presiones representado,

$$CP_{H_2} \leq (2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1})(2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}) = 6.25 \times 10^{-3} \ll 1.$$

Así, aproximadamente,

$$r_3 \simeq k_3 \sqrt{CP_{H_2}}.$$

La curva parte del origen, crece al aumentar la presión y es cóncava hacia abajo. Esto permite seleccionar la familia (a)–(d).

Para determinar su magnitud, se toma $P_{H_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$. Entonces

$$\sqrt{CP_{H_2}} = \sqrt{(2.5 \times 10^3)(1.0 \times 10^{-6})} = 0.050,$$

y la expresión completa da

$$r_3 = (4.8 \times 10^{-2}) \frac{0.050}{1.050} = 2.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

La aproximación de baja presión da $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, lo que coincide con la escala de la **curva (b)**. Por tanto,

Gráfica (b).

La solución se comprobó con la solución oficial.

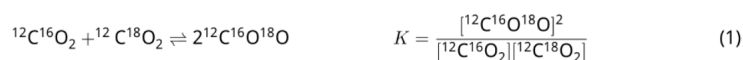
Problema 2: Cápsula del tiempo isotópica



Las entidades moleculares que difieren únicamente en su composición isotópica, como CH_4 y CH_3D , se denominan isotopólogos. Se considera que los isotopólogos tienen las mismas características químicas. Sin embargo, en la naturaleza existe una ligera diferencia.

Suponga que todas las sustancias que se muestran en este problema se encuentran en fase gaseosa.

Consideremos el siguiente equilibrio:



La entropía, S , aumenta al aumentar el número de estados microscópicos posibles de un sistema, W :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

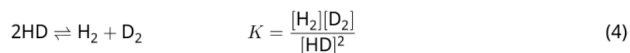
$W = 1$ para $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ y $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. En cambio, $W = 2$ para una molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, porque los átomos de oxígeno son distinguibles en esta molécula. Como el lado derecho del equilibrio mostrado en la ec. 1 tiene dos moléculas de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $W = 2^2 = 4$.

2.1 La variación de entalpía, ΔH , de la ec. 3 es positiva independientemente de la temperatura.



Calcule las constantes de equilibrio, K , de la ec. 3 a temperaturas muy bajas (considere $T \rightarrow 0$) y muy altas (considere $T \rightarrow +\infty$). Suponga que la reacción no cambia a estas temperaturas y que ΔH converge a un valor constante a temperaturas altas.

La ΔH del siguiente proceso puede explicarse mediante las vibraciones moleculares.



A $T = 0 \text{ K}$, la energía vibracional de una molécula diatómica cuya frecuencia de vibración es $\nu [\text{s}^{-1}]$ se expresa como:

$$E = \frac{1}{2} h \nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Aquí, k es la constante de fuerza y μ la masa reducida, que se expresa en función de las masas de los dos átomos de la molécula diatómica, m_1 y m_2 , según:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

2.2 La vibración de H_2 , expresada como número de onda, se encuentra a 4161.0 cm^{-1} .

Calcule la ΔH de la siguiente ecuación a $T = 0 \text{ K}$ en unidades de J mol^{-1} .



Suponga que:

- solo la energía vibracional contribuye a la ΔH .
- los valores de k para H_2 , HD y D_2 son idénticos.
- la masa de H es 1 Da y la masa de D es 2 Da .

La proporción molar de H_2 , HD y D_2 depende de la temperatura en un sistema en equilibrio. Aquí, Δ_{D_2} se define como la variación de la proporción molar de D_2 .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Aquí, R_{D_2} se refiere a $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ en la muestra y $R_{\text{D}_2}^*$ a $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ cuando $T \rightarrow +\infty$. Cabe señalar que la distribución de los isótopos se vuelve aleatoria cuando $T \rightarrow +\infty$.

2.3 Calcule Δ_{D_2} con la abundancia natural de D cuando el intercambio isotópico está en equilibrio a la temperatura a la que K en la ec. 4 es 0.300 . Suponga que las abundancias naturales de D y H son 1.5576×10^{-4} y $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, respectivamente.

En general, la proporción molar del isotópologo doblemente sustituido, que contiene dos átomos de isótopos pesados en una misma molécula, aumenta al disminuir la temperatura. Consideremos la proporción molar de las moléculas de CO_2 con pesos moleculares de 44 y 47 , que a continuación se designan como $\text{CO}_2[44]$ y $\text{CO}_2[47]$. La magnitud Δ_{47} se define como:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} se refiere a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ en la muestra y R_{47}^* a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ cuando $T \rightarrow +\infty$. A continuación se muestran las abundancias naturales de los átomos de carbono y oxígeno; ignore los isótopos que no se muestran aquí.

	^{12}C	^{13}C	
abundancia natural	0.988888	0.011112	

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
abundancia natural	0.997621	0.0003790	0.0020000

La dependencia de Δ_{47} con la temperatura viene dada por la siguiente expresión, donde T es la temperatura absoluta en unidades de K :

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

2.4 La Δ_{47} del plancton fósil obtenido del fondo marino antártico fue de 4.50865×10^{-5} .

Estime la temperatura utilizando este R_{47} . Esta temperatura se interpreta como la temperatura del aire durante la época en que vivió el plancton. Considere únicamente el isotópologo más común de $\text{CO}_2[47]$ para el cálculo.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

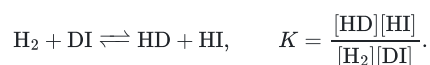
Respuestas

- **2.1:** $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0$, $\lim_{T \rightarrow +\infty} K = 2$.
- **2.2:** $\Delta H(0) = -6.208 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1}$, por mol de reacción tal como está escrita.
- **2.3:** $\Delta_{\text{D}_2} = 0.199925 \dots \approx 0.200$, lo que corresponde a un aumento del 20.0% en la proporción respecto a su valor para una distribución aleatoria.
- **2.4:** Con la interpretación prevista de $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$, $T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ\text{C}$. Si el número se interpreta literalmente como Δ_{47} , **no existe ninguna temperatura real** que satisfaga la ec. 11.

Solución

2.1

La reacción ajustada de intercambio isotópico es



Las especies son dihidrógeno H_2 , $[\text{1H}][\text{1H}]$; yoduro de deuterio DI , $[\text{2H}][\text{I}]$; deuterio de hidrógeno HD , $[\text{1H}][\text{2H}]$; y yoduro de hidrógeno HI , $[\text{1H}][\text{I}]$.

La relación termodinámica es

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

A temperaturas muy bajas, la entalpía de reacción positiva hace que los productos sean energéticamente desfavorables. El término entrálpico domina, por lo que

$$\lim_{T \rightarrow 0} K = 0.$$

A temperaturas muy altas, el valor límite finito de la entalpía estipulado implica que $\Delta H^\circ / (RT) \rightarrow 0$, y la distribución isotópica se vuelve aleatoria.

Sea r la proporción atómica D/H. La sustitución aleatoria da

$$\frac{[\text{HD}]}{[\text{H}_2]} = 2r, \quad \frac{[\text{DI}]}{[\text{HI}]} = r.$$

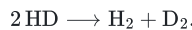
El factor dos de la primera proporción surge porque cualquiera de las dos posiciones de hidrógeno puede contener deuterio. Por tanto,

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} K = \frac{2r}{r} = 2.$$

Este factor estadístico corresponde a una contribución entrópica de $R \ln 2$.

2.2

La reacción ajustada es



El deuterio gaseoso, D_2 , tiene la representación SMILES [2H] [2H].

Utilizando las masas atómicas indicadas,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2} &= \frac{1 \times 1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \text{ Da}, \\ \mu_{\text{HD}} &= \frac{1 \times 2}{1 + 2} = \frac{2}{3} \text{ Da}, \quad \mu_{\text{D}_2} = \frac{2 \times 2}{2 + 2} = 1 \text{ Da}. \end{aligned}$$

Como las constantes de fuerza son idénticas, tanto la frecuencia como el número de onda son proporcionales a $\mu^{-1/2}$. En consecuencia,

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{HD}} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = 4161.0 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3603.53 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{\text{D}_2} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \frac{4161.0}{\sqrt{2}} = 2942.27 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

A 0 K, cada molécula contribuye con su energía vibracional de punto cero, $E = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}$. Así,

$$\begin{aligned} \Delta H(0) &= \frac{N_A h c}{2} (\tilde{\nu}_{\text{H}_2} + \tilde{\nu}_{\text{D}_2} - 2\tilde{\nu}_{\text{HD}}) \\ &= \frac{N_A h c}{2} (4.1610 \times 10^5 \text{ m}^{-1}) \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{3} \right). \end{aligned}$$

Utilizando las constantes estándar

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

se obtiene

$$\Delta H(0) = -620.8 \text{ J mol}^{-1}.$$

Este valor corresponde a un mol de reacción tal como está escrita, que consume 2 mol de HD. Los productos tienen una energía total de punto cero menor.

2.3

Para

$$2 \text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2, \quad K = \frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} = 0.300,$$

escribimos las fracciones atómicas como

$$p = 1.5576 \times 10^{-4} \quad (\text{D}), \quad q = 1 - p \quad (\text{H}).$$

En una distribución aleatoria, las fracciones moleculares de H_2 , HD y D_2 son q^2 , $2pq$ y p^2 , respectivamente. Por tanto,

$$R_{\text{D}_2}^* = \frac{p^2}{q^2} = 2.42687372 \times 10^{-8}.$$

Para tener en cuenta de forma exacta la conservación de los isótopos a $K = 0.300$, sea x la fracción molar de D_2 en el equilibrio, normalizando el número total de moléculas a uno. La conservación del deuterio y la normalización dan

$$x_{\text{HD}} = 2(p - x), \quad x_{\text{H}_2} = 1 - 2p + x.$$

Al sustituir en la expresión del equilibrio se obtiene

$$0.300 = \frac{x(1 - 2p + x)}{4(p - x)^2}.$$

De forma equivalente,

$$(1 - 4K)x^2 + (1 - 2p + 8Kp)x - 4Kp^2 = 0.$$

La raíz físicamente admisible, $0 \leq x \leq p$, da

$$x_{D_2} = 2.91115995 \times 10^{-8}, \\ x_{HD} = 3.11461777 \times 10^{-4}, \quad x_{H_2} = 0.9996885091.$$

Por tanto,

$$R_{D_2} = \frac{x_{D_2}}{x_{H_2}} = 2.91206703 \times 10^{-8},$$

y

$$\Delta_{D_2} = \frac{2.91206703 \times 10^{-8}}{2.42687372 \times 10^{-8}} - 1 = 0.199925 \dots \approx 0.200.$$

La aproximación de deuterio diluido da la misma respuesta con la precisión adecuada:

$$R_{D_2} \approx K \left(\frac{2p}{q} \right)^2 = 4KR_{D_2}^*, \quad \Delta_{D_2} \approx 4K - 1 = 0.200.$$

2.4

Dos indicaciones impresas requieren una interpretación. El segundo encabezado de la tabla del carbono debe ser ^{13}C , en lugar de ^{13}O . Además, el valor medido debe interpretarse como $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$, de acuerdo con la instrucción «utilizando este R_{47} ». La interpretación literal alternativa se comprueba a continuación.

Sean c_{12} , c_{13} las abundancias de los isótopos de carbono y o_{16} , o_{17} , o_{18} las abundancias de los isótopos de oxígeno.

El dióxido de carbono-44 es $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, con la representación SMILES $[16\text{O}]=[12\text{C}]=[16\text{O}]$. Su abundancia para una distribución aleatoria es

$$P_{44} = c_{12}o_{16}^2.$$

Los posibles isotopólogos de dióxido de carbono de masa 47 son:

Isotopólogo de dióxido de carbono	SMILES	Abundancia para una distribución aleatoria
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, que contiene carbono-13, oxígeno-16 y oxígeno-18	$[16\text{O}]=[13\text{C}]=[18\text{O}]$	$2c_{13}o_{16}o_{18} = 4.43423 \times 10^{-5}$
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, que contiene carbono-12, oxígeno-17 y oxígeno-18	$[17\text{O}]=[12\text{C}]=[18\text{O}]$	$2c_{12}o_{17}o_{18} = 1.49915 \times 10^{-6}$
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$, que contiene carbono-13 y dos átomos de oxígeno-17	$[17\text{O}]=[13\text{C}]=[17\text{O}]$	$c_{13}o_{17}^2 = 1.59614 \times 10^{-9}$

Estas moléculas son lineales. Para isótopos de oxígeno diferentes, el factor dos cuenta las dos asignaciones posibles a las posiciones del oxígeno.

Así, el isotopólogo de masa 47 más común es $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Conservando únicamente esta especie, tal como se indica,

$$R_{47}^* = \frac{2c_{13}o_{16}o_{18}}{c_{12}o_{16}^2} \\ = 2 \frac{0.011112}{0.988888} \frac{0.0020000}{0.997621} \\ = 4.505464112 \times 10^{-5}.$$

Por tanto, la muestra tiene

$$\Delta_{47} = \frac{4.50865 \times 10^{-5}}{4.505464112 \times 10^{-5}} - 1 = 7.07116413 \times 10^{-4}.$$

Despejando en la ec. 11,

$$T = \sqrt{\frac{36.2 \text{ K}^2}{\Delta_{47} - 2.920 \times 10^{-4}}}.$$

Por tanto,

$$T = \sqrt{\frac{36.2}{7.07116413 \times 10^{-4} - 2.920 \times 10^{-4}}} \text{ K} = 295.304 \text{ K}.$$

Así, la temperatura estimada del aire es

$$T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ\text{C}.$$

Si, en cambio, el número impreso fuera literalmente $\Delta_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$, entonces

$$\Delta_{47} < 2.920 \times 10^{-4},$$

mientras que la ec. 11 exige $\Delta_{47} > 2.920 \times 10^{-4}$ a cualquier temperatura positiva finita. Por tanto, esa interpretación no da **ninguna temperatura real**.

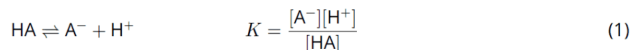
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: ¿Ley de Lambert–Beer?

En este problema, desprecie la absorción de la cubeta y del disolvente. Las temperaturas de todas las disoluciones y de todos los gases se mantienen constantes a 25 °C.

PARTE A

Se preparó una disolución acuosa **X** utilizando **HA** y **NaA**. Las concentraciones $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ y $[\text{H}^+]$ en la disolución **X** son $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, y están relacionadas mediante el siguiente equilibrio ácido-base:



La longitud del camino óptico es l en la Parte A. Desprecie el cambio de densidad al diluir. Suponga que no se produce ninguna reacción química distinta de la indicada en la ec. 1.

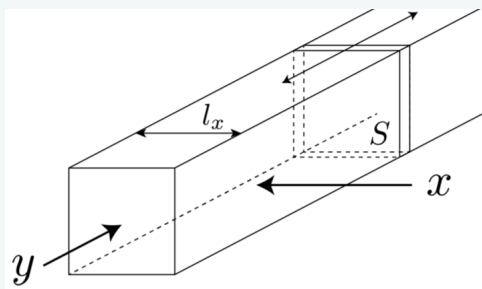
3.1 La absorbancia de **X** era A_1 a una longitud de onda de λ_1 . A continuación, se diluyó la disolución **X** hasta el doble de su volumen inicial utilizando ácido clorhídrico de $\text{pH} = 2.500$. Tras la dilución, la absorbancia seguía siendo A_1 a λ_1 . Determine la relación $\varepsilon_{\text{HA}}/\varepsilon_{\text{A}^-}$, donde ε_{HA} y ε_{A^-} representan los coeficientes de absorción de **HA** y de A^- , respectivamente, a λ_1 .

PARTE B

Consideremos el siguiente equilibrio en fase gaseosa:



Se introduce el gas puro **D** a una presión P en un recipiente con forma de paralelepípedo rectangular que tiene una pared móvil transparente de sección transversal S (véase la figura siguiente), y se establece el equilibrio manteniendo la presión total en P . La absorbancia del gas es $A = \varepsilon(n/V)l$, donde ε , n , V y l son el coeficiente de absorción, la cantidad de gas en moles, el volumen del gas y la longitud del camino óptico, respectivamente. Suponga que todos los componentes de la mezcla gaseosa se comportan como gases ideales.



Utilice las siguientes definiciones si es necesario.

	Estado inicial		Una vez alcanzado el equilibrio	
	D	M	D	M
Presión parcial	P	0	p_{D}	p_{M}
Cantidad en moles	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Volumen	V_0		V	

3.2 La absorbancia del gas a λ_{B1} , medida desde la dirección x ($l = l_x$), era A_{B1} tanto en el estado inicial como una vez alcanzado el equilibrio. Determine la relación $\varepsilon_{\text{D}}/\varepsilon_{\text{M}}$ a λ_{B1} , donde ε_{D} y ε_{M} representan los coeficientes de absorción de **D** y de **M**, respectivamente.

3.3 La absorbancia del gas a λ_{B2} , medida desde la dirección y , era A_{B2} tanto en el estado inicial ($l = l_{y0}$) como una vez alcanzado el equilibrio ($l = l_y$). Determine la relación $\varepsilon_{\text{D}}/\varepsilon_{\text{M}}$ a λ_{B2} .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** $\frac{\varepsilon_{\text{HA}}}{\varepsilon_{\text{A}^-}} = 8.99$ a λ_1 .
- **3.2:** $\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{M}}} = 1$ a λ_{B1} .
- **3.3:** $\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{M}}} = 2$ a λ_{B2} .

Solución

Las especies químicas designadas con letras no están especificadas, por lo que no se les pueden asignar nombres moleculares ni representaciones SMILES únicos. El ion hidrógeno H^+ es el protón, $[\text{H}^+]$.

Para una mezcla de especies absorbentes, las absorbancias individuales se suman:

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

3.1

El equilibrio ácido-base es



A partir de las concentraciones iniciales,

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

La temperatura permanece constante, por lo que esta constante de equilibrio también es válida después de mezclar.

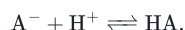
La concentración de iones hidrógeno del ácido clorhídrico añadido es

$$[\text{H}^+]_{\text{acid}} = 10^{-2.500} \text{ mol L}^{-1} = 3.16228 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

conservando cifras adicionales para el cálculo. Duplicar el volumen requiere añadir un volumen igual de este ácido. Por tanto, considerando únicamente la dilución, se obtienen las siguientes concentraciones para el balance:

$$\begin{aligned} \text{mix} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_{\text{mix}} &= \frac{1.00 \times 10^{-4} + 3.16228 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1.63114 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

El equilibrio se reajusta mediante protonación:



Sea u la concentración de A^- que se protona. Expresando todas las concentraciones y en mol L^{-1} ,

$$\begin{aligned} f &= 5.00 \times 10^{-3} - u, \\ [\text{HA}]_f &= 5.00 \times 10^{-4} + u, \\ [\text{H}^+]_f &= 1.63114 \times 10^{-3} - u. \end{aligned}$$

Al sustituir en la expresión del equilibrio se obtiene

$$\frac{(5.00 \times 10^{-3} - u)(1.63114 \times 10^{-3} - u)}{5.00 \times 10^{-4} + u} = 1.00 \times 10^{-3}.$$

Utilizando los valores de partida sin redondear, la raíz físicamente admisible es

$$u = 1.188237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Así, conservando cifras adicionales,

$$\begin{aligned} f &= 3.811763 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_f &= 1.688237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_f &= 4.429019 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

La igualdad de absorbancias para una misma longitud del camino óptico exige

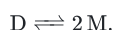
$$\varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_i + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_i = \varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_f + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_f.$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{\text{HA}}}{\varepsilon_{\text{A}^-}} &= \frac{[\text{A}^-]_i - [\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f - [\text{HA}]_i} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-2} - 3.811763 \times 10^{-3}}{1.688237 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}} \\ &= 8.99143 \dots \\ &= \boxed{8.99}. \end{aligned}$$

3.2

El equilibrio en fase gaseosa es



En la dirección x , la longitud del camino óptico l_x es fija. Inicialmente, la ecuación de los gases ideales da

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P}{RT},$$

por lo que la absorbancia inicial es

$$A_{\text{BI},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x.$$

En el equilibrio,

$$A_{\text{BI},f} = \left(\varepsilon_{\text{D}} \frac{p_{\text{D}}}{RT} + \varepsilon_{\text{M}} \frac{p_{\text{M}}}{RT} \right) l_x.$$

Al igualar las absorbancias y cancelar $l_x/(RT)$ se obtiene

$$\varepsilon_{\text{D}} P = \varepsilon_{\text{D}} p_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}}.$$

Como la presión total se mantiene en P ,

$$P = p_{\text{D}} + p_{\text{M}}.$$

Por tanto,

$$(\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{M}}) p_{\text{M}} = 0.$$

La disociación produce una cantidad no nula de M, por lo que

$$\boxed{\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{M}}} = 1}.$$

A presión y temperatura constantes, la concentración molar total permanece constante. Por tanto, unos coeficientes de absorción iguales hacen que la absorbancia a lo largo del camino óptico fijo no cambie.

3.3

En la dirección y , la longitud del camino óptico cambia al desplazarse la pared móvil. El área de la sección transversal S es fija, por lo que

$$V_0 = Sl_{y0}, \quad V = Sl_y.$$

Por tanto, la absorbancia inicial es

$$A_{B2,i} = \varepsilon_D \frac{n_0}{V_0} l_{y0} = \frac{\varepsilon_D n_0}{S}.$$

En el equilibrio,

$$\begin{aligned} A_{B2,f} &= \left(\varepsilon_D \frac{n_D}{V} + \varepsilon_M \frac{n_M}{V} \right) l_y \\ &= \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{S}. \end{aligned}$$

Así, la igualdad de absorbancias exige

$$\varepsilon_D n_0 = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M.$$

A partir de la estequiometría de $D \rightleftharpoons 2 M$,

$$n_0 = n_D + \frac{n_M}{2}.$$

Al sustituir este balance se obtiene

$$\varepsilon_D \left(n_D + \frac{n_M}{2} \right) = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M,$$

y, por tanto,

$$\left(\frac{\varepsilon_D}{2} - \varepsilon_M \right) n_M = 0.$$

Como $n_M > 0$,

$$\boxed{\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2}.$$

En esta dirección, $l_y/V = 1/S$, por lo que cada mol de D debe absorber tanto como los dos moles de M formados a partir de él.

La solución se comprobó con la solución oficial.

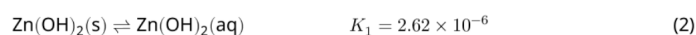
Problema 4: La química redox del zinc



El zinc se utiliza desde hace mucho tiempo en aleaciones para materiales de latón y acero. El zinc contenido en las aguas residuales industriales se separa por precipitación para eliminar la toxicidad del agua, y el precipitado obtenido se reduce para recuperarlo y reutilizarlo como zinc metálico.

PARTE A

El equilibrio de disolución del hidróxido de zinc $Zn(OH)_2(s)$ a 25 °C y las constantes de equilibrio correspondientes se indican en las ec. 1–4.



La solubilidad, S , del zinc (concentración de zinc en una disolución acuosa saturada) viene dada por la ec. 5.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

4.1 Cuando se establecen los equilibrios de las ec. 1–4, calcule el intervalo de pH en el que $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ es la mayor de las concentraciones $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ y $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$.

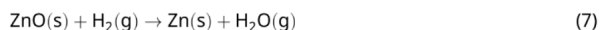
4.2 Se preparó una disolución acuosa saturada de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ con pH = 7.00 y se filtró. Se añadió NaOH al filtrado para aumentar su pH hasta 12.00. Calcule el porcentaje molar de zinc que precipita al aumentar el pH de 7.00 a 12.00. Desprecie los cambios de volumen y temperatura.

PARTE B

A continuación, el hidróxido de zinc recuperado se calienta para obtener óxido de zinc según la siguiente reacción:

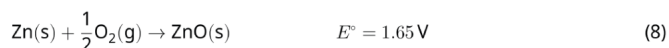


Después, el óxido de zinc se reduce a zinc metálico mediante su reacción con hidrógeno:



4.3 Para que la reacción (7) avance manteniendo la presión de hidrógeno en 1 bar, es necesario reducir la presión parcial del vapor de agua generado. Calcule el límite superior de la presión parcial del vapor de agua que permite que la reacción (7) avance a 300 °C. Las energías de Gibbs de formación del óxido de zinc y del vapor de agua a 300 °C y 1 bar para todas las especies gaseosas son $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

El zinc metálico se utiliza como material del electrodo negativo (ánodo) en las baterías de metal-aire. El electrodo está compuesto por Zn y ZnO. Utiliza la siguiente reacción redox para generar electricidad con una fuerza electromotriz (f.e.m.) a 25 °C y una presión de 1 bar, E° .



4.4 Una batería de zinc-aire se descargó a 20 mA durante 24 horas. Calcule la variación de masa del electrodo negativo (ánodo) de la batería.



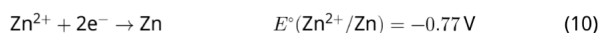
Monte Fuji

4.5 Considere la variación de la f.e.m. de una batería de zinc-aire en función de las condiciones ambientales. **Calcule** la f.e.m. en la cima del monte Fuji, donde la temperatura y la altitud son -38 °C (febrero) y 3776 m, respectivamente. La presión atmosférica se expresa como

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

a una altitud h [m] y una temperatura T [°C]. La fracción molar de oxígeno en la atmósfera es del 21%. La variación de energía de Gibbs de la reacción (8) es $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a -38 °C y 1 bar.

4.6 Calcule la variación de energía de Gibbs de la reacción (6) a 25 °C. Tenga en cuenta que los potenciales estándar de reducción, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ y $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, a 25 °C y 1 bar se indican en (10) y (11), respectivamente.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1:** $8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80$. La especie neutra disuelta es estrictamente la más abundante entre los límites; en cada límite, su concentración es igual a la de otra especie.
- 4.2:** Precipita el 99.48% del zinc.
- 4.3:** La presión límite del vapor de agua es $4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}$. Para que la reducción avance en el sentido directo, la presión debe ser inferior a este límite.
- 4.4:** $\Delta m = +0.143 \text{ g}$: el ánodo gana masa.
- 4.5:** $E = 1.68 \text{ V}$.

• 4.6: $\Delta_r G^\circ = +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Solución

Utilice $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ y $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. Los sólidos puros y el agua líquida tienen actividad unitaria; las actividades de los gases son p/p° , con $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Los nombres de las especies y los SMILES utilizados a continuación son: ion zinc(II) $[\text{Zn}^{2+}]$, ion hidróxido $[\text{OH}^-]$, ion hidrógeno $[\text{H}^+]$, agua O , hidrógeno $[\text{H}][\text{H}]$, oxígeno $\text{O}=\text{O}$ e hidróxido de sodio $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$. El hidróxido de zinc disuelto puede representarse mediante el SMILES con enlaces dativos $[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] < - [\text{OH}^-]$, y el tetrahidrozo zincato(II) mediante $[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] (< - [\text{OH}^-]) (< - [\text{OH}^-]) < - [\text{OH}^-]$. Estas representaciones omiten la coordinación del disolvente y no codifican la geometría de coordinación tetraédrica del tetrahidrozo zincato. Las fases sólidas tienen estructuras extendidas, en lugar de SMILES moleculares únicos.

4.1

Sea

$$x = \frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Los tres equilibrios de disolución dan

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c^\circ} = K_1, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{c^\circ} = K_2 x^2,$$

donde

$$K_{\text{sp}} = 1.74 \times 10^{-17}, \quad K_1 = 2.62 \times 10^{-6}, \quad K_2 = 6.47 \times 10^{-2}.$$

Para que la especie neutra disuelta tenga la mayor concentración, deben cumplirse ambas condiciones:

$$K_1 \geq \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad K_1 \geq K_2 x^2.$$

Por lo tanto,

$$\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{K_1}} \leq x \leq \sqrt{\frac{K_1}{K_2}},$$

o bien

$$2.577 \times 10^{-6} \leq x \leq 6.364 \times 10^{-3}.$$

Puesto que $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$\text{pH} = 14.00 + \log_{10} x.$$

Así,

$$8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80.$$

En el límite inferior, $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}^{2+}]$; en el límite superior, $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$. El predominio estricto se cumple en el interior del intervalo.

4.2

La concentración total de zinc disuelto en condiciones de saturación es

$$S = c^\circ \left(\frac{K_{\text{sp}}}{x^2} + K_1 + K_2 x^2 \right).$$

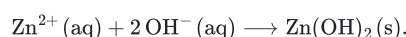
A pH 7.00, $x = 10^{-7}$, por lo que

$$\begin{aligned} S_7 &= \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-14}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-14}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ &= 1.74262 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

A pH 12.00, $x = 10^{-2}$, lo que da

$$\begin{aligned} S_{12} &= \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-4}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-4}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ &= 9.09000 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

La precipitación tiene lugar principalmente mediante



Como el volumen no cambia, la fracción precipitada es la disminución de la concentración disuelta dividida por su valor inicial:

$$\begin{aligned} \% \text{ precipitado} &= 100 \left(1 - \frac{S_{12}}{S_7} \right) \\ &= 100 \left(1 - \frac{9.09000 \times 10^{-6}}{1.74262 \times 10^{-3}} \right) \\ &= 99.48\%. \end{aligned}$$

Este cálculo incluye el zinc que permanece disuelto como tetrahidrozo zincato al pH final.

4.3

Para



la variación estándar de energía de Gibbs a 300 °C es

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O (g)}) - \Delta_f G^\circ(\text{ZnO (s)}) \\ &= (-220) - (-290) \\ &= +70.0 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Las sustancias elementales tienen energías estándar de Gibbs de formación iguales a cero. El cociente de reacción es

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

A la presión límite, $\Delta_r G = 0$:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

Utilizando $T = 573.15 \text{ K}$ y $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$,

$$\begin{aligned}p_{\text{H}_2\text{O,lim}} &= (1 \text{ bar}) \exp\left(-\frac{70000}{8.314(573.15)}\right) \\ &= 4.17 \times 10^{-7} \text{ bar}.\end{aligned}$$

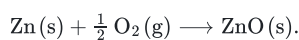
Por tanto, para que la reducción avance en el sentido directo se requiere

$$p_{\text{H}_2\text{O}} < 4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}.$$

La igualdad corresponde al equilibrio.

4.4

La reacción global de descarga es



El estado de oxidación del zinc cambia de 0 a +2, de modo que cada mol de zinc convertido transfiere dos moles de electrones.

La carga que circula es

$$Q = It = (0.020 \text{ A})(24 \times 3600 \text{ s}) = 1728 \text{ C}.$$

Así,

$$n_{\text{Zn,converted}} = \frac{Q}{2F} = \frac{1728}{2(96485)} = 8.955 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

El electrodo contiene tanto zinc como óxido de zinc. El zinc permanece en el electrodo, mientras que se incorpora un átomo de oxígeno por cada átomo de zinc oxidado. Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\Delta m &= n_{\text{Zn,converted}} [M(\text{ZnO}) - M(\text{Zn})] \\ &= n_{\text{Zn,converted}} M(\text{O}) \\ &= (8.955 \times 10^{-3})(16.00) \\ &= +0.143 \text{ g}.\end{aligned}$$

El ánodo gana masa.

4.5

Primero se calcula la presión atmosférica:

$$\begin{aligned}P &= 1.013 \left(1 - \frac{0.0065(3776)}{-38 + 0.0065(3776) + 273.15}\right)^{5.257} \text{ bar} \\ &= 0.6011 \text{ bar}.\end{aligned}$$

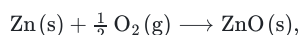
La presión parcial de oxígeno es, por tanto,

$$p_{\text{O}_2} = 0.21P = 0.1262 \text{ bar}.$$

A -38°C , $T = 235.15 \text{ K}$. Se obtiene la f.e.m. estándar a esta temperatura a partir de la energía de Gibbs proporcionada:

$$E^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} = \frac{326000}{2(96485)} = 1.6894 \text{ V}.$$

Para



el cociente de reacción es

$$Q = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{-1/2}.$$

La ecuación de Nernst da, en consecuencia,

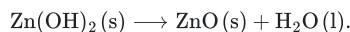
$$\begin{aligned}E &= E^\circ(T) - \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= E^\circ(T) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right) \\ &= 1.6894 + \frac{8.314(235.15)}{4(96485)} \ln(0.1262) \\ &= 1.6789 \text{ V}.\end{aligned}$$

Así,

$$E = 1.68 \text{ V}.$$

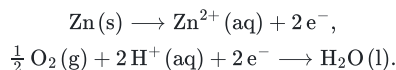
4.6

La reacción buscada es



Se construye un ciclo de Hess a 25 °C.

Primero, se combina la oxidación del zinc con la reducción del oxígeno:



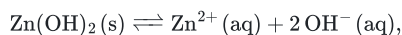
Su suma es



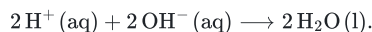
El potencial de la celda y la energía de Gibbs correspondiente son

$$\begin{aligned}E_A^\circ &= 1.23 - (-0.77) = 2.00 \text{ V}, \\ \Delta G_A^\circ &= -2FE_A^\circ = -385.94 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

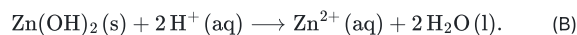
A continuación, se combina la disolución,



con la neutralización,



La reacción resultante es



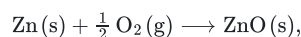
Su constante de equilibrio es

$$K_B = \frac{K_{\text{sp}}}{K_w^2} = \frac{1.74 \times 10^{-17}}{(1.00 \times 10^{-14})^2} = 1.74 \times 10^{11}.$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\Delta G_B^\circ &= -RT \ln K_B \\ &= -8.314(298.15) \ln(1.74 \times 10^{11}) \\ &= -64.16 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

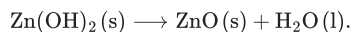
Finalmente, la reacción (8) es



con

$$\Delta G_8^\circ = -2F(1.65) = -318.40 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Al sumar la reacción (B), la reacción inversa de (A) y la reacción (8), se cancelan los iones, el oxígeno y el zinc metálico, y queda exactamente



Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta G_6^\circ &= \Delta G_B^\circ - \Delta G_A^\circ + \Delta G_8^\circ \\ &= -64.16 - (-385.94) - 318.40 \\ &= \boxed{+3.38 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

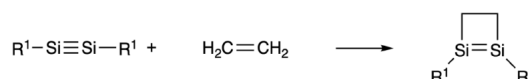
Problema 5: El misterioso silicio



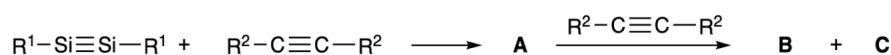
Aunque el silicio también es un elemento del grupo 14, como el carbono, sus propiedades difieren significativamente.

PARTE A

A diferencia del enlace triple carbono-carbono, el enlace triple silicio-silicio en un compuesto de fórmula $R^1-Si\equiv Si-R^1$ (R : sustituyente orgánico) es extremadamente reactivo. Por ejemplo, reacciona con etileno para formar un producto cíclico que contiene un anillo de cuatro miembros.



Cuando se trata $R^1-Si\equiv Si-R^1$ con un alquino ($R^2-C\equiv C-R^2$), se forma el compuesto **A**, con un anillo de cuatro miembros, como intermedio inicial. La reacción posterior de otra molécula de $R^2-C\equiv C-R^2$ con **A** da lugar a los isómeros **B** y **C**, ambos con estructuras cíclicas conjugadas similares a la del benceno, los llamados «disilabencenos», que contienen un anillo de seis miembros y pueden formularse como $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



El análisis por RMN de ^{13}C de los correspondientes esqueletos anulares de seis miembros Si_2C_4 muestra dos señales para **B** y una señal para **C**.

5.1 Dibuje las fórmulas estructurales de **A**, **B** y **C** utilizando R^1 , R^2 , Si y C, con una de las posibles estructuras de resonancia.

5.2 Calcule la energía de estabilización aromática (ASE) del benceno y de **C** (en el caso de $R^1 = R^2 = H$) como valores positivos, considerando la variación de entalpía de algunas reacciones de hidrogenación de sistemas insaturados que se muestran a continuación (Fig. 1).

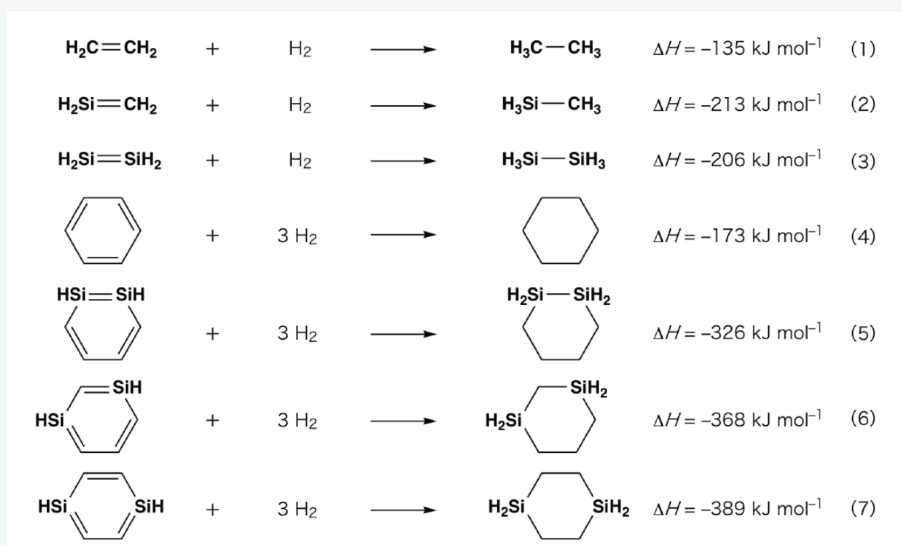


Fig. 1

Cuando se calienta una disolución de **C** en xileno, se produce una isomerización que da lugar a una mezcla en equilibrio de los compuestos **D** y **E**. La relación molar es **D** : **E** = 1 : 40.0 a 50.0 °C y **D** : **E** = 1 : 20.0 a 120.0 °C.

5.3 Calcule ΔH para la transformación de **D** en **E**. Suponga que ΔH no depende de la temperatura.

La isomerización de **C** a **D** y a **E** transcurre mediante transformaciones de enlaces π en enlaces σ sin romper ningún enlace σ . Un análisis por RMN de ^{13}C reveló una señal para el esqueleto Si_2C_4 de **D** y dos señales para el de **E**. El esqueleto de **D** no contiene ningún anillo de tres miembros, mientras que **E** tiene dos anillos de tres miembros que comparten una arista.

5.4 Dibuje las fórmulas estructurales de **D** y **E** utilizando R^1 , R^2 , Si y C

PARTE B

El silicio puede formar compuestos con un número de coordinación elevado (> cuatro sustituyentes) con elementos electronegativos como el flúor. Al igual que los fluoruros metálicos, que se utilizan a menudo como reactivos de fluoración, los fluoruros de silicio con un número de coordinación elevado también actúan como reactivos de fluoración.

La reacción de fluoración de CCl_4 utilizando Na_2SiF_6 se llevó a cabo del siguiente modo.

Estandarización de la disolución de Na_2SiF_6 :

- Preparación

Disolución acuosa **F**: 0.855 g de Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

Disolución acuosa **G**: 6.86 g de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

- Procedimiento

Valoración por precipitación de una disolución **F** (50.0 mL) mediante la adición gota a gota de la disolución **G** en presencia de naranja de xilenol, que se coordina al Ce^{3+} , como indicador. Tras añadir 18.8 mL de la disolución **G**, el color de la disolución cambia de amarillo a magenta. El precipitado generado es un compuesto binario que contiene Ce^{3+} , y el único compuesto de silicio resultante es $\text{Si}(\text{OH})_4$.

5.5 Escriba la ecuación ajustada de la reacción de Na_2SiF_6 con $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

- Reacción de CCl_4 con Na_2SiF_6 :

(Las pérdidas de sustancias, *por ejemplo*, por evaporación, son despreciables durante las siguientes operaciones.)

Se añadió Na_2SiF_6 ($x \text{ [g]}$) a CCl_4 (500.0 g) y se calentó a 300°C en un recipiente de reacción cerrado resistente a la presión. El Na_2SiF_6 sin reaccionar y el NaCl generado se separaron por filtración. El filtrado se diluyó hasta un volumen total de 1.00 L con CCl_4 (disolución **H**). Los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{19}F de la disolución **H** mostraron SiF_4 como único compuesto de silicio. En el espectro de RMN de ^{19}F , además de SiF_4 , se observaron señales correspondientes a CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl y CF_4 (véase la Tabla 1). Las relaciones de integración en el espectro de RMN de ^{19}F son proporcionales al número de núcleos de flúor.

Tabla 1

Datos de RMN de ^{19}F	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Relación de integración	45.0	65.0	18.0	2.0

El SiF_4 se hidroliza para formar H_2SiF_6 según la siguiente ec. 8:



Se añadió la disolución **H** (10 mL) a una cantidad de agua en exceso, lo que dio lugar a la hidrólisis completa del SiF_4 . Tras la separación, el H_2SiF_6 generado por la hidrólisis en la disolución acuosa se neutralizó y se convirtió por completo en Na_2SiF_6 (disolución acuosa **J**).

El precipitado de Na_2SiF_6 sin reaccionar y NaCl , que se había separado por filtración en la etapa inicial (subrayada), se disolvió por completo en agua para obtener una disolución acuosa (disolución **K**; 10.0 L).

A continuación, se realizaron valoraciones por precipitación adicionales utilizando la disolución **G**, y los puntos finales de las valoraciones con **G** fueron los siguientes:

- Para la disolución **J** (cantidad total): 61.6 mL.
- Para 100 mL de la disolución **K**: 44.4 mL.

Cabe señalar que la presencia simultánea de NaCl o SiO_2 no afecta a la valoración por precipitación.

5.6 Calcule la masa de NaCl producida en el recipiente de reacción (información subrayada) y calcule la masa ($x \text{ [g]}$) de Na_2SiF_6 utilizada como material de partida.

5.7 El 77.8% del CCl_4 utilizado como material de partida quedó sin reaccionar. **Calcule** la masa de CF_3Cl generada.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En los SMILES genéricos que aparecen a continuación, cada $[*:1]$ representa un sustituyente R^1 y cada $[*:2]$ un sustituyente R^2 . Los nombres identifican los esqueletos principales. Las marcas estereoquímicas de **D** y **E** especifican sus disposiciones relativas en forma de jaula; no especifican la estereoquímica dentro de los grupos R.

- **5.1**
- **A: 1,2-disilaciclobuta-1,3-dieno** sustituido, $[*:1][\text{Si}]1=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$.
- **B: 1,2-disilabenceno** sustituido, $[*:1][\text{Si}]1=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}([*:2])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$.
- **C: 1,4-disilabenceno** sustituido, $[*:1][\text{Si}]1=\text{C}([*:2])\text{C}([*:2])=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$.

- **5.2** Benceno, c1ccccc1 : $\text{ASE} = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **C**, con $R^1 = R^2 = \text{H}$: $\text{ASE} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 5.3 $\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

• 5.4

• **D:** **1,4-disilabicciclo[2.2.0]hexa-2,5-dieno** sustituido, la estructura del disilabenceno de Dewar, $[*:1][Si@]12C([*:2])=C([*:2])[Si@@]1([*:1])C([*:2])=C2[*:2]$.

• **E:** **2,5-disilabenzvaleno** sustituido, $[*:1][Si@@]12[C@@]3([*:2])[C@]1([*:2])[Si@@]3([*:1])C([*:2])=C2[*:2]$.

• 5.5



• 5.6 Cloruro de sodio, $[Na+] \cdot [Cl-]$: 65.2 g .

Hexafluorosilicato de sodio de partida, $[Na+] \cdot [Na+] \cdot F[Si-2](F)(F)(F)(F)F$: $x = 155 \text{ g}$.

• 5.7 Clorotrifluorometano, $FC(F)(F)Cl$: 5.38 g .

Solución

5.1 — Estructuras de A, B y C

La reacción con etileno muestra que la cicloadición consume uno de los dos enlaces π del enlace triple silicio-silicio. Con un alquino, se consume un enlace π de cada enlace triple, lo que deja un anillo de cuatro miembros con enlaces $Si=Si$ y $C=C$ opuestos.

Por tanto, para dibujar **A**, coloque dos átomos de silicio adyacentes a lo largo de una arista de un cuadrado y dos átomos de carbono a lo largo de la arista opuesta. Dibuje estas dos aristas como enlaces dobles y las otras dos como enlaces simples. Cada silicio lleva R^1 y cada carbono lleva R^2 .

Para los productos conjugados de seis miembros, las posibles posiciones relativas de los átomos de silicio dan lugar a los siguientes entornos de carbono:

Posiciones del silicio	Posiciones de carbono equivalentes	Número de señales de ^{13}C
1,2	$3 \equiv 6$; $4 \equiv 5$	2
1,3	2 ; 5 ; $4 \equiv 6$	3
1,4	$2 \equiv 3 \equiv 5 \equiv 6$	1

Por tanto, las dos señales observadas identifican **B** como el **1,2-disilabenceno**, mientras que una señal identifica **C** como el **1,4-disilabenceno**.

Los dibujos precisos correspondientes a los SMILES de las respuestas son:

- **B:** un anillo de seis miembros numerado consecutivamente, con silicio en las posiciones 1 y 2 y carbono en las posiciones 3–6. Dibuje enlaces dobles $1 = 2$, $3 = 4$ y $5 = 6$.
- **C:** un anillo de seis miembros con silicio en las posiciones 1 y 4. Dibuje enlaces dobles $1 = 2$, $3 = 4$ y $5 = 6$.

Una R^1 a cada silicio y R^2 a cada carbono. Estas son formas contribuyentes individuales de Kekulé; la equivalencia en RMN se refiere a las moléculas conjugadas.

5.2 — Energías de estabilización aromática

Las referencias de enlaces dobles aislados son el eteno, $C=C$, para $C=C$, y el sileno, $C=[SiH_2]$, para $Si=C$.

La energía de estabilización positiva es la diferencia entre la entalpía de hidrogenación real y la suma esperada para los enlaces dobles aislados:

$$ASE = \Delta H_{hyd,actual} - \sum \Delta H_{hyd,isolated}.$$

Para el **benceno**, la referencia de enlaces aislados contiene tres enlaces $C=C$:

$$\Delta H_{hyd,reference} = 3(-135) = -405 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Utilizando la reacción (4),

$$ASE_{benzene} = -173 - (-405) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para **C** con sustituyentes de hidrógeno, la molécula es el **1,4-disilabenceno**, $[SiH]1=CC=[SiH]C=C1$. Una estructura de Kekulé contiene dos enlaces $Si=C$ y un enlace $C=C$:

$$\Delta H_{hyd,reference} = 2(-213) + (-135) = -561 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Las posiciones opuestas de los átomos de silicio permiten identificar su hidrogenación como la reacción (7), con $\Delta H = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por tanto,

$$ASE_C = -389 - (-561) = 172 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5.3 — Variación de entalpía de D a E

Para el equilibrio $D \rightleftharpoons E$,

$$K = \frac{[E]}{[D]}.$$

Así,

$$K_1 = 40.0, \quad T_1 = 323.15 \text{ K}, \quad K_2 = 20.0, \quad T_2 = 393.15 \text{ K}.$$

La ecuación integrada de van 't Hoff es

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

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

$$\Delta H = -\frac{8.314 \ln(20.0/40.0)}{1/393.15 - 1/323.15} = -1.046 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El signo exotérmico concuerda con la mayor proporción de **E** a la temperatura más baja.

5.4 — Estructuras de D y E

Mantenga la numeración de **C**:



Cada arista de este anillo original de seis miembros debe conservarse como un enlace σ . Los átomos de silicio conservan sus sustituyentes R^1 y los átomos de carbono, sus sustituyentes R^2 .

Para **D**, añada un enlace simple entre los átomos de silicio 1 y 4. Los enlaces dobles restantes son $2 = 3$ y $5 = 6$.

Esto da lugar a dos anillos de cuatro miembros:



que comparten la arista Si—Si. No hay anillos de tres miembros. La simetría hace equivalentes los cuatro átomos de carbono, lo que da la única señal de carbono requerida.

Así, **D** tiene la estructura del **disilabenceno de Dewar**. Dibuje los dos anillos de cuatro miembros plegados alrededor del enlace silicio-silicio que comparten; el armazón molecular no es plano.

Para **E**, añada enlaces simples $1 - 3$ y $2 - 4$, y conserve únicamente el enlace doble $5 = 6$.

Los anillos de tres miembros resultantes son



que comparten la arista carbono-carbono $2 - 3$. Los entornos de carbono son:

- los dos carbonos saturados equivalentes, 2 y 3;
- los dos carbonos alquénicos equivalentes, 5 y 6.

Esto da las dos señales de carbono requeridas. Por tanto, **E** es el **2,5-disilabenzvaleno**. Dibuje los dos triángulos SiC_2 que comparten su arista carbono-carbono, con los dos vértices de silicio conectados también a través del recorrido $1 - 6 = 5 - 4$, que contiene $\text{C}=\text{C}$. Se trata de una estructura de jaula plegada.

Ambas construcciones conservan los seis enlaces σ del anillo original y satisfacen la valencia de cada átomo del esqueleto.

5.5 — Reacción de precipitación

La cantidad de hexafluorosilicato de sodio en la porción valorada de **F** es

$$n_F = \frac{0.855 \text{ g}}{188.053 \text{ g mol}^{-1}} \frac{50.0}{200} = 1.13665 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La cantidad de cerio(III) añadida hasta el punto final es

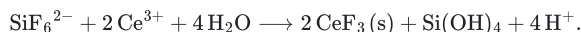
$$n_{\text{Ce}} = 2 \frac{6.86 \text{ g}}{568.424 \text{ g mol}^{-1}} \frac{18.8}{200} = 2.26887 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$\frac{n_{\text{Ce}}}{n_F} = 1.996 \approx 2.$$

Por tanto, reaccionan dos iones cerio(III) por cada ion hexafluorosilicato. El precipitado binario es **fluoruro de cerio(III)**, CeF_3 , que contiene los seis átomos de flúor en forma de dos unidades fórmula del precipitado.

La ecuación iónica neta es



Al reincorporar los iones sodio y sulfato se obtiene



Las especies utilizadas aquí tienen los siguientes nombres y SMILES:

Nombre	SMILES
Sulfato de cerio(III)	[Ce+3].[Ce+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Fluoruro de cerio(III)	[Ce+3].[F-].[F-].[F-]
Ácido ortosilícico	O[Si](O)(O)O
Sulfato de sodio	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ácido sulfúrico	OS(=O)(=O)O
Agua	O
Ion hexafluorosilicato(2-)	F[Si-2](F)(F)(F)(F)F
Ion cerio(III)	[Ce+3]

Nombre	SMILES
Ion hidrógeno, o protón	[H+]

Los SMILES de las sales con componentes desconectados expresan la composición y las cargas, en lugar de las estructuras cristalinas. El ion hexafluorosilicato tiene coordinación octaédrica, que estos SMILES no codifican explícitamente.

5.6 — Cloruro de sodio producido y hexafluorosilicato de sodio de partida

A partir de la preparación indicada, la concentración de unidades fórmula de **G** es

$$c_G = \frac{6.86/568.424}{0.200} = 0.0603423 \text{ mol L}^{-1}.$$

La ecuación ajustada de la valoración establece una relación molar 1:1 entre $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ y Na_2SiF_6 .

Las especies de la hidrólisis son el **tetrafluoruro de silicio**, $\text{F}[\text{Si}](\text{F})(\text{F})\text{F}$, y el **ácido hexafluorosilícico**, representado formalmente en forma iónica por $[\text{H}+] \cdot [\text{H}+] \cdot \text{F}[\text{Si}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$. El dióxido de silicio es un sólido de red extendida y no tiene un SMILES molecular discreto.

Para la totalidad de la disolución **J**,

$$n_J(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0616 \text{ L}) = 3.71708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

A partir de la ecuación de hidrólisis dada,



la alícuota de 10 mL de **H** contenía originalmente

$$n_{10 \text{ mL}}(\text{SiF}_4) = \frac{3}{2} n_J = 5.57563 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto, la disolución completa de 1.00 L contenía

$$n_{\text{total}}(\text{SiF}_4) = 5.57563 \times 10^{-3} \frac{1000}{10} = 0.557563 \text{ mol}.$$

Cada unidad fórmula consumida de Na_2SiF_6 aporta un átomo de silicio al SiF_4 . Así,

$$n_{\text{reacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.557563 \text{ mol}.$$

Sus dos átomos de sodio aparecen en el cloruro de sodio separado por filtración:

$$n(\text{NaCl}) = 2(0.557563) = 1.11513 \text{ mol}.$$

Utilizando $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{NaCl}) = 1.11513(58.44) = 65.2 \text{ g}.$$

La alícuota de 100 mL de **K** contiene

$$n_{100 \text{ mL}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0444 \text{ L}) = 2.67920 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Puesto que **K** tiene un volumen total de 10.0 L,

$$n_{\text{unreacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 2.67920 \times 10^{-3} \frac{10.0}{0.100} = 0.267920 \text{ mol}.$$

La cantidad inicial era la suma del material que había reaccionado y el que no había reaccionado:

$$n_{\text{initial}} = 0.557563 + 0.267920 = 0.825482 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$x = 0.825482(188.053) = 155.234 \text{ g} \approx 155 \text{ g}.$$

5.7 — Masa de clorotrifluorometano

El reactivo de partida es el **tetraclorometano**, $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Al dividir cada integral de RMN entre el número de átomos de flúor por molécula se obtienen las relaciones molares de las moléculas:

Producto	Nombre y SMILES	Cantidad relativa
CFCl_3	Triclorofluorometano, $\text{FC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$	$45.0/1 = 45.0$
CF_2Cl_2	Diclorodifluorometano, $\text{FC}(\text{F})(\text{Cl})\text{Cl}$	$65.0/2 = 32.5$
CF_3Cl	Clorotrifluorometano, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$	$18.0/3 = 6.0$
CF_4	Tetrafluorometano, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{F}$	$2.0/4 = 0.5$

Así, la fracción molar de clorotrifluorometano entre los productos fluorados de carbono es

$$y(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{6.0}{45.0 + 32.5 + 6.0 + 0.5} = \frac{1}{14}.$$

La masa de tetraclorometano de partida que reaccionó fue

$$m_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = 500.0(1 - 0.778) = 111.0 \text{ g}.$$

Utilizando $M(\text{CCl}_4) = 153.81 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = \frac{111.0}{153.81} = 0.721670 \text{ mol}.$$

Cada producto fluorado de carbono contiene un átomo de carbono, por lo que su cantidad total es igual a la cantidad de tetraclorometano consumida:

$$n(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{0.721670}{14} = 0.0515478 \text{ mol}.$$

Con $M(\text{CF}_3\text{Cl}) = 104.46 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{CF}_3\text{Cl}) = 0.0515478(104.46) = 5.38 \text{ g}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: La química del estado sólido de los metales de transición



Volcán en la isla de Sakurajima

PARTE A

Japón es uno de los países con mayor número de volcanes del mundo. Cuando los minerales silicatados cristalizan a partir del magma, una parte de los iones de metales de transición (M^{n+}) del magma se incorpora a los minerales silicatados. Los M^{n+} estudiados en este problema están coordinados por iones óxido (O^{2-}) y adoptan una geometría tetraédrica tetracoordinada (T_d) en el magma y una geometría octaédrica hexacoordinada (O_h) en los minerales silicatados, ambas con una configuración electrónica de alto espín. El coeficiente de distribución de M^{n+} entre los minerales silicatados y el magma, D , puede expresarse como:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

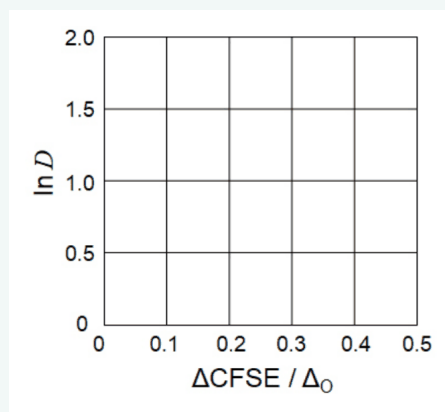
donde $[M]_s$ y $[M]_l$ son las concentraciones de M^{n+} en los minerales silicatados y en el magma, respectivamente. La tabla siguiente muestra, como ejemplos, los valores de D de Cr^{2+} y Mn^{2+} .

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Sean Δ_O y CFSE^O la separación energética de los orbitales d de M^{n+} y la energía de estabilización del campo cristalino en un campo O_h , respectivamente. Sean Δ_T y CFSE^T las magnitudes correspondientes en un campo T_d .

6.1 Calcule $|\text{CFSE}^O - \text{CFSE}^T| = \Delta\text{CFSE}$ en función de Δ_O para Cr^{2+} , Mn^{2+} y Co^{2+} ; suponga que $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

6.2 Se observa una relación lineal al representar $\ln D$ frente a $\Delta\text{CFSE}/\Delta_O$ en el sistema de coordenadas cartesianas que se muestra a continuación. Estime D para Co^{2+} .



Los óxidos metálicos MO (M: Ca, Ti, V, Mn o Co) cristalizan en una estructura de tipo sal gema, en la que el M^{n+} adopta una geometría O_h con una configuración electrónica de alto espín. La entalpía reticular de estos óxidos está determinada principalmente por las interacciones de Coulomb, que dependen del radio y la carga de los iones, y por ciertas contribuciones de la CFSE de M^{n+} en el campo O_h .

6.3 Elija el conjunto adecuado de entalpías reticulares [kJ mol^{-1}] entre las opciones (a) a (f).

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

PARTE B

Un óxido mixto **A**, que contiene La^{3+} y Cu^{2+} , cristaliza en la celda unidad tetragonal que se muestra en la Fig. 1. En el octaedro $[\text{CuO}_6]$, la longitud Cu–O a lo largo del eje z (l_z) es mayor que la correspondiente al eje x (l_x), y $[\text{CuO}_6]$ presenta una distorsión respecto a la geometría O_h regular. Esta distorsión elimina la degeneración de los orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}).

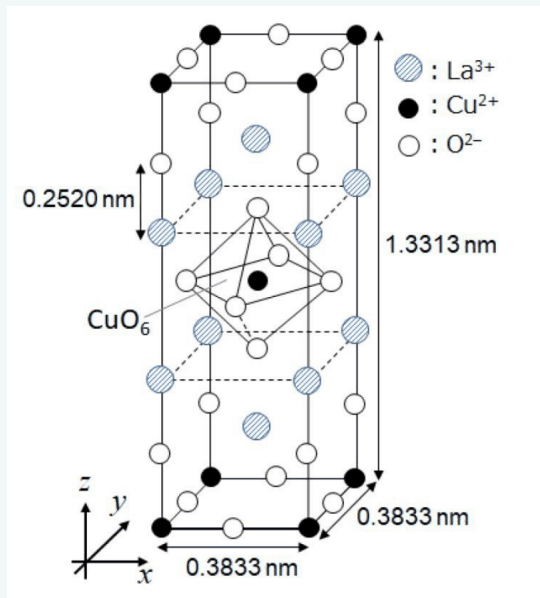


Fig. 1

A puede sintetizarse por descomposición térmica (pirólisis) del complejo **B**, que se forma al mezclar cloruros metálicos en una disolución acuosa diluida de amoníaco que contiene ácido escúrico $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, es decir, un diácido. Durante la pirólisis de **B** en aire seco se observa una pérdida de masa del 29.1% hasta 200°C debida a la pérdida de agua de cristalización, seguida de otra pérdida de masa hasta 700°C debida a la liberación de CO_2 . La pérdida total de masa durante la formación de **A** a partir de **B** es del 63.6%. Tenga en cuenta que en la reacción de pirólisis solo se liberan agua y CO_2 .

6.4 Escriba las fórmulas químicas de **A** y **B**.

6.5 Calcule l_x y l_z utilizando la Fig. 1.

6.6 Para el Cu^{2+} del octaedro distorsionado $[\text{CuO}_6]$ de **A** en la Fig. 1, escriba los nombres de los orbitales e_g desdoblados ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) en (i) y (ii), y dibuje la configuración electrónica en el recuadro de líneas discontinuas de su hoja de respuestas.

A es un aislante. Cuando se sustituye un La^{3+} por un Sr^{2+} , se genera en la red cristalina un hueco que puede conducir la electricidad. Como resultado, **A** dopado con Sr^{2+} presenta superconductividad por debajo de 38 K. Al llevar a cabo una reacción de sustitución en **A**, se generaron 2.05×10^{27} huecos m^{-3} .

6.7 Calcule el porcentaje de La^{3+} sustituido por Sr^{2+} a partir de la relación molar en la reacción de sustitución. Tenga en cuenta que las valencias de los iones constituyentes y la estructura cristalina no se alteran por la reacción de sustitución

PARTE C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ está compuesto por cuatro CH_3CO_2^- coordinados a dos Cu^{2+} (Fig. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ presenta una elevada simetría estructural, con dos ejes que pasan por los átomos de carbono de los cuatro CH_3CO_2^- y un eje que pasa por los dos Cu^{2+} , todos ellos perpendiculares entre sí. Cuando se utiliza un ligando dicarboxilato en lugar de CH_3CO_2^- , se forma un «complejo jaula». El complejo jaula $\text{Cu}_4(\text{L}_1)_4$ está compuesto por el dicarboxilato plano **L1** (Fig. 2B) y Cu^{2+} (Fig. 2C). El ángulo θ entre las direcciones de coordinación de los dos carboxilatos, indicadas por las flechas en la Fig. 2B, determina la estructura del complejo jaula. Para **L1**, θ es 0° . Tenga en cuenta que en la Fig. 2 no se muestran los átomos de hidrógeno.

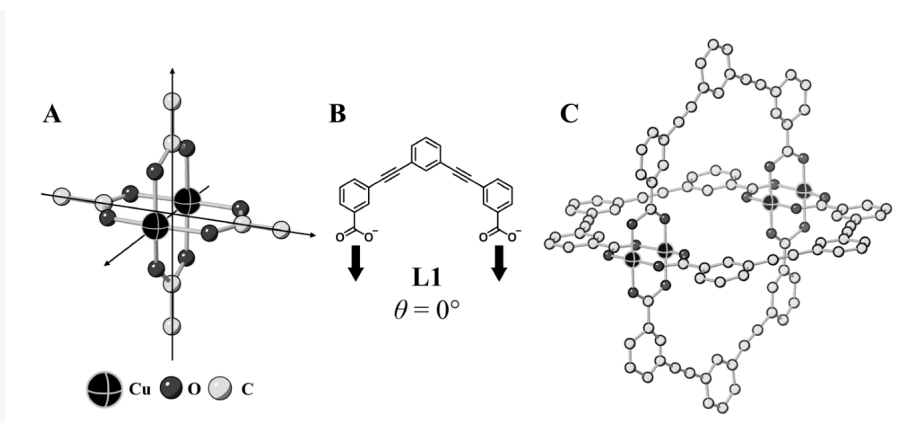
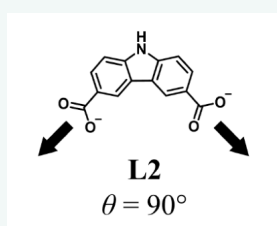


Fig. 2

6.8 El ángulo θ del dicarboxilato plano **L2** que se muestra a continuación está fijado en 90° . Si la composición del complejo jaula formado a partir de **L2** y Cu^{2+} es $\text{Cu}_n(\text{L}_2)_m$, indique la combinación de los menores valores enteros de n y m . Suponga que únicamente los grupos CO_2^- de **L2** forman enlaces de coordinación con los iones Cu^{2+} .



Un complejo de zinc, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, contiene cuatro Zn^{2+} tetraédricos, seis CH_3CO_2^- y un O^{2-} (Fig. 3A). En $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, el O^{2-} está situado en el origen, y los tres ejes que pasan por los átomos de carbono de CH_3CO_2^- son perpendiculares entre sí. Cuando se utiliza *p*-bencenodicarboxilato (Fig. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) en lugar de CH_3CO_2^- , los clústeres de Zn^{2+} se enlazan entre sí para formar un sólido cristalino (**X**) denominado «polímero de coordinación poroso» (Fig. 3C). La composición de **X** es $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3]_n$, y posee una estructura cristalina cúbica con poros de tamaño nanométrico. En la Fig. 3D se representa un poro mediante una esfera, y cada clúster tetraédrico de Zn^{2+} se representa mediante un poliedro gris oscuro en las Fig. 3C y 3D. Tenga en cuenta que en la Fig. 3 no se muestran los átomos de hidrógeno.

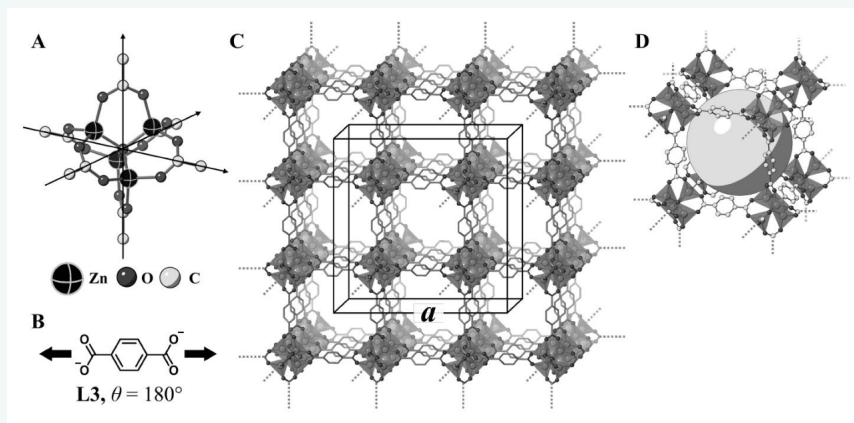


Fig. 3

6.9 **X** tiene una celda unidad cúbica cuya arista mide a (Fig. 3C) y una densidad de 0.592 g cm^{-3} . Calcule a en [cm].

6.10 **X** contiene un número considerable de poros, y 1 g de **X** puede alojar en ellos $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ de gas CO_2 a 1 bar y 25°C . Calcule el número medio de moléculas de CO_2 por poro.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1:** Cr^{2+} : $\frac{19}{45}\Delta_O$; Mn^{2+} : 0; Co^{2+} : $\frac{4}{15}\Delta_O$.
- **6.2:** $D(\text{Co}^{2+}) \approx [3.6]$.
- **6.3:** **Opción (a):** 3460, 3878, 3913, 3810, 3916 kJ mol^{-1} , respectivamente.
- **6.4:** **A** = La_2CuO_4 ; **B** = $\text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
- **6.5:** $l_x = 0.1917 \text{ nm}$, $l_z = 0.2068 \text{ nm}$.

- **6.6:** Nivel e_g superior: $d_{x^2-y^2}$, un electrón; nivel e_g inferior: d_{z^2} , dos electrones. Los tres orbitales derivados de t_{2g} están todos doblemente ocupados.
- **6.7:** Se sustituye el $\boxed{10.0\%}$ de las posiciones originales de La; aproximadamente $\text{La}_1 \cdot 80 \text{Sr}_0 \cdot 20 \text{CuO}_4$.
- **6.8:** $\boxed{n = m = 12}$, lo que da $\text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}$.
- **6.9:** $\boxed{a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}}$.
- **6.10:** $\boxed{9.3 \text{ moléculas de CO}_2 \text{ por poro}}$, en promedio.

Solución

Para los sólidos extendidos y los ensamblajes de coordinación, los SMILES que se indican a continuación identifican sus iones y ligandos constituyentes. Sus disposiciones espaciales y conexiones se describen por separado; los SMILES de los componentes no codifican la red periódica ni la geometría de la jaula.

6.1 — Energías de estabilización del campo cristalino

Los iones metálicos son cromo(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$; manganeso(II), Mn^{2+} , $[\text{Mn}+2]$; y cobalto(II), Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$. Sus configuraciones son d^4 , d^5 y d^7 , respectivamente.

Tomando como cero el baricentro de los orbitales, las energías de los orbitales octaédricos son

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_O, \quad E(e_g) = +\frac{3}{5}\Delta_O,$$

mientras que las energías de los orbitales tetraédricos son

$$E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_T, \quad E(t_2) = +\frac{2}{5}\Delta_T.$$

Al llenar todos los orbitales de acuerdo con las configuraciones de alto espín especificadas se obtiene:

Ion	Configuración octaédrica	CFSE ^O	Configuración tetraédrica	CFSE ^T
Cr^{2+}, d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-\frac{3}{5}\Delta_O$	$e^2 t_2^2$	$-\frac{2}{5}\Delta_T$
Mn^{2+}, d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$e^2 t_2^3$	0
Co^{2+}, d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-\frac{4}{5}\Delta_O$	$e^4 t_2^3$	$-\frac{6}{5}\Delta_T$

Utilizando $\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_O$,

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Cr}^{2+}) = \left| -\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_O = \boxed{\frac{19}{45}\Delta_O},$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Mn}^{2+}) = \boxed{0},$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Co}^{2+}) = \left| -\frac{4}{5} + \frac{6}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_O = \boxed{\frac{4}{15}\Delta_O}.$$

El número de electrones apareados de cada ion no cambia entre las dos geometrías, por lo que un término de energía de apareamiento se cancelaría en estas diferencias.

6.2 — Coeficiente de distribución del cobalto(II)

Definimos

$$x = \frac{\Delta\text{CFSE}}{\Delta_O}, \quad y = \ln D.$$

Los dos puntos conocidos son

$$\begin{aligned} \text{Mn}^{2+} : (0, \ln 1.1) &= (0, 0.09531), \\ \text{Cr}^{2+} : \left(\frac{19}{45}, \ln 7.2 \right) &= (0.42222, 1.97408). \end{aligned}$$

Por tanto, la recta que debe trazarse en los ejes proporcionados es

$$y = 0.09531 + 4.44972x.$$

Para el cobalto(II), $x = 4/15$, de modo que

$$\begin{aligned} \ln D_{\text{Co}^{2+}} &= \ln 1.1 + \frac{4/15}{19/45} (\ln 7.2 - \ln 1.1) \\ &= \ln 1.1 + \frac{12}{19} \ln \left(\frac{7.2}{1.1} \right) \\ &= 1.28190. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{D_{\text{Co}^{2+}} = e^{1.28190} = 3.6035 \approx 3.6}.$$

En la gráfica, marque el punto del cobalto aproximadamente en (0.267, 1.282).

6.3 — Entalpías reticulares

Los cinco óxidos contienen iones metálicos divalentes e iones óxido, O^{2-} , $[\text{O}-2]$. Sus configuraciones electrónicas pertinentes son:

Óxido y nombre	SMILES de los componentes iónicos	Configuración del metal	CFSE octaédrica
CaO, óxido de calcio	[Ca+2] . [O-2]	d^0	0
TiO, óxido de titanio(II)	[Ti+2] . [O-2]	d^2	$-0.8\Delta_o$
VO, óxido de vanadio(II)	[V+2] . [O-2]	d^3	$-1.2\Delta_o$
MnO, óxido de manganeso(II)	[Mn+2] . [O-2]	d^5 de alto espín	0
CoO, óxido de cobalto(II)	[Co+2] . [O-2]	d^7 de alto espín	$-0.8\Delta_o$

Las redes son estructuras extendidas de tipo sal gema, en las que cada metal está rodeado octaédricamente por seis iones óxido.

Ni el calcio(II) ni el manganeso(II) de alto espín tienen CFSE. El ion manganeso(II), de menor tamaño, produce una atracción de Coulomb más intensa, por lo que

$$U(\text{CaO}) < U(\text{MnO}).$$

Esto descarta las opciones (d)–(f).

El titanio(II) y el cobalto(II) tienen el mismo coeficiente de CFSE, mientras que el ion cobalto(II), situado más adelante en la serie y de menor tamaño, produce una unión electrostática más fuerte. Por tanto,

$$U(\text{CoO}) > U(\text{TiO}),$$

lo que selecciona **(a)** entre las opciones restantes. La mayor CFSE del vanadio(II) d^3 también respalda que VO se sitúe por encima de TiO.

Por tanto, los valores positivos de entalpía reticular del enunciado son

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
$U/(\text{kJ mol}^{-1})$	3460	3878	3913	3810	3916

6.4 — Fórmulas de A y B

Primero se cuentan los iones de la celda unidad, teniendo en cuenta que se comparten con las celdas vecinas.

Especie	Recuento en la Fig. 1	Número por celda unidad
Cu^{2+}	Ocho vértices y una posición interior	$8(\frac{1}{8}) + 1 = 2$
La^{3+}	Ocho posiciones en aristas y dos posiciones interiores	$8(\frac{1}{4}) + 2 = 4$
O^{2-}	Dieciséis posiciones en aristas, cuatro en caras y dos interiores	$16(\frac{1}{4}) + 4(\frac{1}{2}) + 2 = 8$

La composición de la celda unidad es, por tanto, $\text{La}_4\text{Cu}_2\text{O}_8$, lo que da

$$\mathbf{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4.$$

Se trata del **óxido de lantano(III) y cobre(II)**, también llamado cuprato de lantano. Sus iones constituyentes son lantano(III), $[\text{La}+3]$; cobre(II), $[\text{Cu}+2]$; y óxido, $[\text{O}-2]$. Un SMILES iónico que representa únicamente la composición es $[\text{La}+3] . [\text{La}+3] . [\text{Cu}+2] . [\text{O}-2] . [\text{O}-2] . [\text{O}-2] . [\text{O}-2]$.

El ácido escuárico, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, tiene el SMILES $\text{O}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C1O}$. Su ligando doblemente desprotonado es el **dianión escuarato**, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, $\text{O}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}([\text{O}-])=\text{C1}[\text{O}-]$; este SMILES muestra una forma de resonancia.

La carga metálica total por unidad La_2Cu es

$$2(+3) + (+2) = +8,$$

lo que requiere cuatro dianiones escuarato. Por ello, se escribe

$$\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}.$$

Utilizando las masas atómicas convencionales,

$$M_A = 2(138.91) + 63.55 + 4(16.00) = 405.37 \text{ g mol}^{-1}.$$

Como el residuo final representa el $100 - 63.6 = 36.4\%$ de la masa inicial,

$$M_B = \frac{405.37}{0.364} = 1113.65 \text{ g mol}^{-1}.$$

El agua de cristalización constituye el 29.1% de esta masa:

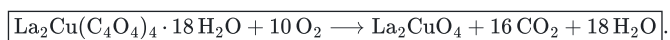
$$x = \frac{0.291(1113.65)}{18.016} = 17.99 \approx 18.$$

Por tanto,

$$\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O},$$

escuarato de lantano(III) y cobre(II) octadecahidratado. Sus componentes son dos iones $[\text{La}+3]$, un ion $[\text{Cu}+2]$, cuatro dianiones escuarato con el SMILES indicado anteriormente y dieciocho moléculas de agua, o. La fórmula empírica no determina todas las conexiones metal–ligando de B.

La reacción global ajustada de pirólisis en aire es



Aquí, el dióxígeno es $\text{O}=\text{O}$, el dióxido de carbono es $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y el agua es O .

La captación de oxígeno es necesaria: la pérdida neta de masa durante la oxidación es la masa del dióxido de carbono desprendido menos la masa del oxígeno absorbido. Con $M_B = 1113.818 \text{ g mol}^{-1}$, las pérdidas previstas son

$$\frac{18(18.016)}{1113.818} \times 100 = 29.115\%,$$

y

$$\left(1 - \frac{405.37}{1113.818}\right) \times 100 = 63.605\%,$$

ambas coincidentes con los valores proporcionados.

6.5 — Distancias cobre–oxígeno

A lo largo de x , el oxígeno se encuentra a mitad de camino entre posiciones vecinas de cobre:

$$l_x = \frac{0.3833}{2} = \boxed{0.1917 \text{ nm}}.$$

A lo largo de z , los planos de cobre adyacentes están separados por $c/2$. El intervalo señalado de 0.2520 nm se encuentra entre sus planos enfrentados de oxígenos apicales, lo que da

$$l_z + 0.2520 + l_z = \frac{1.3313}{2}.$$

Por tanto,

$$l_z = \frac{1.3313/2 - 0.2520}{2} = 0.206825 \text{ nm} \approx \boxed{0.2068 \text{ nm}}.$$

Tal como se especifica en el enunciado, $l_z > l_x$.

6.6 — Desdoblamiento y configuración electrónica

El cobre(II) es d^9 . El alargamiento a lo largo de z debilita la interacción entre los ligandos óxido axiales y d_{z^2} , disminuyendo la energía de este orbital respecto a $d_{x^2-y^2}$.

Por tanto, dentro del par e_g desdoblado,

$$\boxed{E(d_{x^2-y^2}) > E(d_{z^2})}.$$

El dibujo solicitado contiene:

Nivel	Orbital	Electrones
Nivel superior del desdoblamiento e_g	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
Nivel inferior del desdoblamiento e_g	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Tres orbitales derivados de t_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow$ en cada uno

En palabras, dibuje dos líneas horizontales e_g separadas, coloque un electrón en la línea superior $d_{x^2-y^2}$ y un par en la línea inferior d_{z^2} . Los otros seis electrones d forman tres pares.

Si la etiqueta (i) de la hoja de respuestas designa la línea superior y (ii) la inferior, entonces

$$(i) = d_{x^2-y^2}, \quad (ii) = d_{z^2}.$$

6.7 — Porcentaje de sustitución por estroncio

El volumen de la celda unidad es

$$\begin{aligned} V_{\text{cell}} &= (0.3833 \text{ nm})^2 (1.3313 \text{ nm}) \\ &= 0.1955931 \text{ nm}^3 \\ &= 1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

El número de huecos por celda es

$$N_h = (2.05 \times 10^{27} \text{ m}^{-3})(1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3) = 0.400966.$$

Cada ion estroncio(II), Sr^{2+} , $[\text{Sr}+2]$, produce un hueco, por lo que este valor también equivale al número medio de posiciones de La sustituidas por celda.

Hay cuatro posiciones de La por celda sin dopar. En consecuencia,

$$\boxed{\text{porcentaje de sustitución} = \frac{0.400966}{4} \times 100 = 10.0\%}.$$

Hay dos unidades fórmula por celda, por lo que el contenido de Sr por unidad fórmula es

$$x = \frac{0.400966}{2} = 0.20048.$$

La composición aproximada es, por tanto,

$$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 \approx \text{La}_1 \cdot 80 \text{ Sr}_0 \cdot 20 \text{ CuO}_4.$$

Los huecos proporcionan la compensación de carga especificada sin asignar una valencia formal diferente a los iones constituyentes.

6.8 — Jaula más pequeña formada por L2

El ligando acetato de referencia es el **acetato (etanoato)**, CH_3CO_2^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.

L2 es el **9H-carbazol-3,6-dicarboxilato**, con SMILES $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{c1ccc2}[\text{nH}]\text{c3ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])\text{cc3c2c1}$. Sus dos carboxilatos se coordinan; el grupo N-H permanece sin coordinar. La conformación plana y el ángulo de 90° impuestos son información geométrica que el SMILES por sí solo no fija.

Cada unidad de carboxilato de cobre de tipo rueda de paletas contiene dos iones cobre y tiene cuatro direcciones de conexión de carboxilato dispuestas formando un cuadrado alrededor de su eje Cu–Cu.

Con un ligando conector de 90° , el ensamblaje cerrado más pequeño sitúa **seis unidades de tipo rueda de paletas en los vértices de un octaedro**. De forma equivalente, se colocan sus centros en las direcciones $+x, -x, +y, -y, +z, -z$. Cada vértice se conecta con sus cuatro vértices adyacentes, y los vértices opuestos no están conectados.

Por tanto:

$$n = 6 \times 2 = 12$$

iones cobre, y

$$m = \frac{6 \times 4}{2} = 12$$

ligandos dicarboxilato, porque cada ligando conecta dos unidades de tipo rueda de paletas.

Así,

$$\boxed{n = m = 12, \quad \text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}}.$$

Estos son los recuentos de una jaula completa. El balance de carga por sí solo únicamente establece que $n = m$.

6.9 — Arista de la celda unidad cúbica

L3 es el **tereftalato (benceno-1,4-dicarboxilato)**, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, con SMILES O=C([O-])c1ccc(C(=O)[O-])cc1.

La unidad estructural metálica contiene cuatro iones zinc(II), $[\text{Zn}^{2+}]$, dispuestos tetraédricamente alrededor de un ion óxido central, $[\text{O}^{2-}]$. Sus seis conexiones con ligandos conectores se extienden a lo largo de tres ejes mutuamente perpendiculares. El sólido resultante es un polímero de coordinación de óxido–tereftalato de zinc(II).

La Figura 3C muestra **dos distancias entre clústeres a lo largo de cada arista de la celda unidad**, por lo que la celda representada contiene

$$Z = 2^3 = 8$$

unidades fórmula $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$.

La masa molar de la unidad fórmula es

$$\begin{aligned} M &= 4(65.38) + 16.00 + 3[8(12.01) + 4(1.008) + 4(16.00)] \\ &= 769.856 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

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

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3},$$

y, por tanto,

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{8(769.856)}{(6.02214076 \times 10^{23})(0.592)} \right)^{1/3} \text{ cm} \\ &= 2.58509 \times 10^{-7} \text{ cm}. \end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

o aproximadamente 2.59 nm.

6.10 — Número medio de moléculas de dióxido de carbono por poro

Cada poro cúbico elemental está delimitado por ocho nodos constituidos por clústeres, mientras que cada nodo pertenece a ocho poros vecinos. Por tanto, el número de poros y el de nodos constituidos por clústeres son iguales: **ocho poros por celda unidad representada**, o un poro por unidad fórmula $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$.

Para 1.00 g de X,

$$N_{\text{pores}} = \frac{1.00 \text{ g}}{769.856 \text{ g mol}^{-1}} N_A = 7.8224 \times 10^{20}.$$

El volumen de gas proporcionado es

$$V = 3.0 \times 10^2 \text{ mL} = 0.300 \text{ L}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

Utilizando la ecuación del gas ideal con $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ bar})(0.300 \text{ L})}{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 0.0121025 \text{ mol}.$$

La ocupación media es, en consecuencia,

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{pores}}} &= \frac{0.0121025 N_A}{(1.00/769.856) N_A} \\ &= 9.3172. \end{aligned}$$

Con la precisión de los datos del volumen de gas,

$$\boxed{9.3 \text{ moléculas de dióxido de carbono por poro, en promedio.}}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Jugando con la aromaticidad no bencenoide

El profesor Nozoe (1902–1996) abrió el campo de investigación de los compuestos aromáticos no bencenoides, que hoy son ubicuos en la química orgánica.



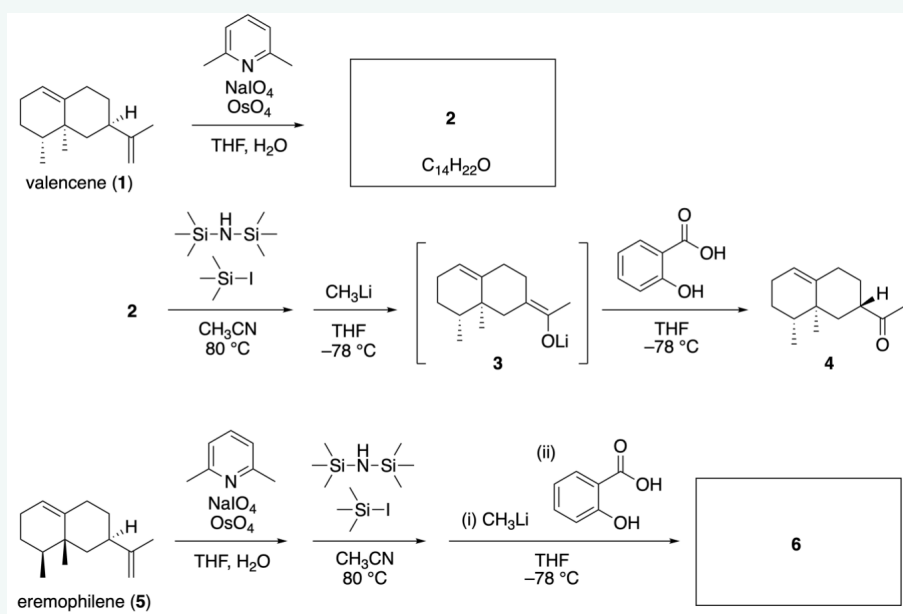
Fotografía cortesía de la Universidad de Tohoku.

PARTE A

La lineariifolianona es un producto natural con una estructura singular, que se aisló de *Inula lineariifolia*. A partir del valenceno (**1**), una transformación en una etapa da **2**, antes de que una transformación en tres etapas a través de **3** dé la cetona **4**. El eremofileno (**5**) se convierte en **6** mediante la misma transformación en cuatro etapas.

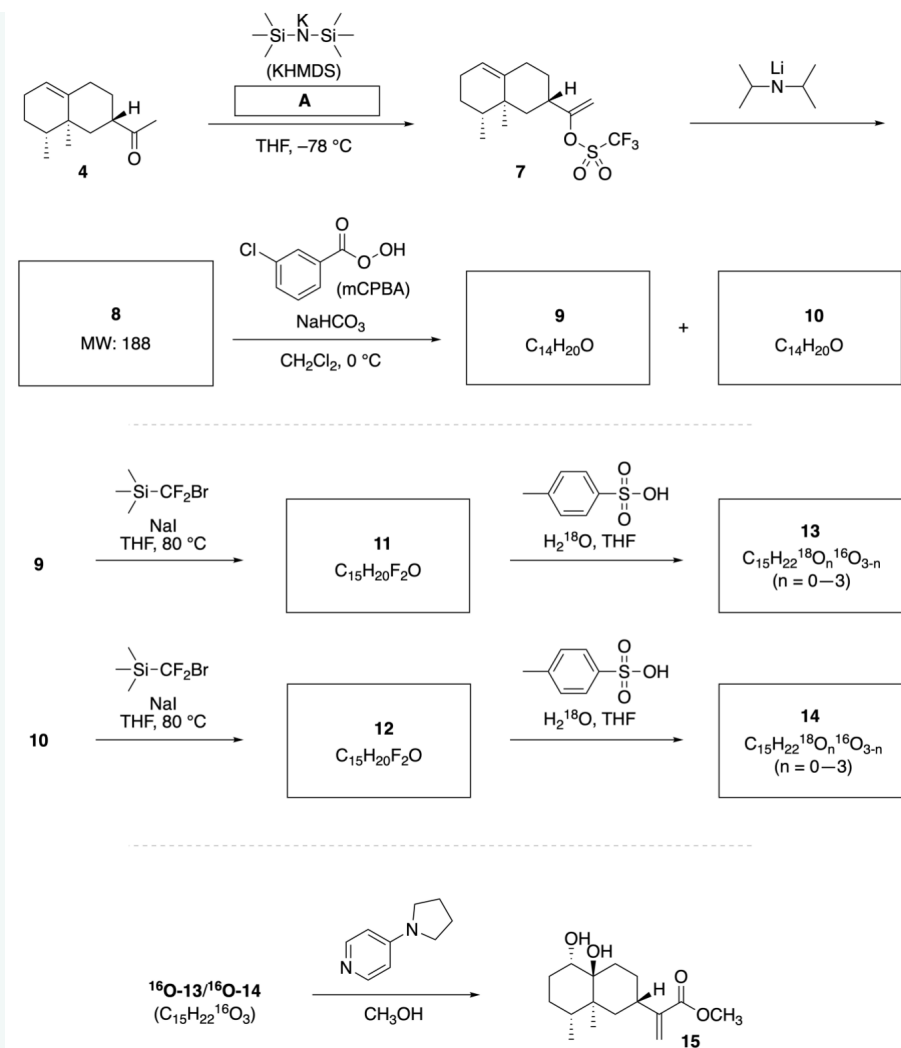


Inula lineariifolia

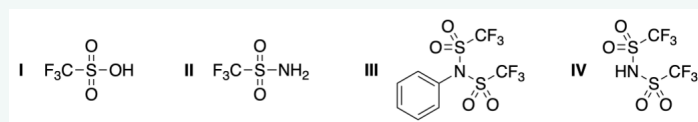


7.1 Dibuje las estructuras de **2** y **6** e indique claramente la estereoquímica cuando sea necesario.

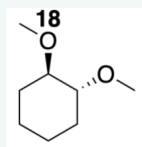
A continuación, la cetona **4** se convierte en el éster **15**. El compuesto **8** (masa molecular: 188) conserva todos los estereocentros de **7**. Los compuestos **9** y **10** tienen cinco estereocentros y ningún doble enlace carbono-carbono. Suponga que se utiliza H_2^{18}O en lugar de H_2^{16}O para sintetizar las lineariifolianonas **13** y **14** marcadas con ^{18}O a partir de **11** y **12**, respectivamente. Los compuestos **13** y **14** son isotopómeros marcados con ^{18}O . Si se ignora el marcaje isotópico, tanto **13** como **14** dan el mismo producto **15**, con idéntica estereoquímica.



7.2 Elija la estructura adecuada para **A**.

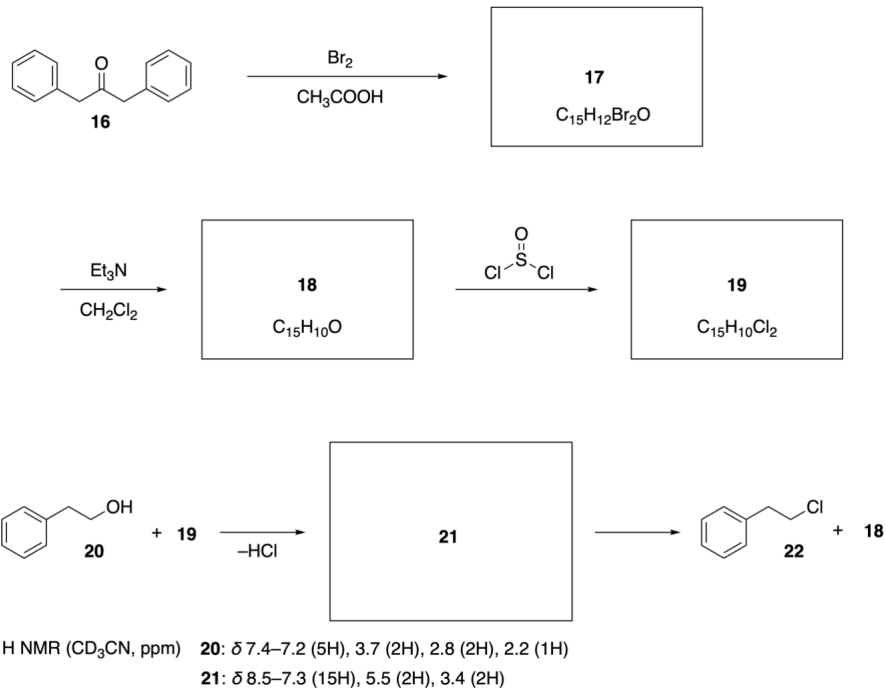


7.3 Dibuje las estructuras de **8–14** e indique claramente la estereoquímica cuando sea necesario. Indique también los átomos de ¹⁸O introducidos en **13** y **14**, como se muestra en el ejemplo siguiente.



PARTE B

El compuesto **19** se sintetiza como se muestra a continuación. En relación con la aromaticidad no bencenoide, **19** puede utilizarse como activador de alcoholes, y **20** se convirtió en **22** a través del intermedio de par iónico **21**. Aunque la formación de **21** se observó mediante RMN, **21** se descompone gradualmente para dar **18** y **22**.



7.4 Dibuje las estructuras de **17–19** y **21**. No es necesario indicar la estereoquímica.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Para los nombres y las descripciones de la Parte A, numere el esqueleto de biciclo[4.4.0]decano del siguiente modo: **C1** es la unión superior de los anillos, y C1–C2–C3–C4–C5–C6 recorre el anillo izquierdo hasta la unión inferior. C6–C7–C8–C9–C10–C1 completa el anillo derecho. Los grupos metilo están en **C5** y **C6**, y la cadena lateral está en **C8**. «Delante» significa una cuña maciza; «detrás» significa una cuña discontinua, en la orientación de los dibujos proporcionados.

• 7.1

2 — 1-[(5R,6S,8R)-5,6-dimetilbiciclo[4.4.0]dec-1-en-8-il]etan-1-ona.

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@]2(C)C1

Sustituya el grupo isopropenilo de **1** por un grupo acetilo. Ambos grupos metilo y el hidrógeno de C8 mostrado explícitamente permanecen **detrás** del plano del papel.

6 — 1-[(5S,6R,8R)-5,6-dimetilbiciclo[4.4.0]dec-1-en-8-il]etan-1-ona.

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1

Ambos grupos metilo apuntan **hacia** el observador, y el hidrógeno de C8 apunta **detrás** del plano del papel. **6** es el enantiómero de **4**.

• 7.2

A es III, la N-fenilbis(trifluorometanosulfonil)amina, denominada habitualmente **N-feniltriflimida**, PhNTf₂.

SMILES: O=S(=O)(C(F)(F)F)N(c1ccccc1)S(=O)(=O)C(F)(F)F

• 7.3

En lo que sigue se asigna de manera coherente **9** al epóxido de la cara anterior. Intercambiar conjuntamente **9/10**, **11/12** y **13/14** es equivalente.

8 — (5R,6S,8S)-8-etinil-5,6-dimetilbiciclo[4.4.0]dec-1-eno.

SMILES: C#[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@]2(C)C1

9 — (1S,2R,5R,6S,8S)-1,2-epoxi-8-etinil-5,6-dimetilbiciclo[4.4.0]decano.

SMILES: C#[C@H]1CC[C@@]23O[C@H]2CC[C@H](C)[C@]3(C)C1

El oxígeno del epóxido está **delante** del enlace C1–C2 original.

10 — (1R,2S,5R,6S,8S)-1,2-epoxi-8-etinil-5,6-dimetilbiciclo[4.4.0]decano.

SMILES: C#[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@H](C)[C@]3(C)C1

El oxígeno del epóxido está **detrás** del enlace C1–C2 original.

11 — (1S,2R,5R,6S,8S)-8-(3,3-difluorocicloprop-1-en-1-il)-1,2-epoxi-5,6-dimetilbiciclo[4.4.0]decano.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@@]23O[C@H]2CC[C@H](C)[C@]3(C)C1

12 — (1R,2S,5R,6S,8S)-8-(3,3-difluorocicloprop-1-en-1-il)-1,2-epoxi-5,6-dimetilbicyclo[4.4.0]decano.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

13 — Lineariifolianona marcada con ^{18}O en el carbonilo de la ciclopropenona y en el oxígeno del hidroxilo de C2.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([16OH])[C@@H]([18OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

14 — Lineariifolianona marcada con ^{18}O en el carbonilo de la ciclopropenona y en el oxígeno del hidroxilo de C1.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([18OH])[C@@H]([16OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

Tanto en **13** como en **14**, C1-OH apunta **hacia delante**, C2-OH apunta **hacia atrás**, ambos grupos metilo apuntan hacia atrás y C8-H apunta hacia delante. Ambos tienen $n = 2$, con fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{22}^{18}\text{O}_2^{16}\text{O}$.

- 7.4

Compuesto	Nombre	SMILES
17	1,3-Dibromo-1,3-difenilpropan-2-ona	<chem>O=C(C(Br)c1ccccc1)C(Br)c1ccccc1</chem>
18	2,3-Difenilcicloprop-2-en-1-ona, o difenilciclopropenona	<chem>O=C1C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
19	3,3-Dicloro-1,2-difenilcicloprop-1-eno	<chem>ClC1(C1)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
21	Cloruro de 1-(2-feniletoksi)-2,3-difenilciclopropenio	<chem>[Cl-].[C+]1(OCc2ccccc2)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>

En **21**, la carga positiva está deslocalizada por el anillo plano de tres miembros y hacia el sustituyente alcoxi. El SMILES muestra una de las estructuras contribuyentes de resonancia.

Solución**7.1 — Escisión oxidativa y reprotonación estereoselectiva**

Los compuestos de partida son el valenceno **1**, C=C(C)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1, y el eremofileno **5**, C=C(C)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@@]2(C)C1.

La reacción con $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ escinde el doble enlace isopropenílico terminal. Su carbono sustituido se convierte en el carbonilo de la cetona; el carbono del metileno terminal da formaldehído, $\text{C}=\text{O}$. El doble enlace del anillo permanece intacto.

La oxidación global ajustada, aplicable a cualquiera de los dos hidrocarburos de partida, es



Por consiguiente, **2** es el derivado acetílico de **1**, que conserva los tres estereocentros originales. Esto también explica la disminución de quince a catorce carbonos.

Las operaciones posteriores eliminan y luego restablecen la configuración en C8:

1. El hexametildisilazano/yoduro de trimetilsililo da el éter de enol trimetilsilílico más sustituido, situando el nuevo doble enlace entre C8 y el carbono carbonílico de la cadena lateral.
2. El metil-litio escinde el enlace silicio-oxígeno y da el enolato de litio **3**.
3. El ácido salicílico protona ese enolato de forma estereoselectiva.

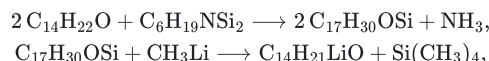
El éter de enol silílico es el **éter de enol (Z)-trimetilsilílico de 2**:

C[Si](C)(C)O/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

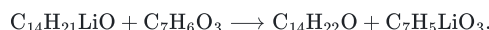
El intermedio **3**, el correspondiente **(Z)-enolato de litio**, es:

[Li+].[O-]/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

Los balances netos formales de estas operaciones son



y



La última ecuación representa la transferencia de un protón desde el ácido salicílico, O=C(O)c1ccccc1O, con formación de salicilato de litio.

La formación del enolato hace que C8 sea plano. La protonación ocurre por la cara menos impedida, opuesta a los dos grupos metilo:

- En el enolato derivado del valenceno, los grupos metilo apuntan hacia atrás, por lo que el hidrógeno entrante de C8 apunta hacia delante. Esto da la cetona **4** proporcionada, CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1.
- En el enolato derivado del eremofileno, los grupos metilo apuntan hacia delante, por lo que el hidrógeno entrante de C8 apunta hacia atrás. Esto da **6**.

Así pues, **2 y 4 son epímeros en C8**, mientras que **6 y 4 son enantiómeros**.

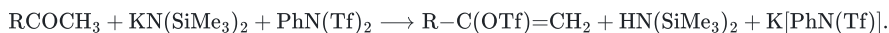
7.2 — Identificación del reactivo de trifilación

El compuesto **7** es el triflato de enol terminal de la cetona **4**:

C=C(OS(=O)(=O)C(F)(F)F)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

KHMDS extrae un protón del lado metílico menos impedido de la cetona a -78°C . A continuación, el enolato resultante debe recibir un grupo triflilo en el oxígeno.

III, PhNTf₂, es el reactivo electrófilo adecuado para transferir el grupo triflilo. Aquí Tf designa SO₂CF₃. Su reacción puede ajustarse de forma genérica como

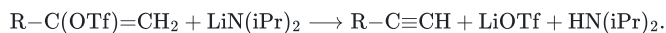


El resto bicclico representado por R conserva su configuración.

Las otras opciones contienen enlaces O-H o N-H ácidos y consumirían principalmente la base fuerte; no son el reactivo de transferencia de triflilo adecuado para esta transformación.

7.3 — Formación del alquino, epoxidación, ciclopropenación y seguimiento isotópico

Formación de 8. LDA provoca la eliminación de triflato y de un hidrógeno vinílico terminal de 7, dando el alquino terminal 8. La reacción genérica ajustada es



La fórmula del producto es C₁₄H₂₀, cuya masa molar nominal es

$$M \approx 14(12) + 20(1) = 188 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que coincide con la masa molecular proporcionada.

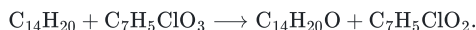
Su grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

Estas cinco unidades corresponden a dos anillos, un alqueno y un alquino. Los tres estereocentros preexistentes permanecen intactos. Un aleno formado por extracción del hidrógeno de C8 destruiría el estereocentro de C8 y queda descartado por el requisito indicado de conservación de los estereocentros.

Formación de 9 y 10. El mCPBA epoxida el alqueno restante del anillo por cualquiera de sus caras. El alquino terminal permanece intacto.

Para cualquiera de los dos epóxidos, la reacción ajustada de transferencia de oxígeno es



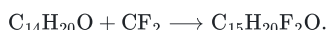
Los dos carbonos del alqueno, C1 y C2, se convierten en nuevos estereocentros. Por tanto, cada producto tiene

$$3 + 2 = 5$$

estereocentros, como se requiere. Ninguno contiene un doble enlace carbono-carbono: la insaturación restante fuera de los anillos es el alquino.

Asignamos 9 a la epoxidación por delante y 10 a la epoxidación por detrás. Sus configuraciones en C5, C6 y C8 siguen siendo las de 8.

Formación de 11 y 12. El sistema bromodifluorometilsilano/yoduro genera difluorocarbeno, :CF₂, representado por F[C]F. Este se adiciona al alquino para producir un 3,3-difluorociclopropeno:



Si se incluye el reactivo de silicio, un balance atómico global es

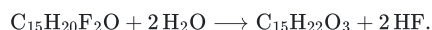


Los carbonos originales del alquino se convierten en los dos carbonos del alqueno del ciclopropeno; el carbono del carbeno añadido lleva ambos átomos de flúor. Ningún estereocentro existente cambia, por lo que 11 conserva la configuración del epóxido de 9, y 12 la de 10.

Formación y marcaje de 13 y 14. El agua en medio ácido lleva a cabo dos hidrólisis:

- El difluoruro geminal se convierte en el carbonilo de la ciclopropenona. Su oxígeno procede del agua.
- El epóxido se abre para dar un diol trans. Uno de los oxígenos de los hidroxilos es el oxígeno original del epóxido; el otro procede del agua.

La reacción ajustada de hidrólisis combinada es



Con H₂¹⁸O, los dos átomos de oxígeno recién incorporados son ¹⁸O, por lo que $n = 2$.

La estereoquímica de 15 fija la geometría del diol: C1-OH está hacia delante y C2-OH está hacia atrás. Por tanto, la asignación de los oxígenos se deduce directamente:

Producto	Hidroxilo de C1, hacia delante	Hidroxilo de C2, hacia atrás	Carbonilo de la ciclopropenona
13, a partir del epóxido anterior 11	¹⁶ O original	¹⁸ O entrante	¹⁸ O entrante
14, a partir del epóxido posterior 12	¹⁸ O entrante	¹⁶ O original	¹⁸ O entrante

En 11, el agua ataca C2 por detrás, rompiendo el enlace entre C2 y el oxígeno del epóxido. El oxígeno original permanece unido a C1.

En 12, el agua ataca C1 por delante, rompiendo el enlace entre C1 y el oxígeno del epóxido. El oxígeno original permanece unido a C2.

Así pues, los productos tienen idéntica constitución y estereoquímica al eliminar las marcas isotópicas, pero las marcas de los oxígenos de los hidroxilos ocupan posiciones diferentes.

Coherencia con el éster 15. El catalizador es la 4-(pirrolidin-1-il)piridina, c1cc(N2CCCC2)ccn1. El metanol, CO, abre el anillo de ciclopropenona para dar el éster metílico α-metilénico 15:



Su nombre es 2-[(1S,2S,5R,6S,8S)-1,2-dihidroxi-5,6-dimetilbicyclo[4.4.0]decan-8-il]prop-2-enoato de metilo.

La metanólisis ajustada es



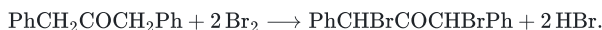
El enlace que se rompe es el que une el carbono carbonílico de la ciclopropanona con el carbono derivado del carbono terminal del alquino. Este último carbono se convierte en el grupo metileno terminal. El carbono carbonílico se convierte en el carbonilo del éster, y los cinco estereocentros bicíclicos permanecen inalterados.

7.4 — Difenilciclopropanona y activación de alcoholes

Formación de 17. El compuesto de partida **16** es la **1,3-difenilpropan-2-ona**, o dibencil cetona:



La bromación en medio ácido sustituye un hidrógeno α a cada lado del carbonilo:



Esto da **17**, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$. No es necesario especificar la estereoquímica.

Formación de 18. La base extrae un hidrógeno α . A continuación, el desplazamiento intramolecular de bromuro crea un enlace entre los dos carbonos α , formando un anillo de tres miembros. La posterior eliminación de un segundo equivalente de bromuro de hidrógeno da la difenilciclopropanona **18**.

La ecuación ajustada es



La ciclopropanona tiene una importante estructura contribuyente de resonancia con separación de cargas que contiene un anillo aromático de ciclopropano y un oxígeno con carga negativa. Para **18**, esa estructura contribuyente puede representarse como



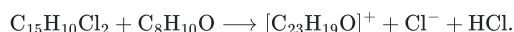
El anillo de tres miembros tiene dos electrones π deslocalizados, por lo que cumple la regla de Hückel de $4n + 2$ con $n = 0$.

Formación de 19. El cloruro de tionilo sustituye el oxígeno carbonílico por dos átomos de cloro, dando el dicloruro geminal **19**:



La pérdida de cloruro de este reactivo produce una especie aromática de ciclopropano, lo que explica su capacidad para activar un alcohol.

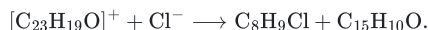
Formación y descomposición de 21. El alcohol **20** es el **2-feniletan-1-ol**, OCCc1ccccc1 . Su reacción con **19**, acompañada de la pérdida de cloruro de hidrógeno, da el cloruro de alcociciclopropano **21**:



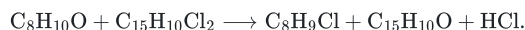
Las observaciones de RMN respaldan esta estructura:

- Sus tres anillos fenilo explican los **15 hidrógenos aromáticos**.
- El protón hidroxílico original está ausente.
- La señal del metileno unido al oxígeno se desplaza de $\delta 3.7$ a $\delta 5.5$ ppm, lo que concuerda con su unión al grupo activador catiónico fuertemente atractor de electrones.
- La señal del metileno bencílico se desplaza de $\delta 2.8$ a $\delta 3.4$ ppm.

A continuación, el cloruro ataca el carbono primario unido al oxígeno mediante un desplazamiento S_N2 . La escisión de ese enlace carbono-oxígeno libera **cloruro de 2-feniletilo 22**, ClCCc1ccccc1 , y regenera la difenilciclopropanona **18**:



Por tanto, la conversión global del alcohol en cloruro es

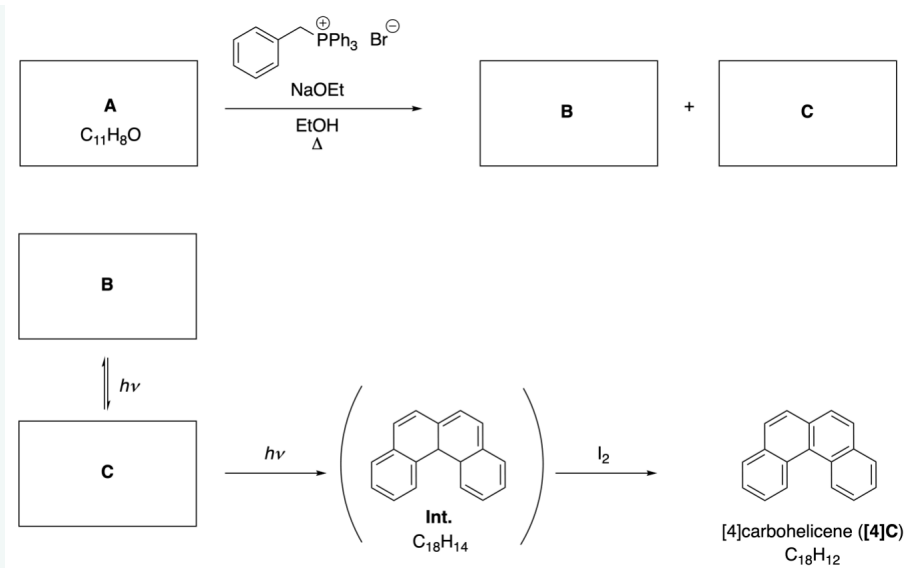


Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

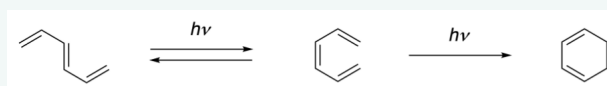
Problema 8: Moléculas orgánicas dinámicas y su quiralidad

PARTE A

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos con uniones orto sucesivas se denominan [n]carbohelicenos (aquí, n representa el número de anillos de seis miembros) (véase más abajo). El [4]carboheliceno (**[4]C**) se prepara de manera eficiente mediante una ruta que utiliza una fotorreacción, como se muestra a continuación, a través de un intermedio (**Int.**) que se oxida fácilmente con yodo.



La fotorreacción transcurre de manera similar al siguiente ejemplo.

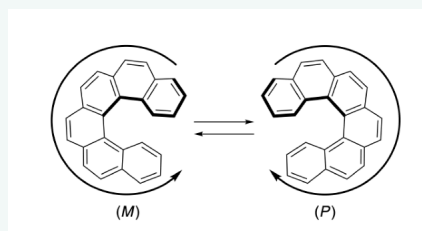


Nota: En toda la pregunta 8, dibuje enlaces simples y dobles alternados en sus respuestas a los problemas, como se representa en los ejemplos de carboheliceno. No utilice círculos para los sistemas π conjugados.

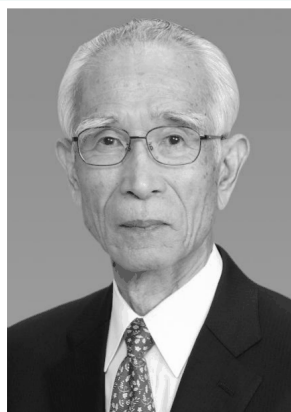
8.1 Dibuje las estructuras de A–C. Deben distinguirse los estereoisómeros.

8.2 Los intentos de sintetizar [5]carboheliceno a partir de la misma sal de fosfonio y un compuesto de partida adecuado dieron lugar a la formación de tan solo trazas de [5]carboheliceno; en su lugar, se obtuvo el producto **D**, cuyo peso molecular era 2 Da menor que el del [5]carboheliceno. Los desplazamientos químicos de RMN de ^1H de **D** se indican a continuación. **Dibuje la estructura de D.** [**D** (δ , ppm en CS_2 , t. amb.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

El [5]carboheliceno y los [n]carbohelicenos de mayor tamaño presentan quiralidad helicoidal, y la interconversión entre los enantiómeros de estos helicenos es considerablemente lenta a temperatura ambiente. La quiralidad de los [n]carbohelicenos se define como (*M*) o (*P*), como se muestra a continuación.

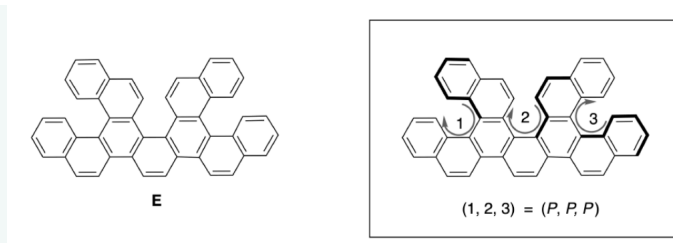


Los enantiómeros de los [n]carbohelicenos con n mayor que 4 pueden separarse mediante cromatografía en columna quiral, desarrollada por el Prof. Yoshio Okamoto.

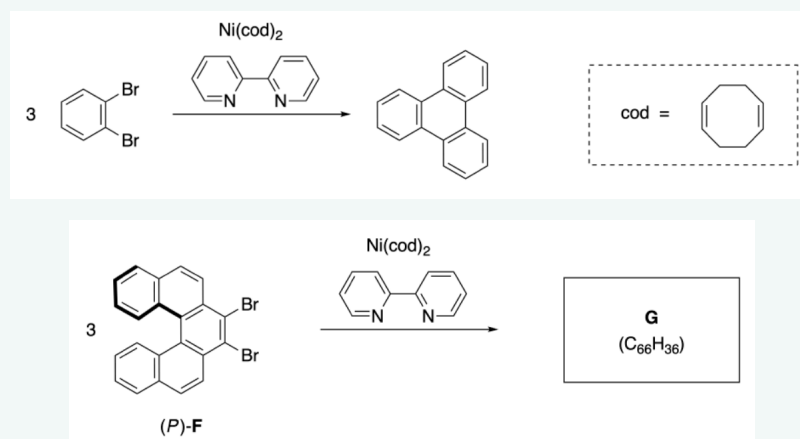


Fotografía cortesía de: The Japan Prize Foundation

Los helicenos múltiples son moléculas que contienen dos o más estructuras de tipo heliceno. Si se considera su quiralidad helicoidal, un heliceno múltiple presenta varios estereoisómeros. Por ejemplo, el compuesto **E** contiene tres unidades de tipo [5]carboheliceno en una sola molécula. Uno de los estereoisómeros se describe como (*P, P, P*), como se muestra a continuación.



8.3 La trimerización del 1,2-dibromobenceno mediada por níquel genera trifenileno. Cuando se aplica la misma reacción a un enantiómero de **F**, (*P*)-**F**, se obtiene el heliceno múltiple **G** ($C_{66}H_{36}$). Dado que durante la reacción no se produce interconversión entre estereoisómeros, identifique todos los estereoisómeros posibles de **G** formados en este proceso, sin duplicaciones. Como referencia, debe dibujarse por completo un isómero con la quiralidad definida como en el ejemplo anterior, con etiquetas numéricas; los demás estereoisómeros deben enumerarse mediante números de posición y etiquetas *M* y *P*, siguiendo la misma numeración. Por ejemplo, los demás estereoisómeros de **E** deben enumerarse como (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*) y (*M*, *P*, *M*).

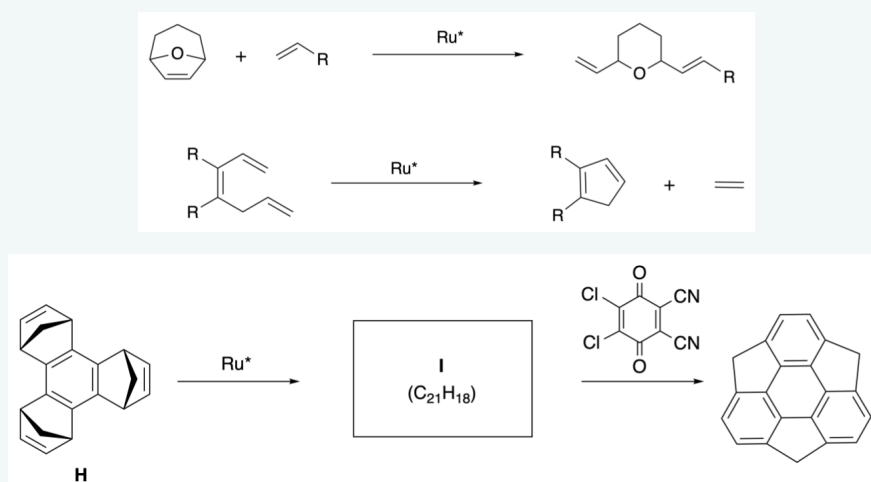


PARTE B

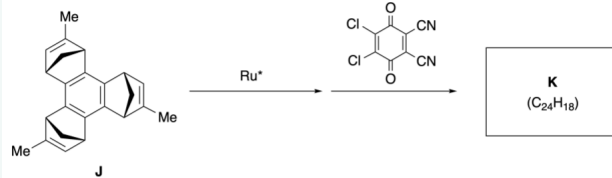
El sumaneno es un hidrocarburo con forma de cuenco descrito por primera vez en Japón en 2003. El nombre «sumaneno» deriva de la palabra sánscrita-hindi «suman», que significa girasol. La síntesis del sumaneno se logró mediante una secuencia de reacciones que consta de una metátesis de apertura de anillo y una metátesis de cierre de anillo.



A continuación se muestran reacciones de metátesis representativas catalizadas por un catalizador de rutenio (Ru^*).



8.4 Dibuje la estructura del intermedio **I** (no es necesario indicar su estereoquímica).



8.5 Partiendo del precursor ópticamente activo **J**, la misma secuencia de reacciones da lugar al derivado de sumaneno ópticamente activo **K**. Los estereocentros de **J** no experimentan inversión durante la reacción de metátesis. Dibuje la estructura de **K** con la estereoquímica adecuada.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Todos los SMILES que aparecen a continuación utilizan enlaces simples y dobles explícitos de Kekulé. Los SMILES convencionales no codifican el sentido de giro de los helicenos ni la quiralidad del cuenco; las descripciones espaciales que los acompañan especifican esas configuraciones.

• 8.1

A: Naftaleno-2-carbaldehído, O=CC1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

B: (*E*)-2-Estirilnaftaleno, C1=CC=CC=C1/C=C/C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

C: (*Z*)-2-Estirilnaftaleno, C1=CC=CC=C1/C=C\C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

• **8.2 D:** Benzo[ghi]perileno, C22H12, C1=CC2=CC=C3C=CC4=C5C6=C(C=CC=C6C(=C1)C2=C35)C=C4.

• **8.3 G:** Un [5]carboheliceno hexapolar, C66H36, con el SMILES constitucional C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C3C=CC=CC3=CC=C2C2=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C5C=CC=CC5=CC=C4C3=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C

Numere sus helicenos consecutivamente alrededor de la molécula, de modo que **1, 3, 5** procedan de las tres moléculas de (*P*)-**F** y **2, 4, 6** se hayan formado entre unidades vecinas. Hay cuatro productos distintos:

$$(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (P, P, P, P, P, P), \\ (P, P, P, P, P, M), \\ (P, P, P, M, P, M), \\ (P, M, P, M, P, M).$$

• **8.4 I:** Hexahidrosumaneno, C21H18, C1=CC2CC3C=CC4CC5C=CC6CC1C1=C2C3=C4C5=C16.

Tiene el esqueleto carbonado del sumaneno, un anillo de benceno central, tres puentes metileno, seis grupos CH saturados en las uniones de los anillos y un enlace C=C externo en cada anillo periférico de seis miembros.

• **8.5 K:** El enantiómero de cuenco especificado del trimetilsumaneno con simetría C_3 , C24H18, con el SMILES constitucional CC1=CC2=C3C4=C1CC1=C4C4=C(C(C5=C4C3=C(C2)C(C)=C5)C(C)=C1.

Dibujo preciso: Mire hacia el interior del cuenco por su **cara cóncava**, con un anillo de benceno periférico en la parte superior. Coloque un grupo metilo en el **carbono externo superior derecho** de ese anillo y obtenga las otras dos posiciones de los metilos mediante rotaciones sucesivas de 120°. Los tres vértices metilénicos del borde se proyectan hacia el observador con respecto al benceno central.

Solución

8.1 — Identificación del aldehído y de las dos geometrías del alqueno

La sal de fosfonio y el etóxido de sodio constituyen un sistema de reacción de Wittig. Convierten un grupo aldehído en un alqueno sustituido por fenilo:



El producto C18H14 representa la mezcla de **B** y **C**, no dos equivalentes de producto.

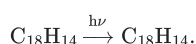
Las especies de este balance son bromuro de benciltrifenilfosfonio, $[\text{Br}^-] \cdot [\text{P}^+](\text{CC1=CC=CC=C1})(\text{C1=CC=CC=C1})(\text{C1=CC=CC=C1})\text{C1=CC=CC=C1}$; etóxido de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}[\text{O}^-]$; óxido de trifenilfosfina, O=P(C1=CC=CC=C1)(C1=CC=CC=C1)C1=CC=CC=C1; bromuro de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$; y etanol, CCO.

El análisis retrospectivo del producto de cuatro anillos representado permite identificar el fragmento aromático como **2-naftilo**. El anillo recién formado une el C1 del naftaleno a un carbono orto del anillo de fenilo; por tanto, el sustituyente vinilo original se encuentra en el C2 del naftaleno. Así pues, **A es naftaleno-2-carbaldehído**.

Los dos productos de Wittig difieren en la geometría del alqueno:

- En **B**, los grupos naftilo y fenilo están en lados opuestos del doble enlace: *E*.
- En **C**, están en el mismo lado: *Z*.

La luz provoca la interconversión entre estas geometrías. El isómero *Z* puede adoptar la geometría necesaria para un cierre electrocíclico de seis electrones. El cierre fotoquímico es conrotatorio y produce el intermedio dihidrogenado representado sin cambiar su fórmula:



Aquí, el reactivo es **C** y el producto es el dihidro[4]carboheliceno **Int.**, con el SMILES constitucional C1=CC2=CC=C3C=CC4=CC=CC=C4C3C2C=C1.

La oxidación elimina los dos hidrógenos de los carbonos recién conectados y restablece el sistema aromático:



El yodo es **II**; el yoduro de hidrógeno es **[H]I**. El producto es **[4]carboheliceno**, también llamado **benzo[c]fenantreno**, C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=CC=CC=C2C=C1.

8.2 — Identificación del producto de ciclación oxidativa adicional

Un **[n]**carboheliceno sin modificar tiene la fórmula



Por consiguiente, el **[5]carboheliceno** —pentaheliceno, C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C(C=CC3=CC=CC=C32)C=C1— tiene la fórmula $C_{22}H_{14}$.

Un producto cuya masa molecular es aproximadamente **2 Da** menor, con el mismo esqueleto carbonado, corresponde a la pérdida de dos átomos de hidrógeno:



Las integraciones de RMN corroboran de manera independiente el número de hidrógenos:

$$6 \times 2H = 12H.$$

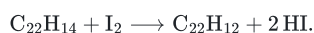
Los grados de insaturación son

$$DBE(C_{22}H_{14}) = \frac{2(22) + 2 - 14}{2} = 16,$$

$$DBE(C_{22}H_{12}) = \frac{2(22) + 2 - 12}{2} = 17.$$

Por tanto, puede formarse un anillo adicional mediante un nuevo enlace carbono-carbono entre las regiones terminales próximas entre sí del heliceno de cinco anillos, seguido de la pérdida oxidativa de dos hidrógenos. Esto produce **benzo[ghi]perileno D**, un hidrocarburo aromático plano de seis anillos.

El balance formal de la oxidación mediada por yodo es



Descripción del dibujo: Comience con el **[5]carboheliceno** y conecte los dos carbonos terminales orientados hacia el interior que cierran la concavidad central restante formando un anillo de seis miembros. Elimine sus hidrógenos y dibuje un patrón de Kekulé válido.

La estructura resultante tiene **seis pares de carbonos portadores de protones relacionados por simetría**, en consonancia con las seis resonancias indicadas, cada una de las cuales integra para dos hidrógenos. No es necesario asignar individualmente los seis desplazamientos químicos para identificar **D**.

8.3 — Construcción de G y eliminación de estereoisómeros duplicados

La reacción mediada por níquel une los seis átomos de carbono portadores de bromo de tres moléculas de partida para formar un anillo de benceno central. Un balance formal, omitiendo los ligandos, es



El níquel(0) es **[Ni]**; el bromuro de níquel(II) es **[Ni+2] · [Br-] · [Br-]**.

El compuesto de partida es el dibromo[5]carboheliceno **F** representado, con el SMILES constitucional BrC1=C(Br)C2=C(C3=CC=CC=C3C=C2)C2=C1C=CC1=CC=CC=C12; su helicidad es explícitamente **P**.

La construcción es análoga a la formación de **trifenileno**, C1=CC=C2C(=C1)C1=CC=CC=C1C1=CC=CC=C21, pero cada uno de sus tres anillos externos fusionados lleva ahora los cuatro anillos restantes de un heliceno de partida.

Descripción completa de la estructura de referencia: Dibuje un anillo de benceno central. Fusione el anillo intermedio de cada una de tres unidades de **[5]carboheliceno** con aristas alternas de este anillo central, utilizando la arista de cada unidad que antes portaba los átomos de bromo. Así se obtiene la conectividad especificada por el SMILES de **G**. El producto contiene seis subestructuras de **[5]heliceno**.

Denomine las tres unidades de partida X_1, X_2, X_3 , en sentido horario, y numere los helicenos del siguiente modo:

Etiqueta	Subestructura helicoidal
1	Heliceno original dentro de X_1
2	Heliceno recién formado entre X_1 y X_2
3	Heliceno original dentro de X_2
4	Heliceno recién formado entre X_2 y X_3
5	Heliceno original dentro de X_3
6	Heliceno recién formado entre X_3 y X_1

En el dibujo de referencia, marque los seis helicenos como **P**: cada uno es una hélice dextrógira.

Como no se produce inversión, los helicenos **1, 3, 5 siguen siendo P**. Cada uno de los tres helicenos nuevos puede ser **P** o **M**, lo que da $2^3 = 8$ posibilidades etiquetadas.

Sin embargo, la rotación cíclica de las tres unidades de partida idénticas hace que varias asignaciones etiquetadas sean equivalentes. Las clases distintas contienen:

1. Ninguna hélice **M** nueva.
2. Una hélice **M** nueva.
3. Dos hélices **M** nuevas.

4. Tres hélices M nuevas.

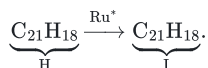
De forma equivalente, el recuento de configuraciones bajo la rotación de orden tres da

$$N = \frac{8 + 2 + 2}{3} = \boxed{4}.$$

Estas son exactamente las cuatro configuraciones enumeradas en **Respuestas**.

8.4 — Seguimiento de la transposición por metátesis

La secuencia catalizada por rutenio cambia la conectividad y conserva la fórmula molecular:



Cada unidad bicíclica original contiene un puente metileno y un alqueno externo. La metátesis de apertura de anillo rompe las conexiones originales de los alquenos externos; la metátesis de cierre de anillo vuelve a conectar unidades vecinas.

Más explícitamente, etiquete los tres dobles enlaces externos originales como $p_i = q_i$, con $i = 1, 2, 3$ en sentido horario. La transposición los sustituye por $q_i = p_{i+1}$, tomando los índices módulo tres. Los tres puentes metileno se conservan y se convierten en los vértices metilénicos de los tres anillos de cinco miembros.

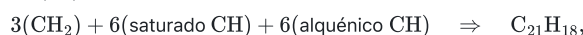
Esto produce **hexahidrosumaneno I**.

Descripción del dibujo: Parta del esqueleto del sumaneno mostrado en la pregunta. Conserve el anillo de benceno central y los tres vértices metilénicos. En cada anillo periférico de seis miembros:

- Convierta sus dos carbonos de unión contiguos a los pentágonos vecinos en grupos CH saturados.
- Conserve un doble enlace entre sus dos átomos de carbono externos, no fusionados.

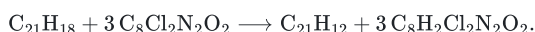
Por tanto, un dibujo de Kekulé puede mostrar cada anillo periférico de seis miembros como una unidad de ciclohexa-1,4-dieno sustituida.

El recuento de hidrógenos verifica el intermedio propuesto:



incluidos los seis carbonos sin hidrógeno del anillo de benceno central.

El oxidante es **DDQ**, 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona, $\text{N}\# \text{CC1}=\text{C}(\text{C}\# \text{N})\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})\text{C1}=\text{O}$. Cada molécula acepta dos átomos de hidrógeno. Por tanto, la aromatización de los tres anillos periféricos requiere tres equivalentes:



El hidrocarburo obtenido es **sumaneno**, $\text{C1}=\text{CC2}=\text{C3C4}=\text{C1CC1}=\text{C4C4}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{CC1}=\text{C4C3}=\text{C}(\text{C}=\text{C1})\text{C2}$.

El oxidante reducido es **2,3-dicloro-5,6-dicianobenceno-1,4-diol**, $\text{N}\# \text{CC1}=\text{C}(\text{C}\# \text{N})\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})=\text{C1O}$.

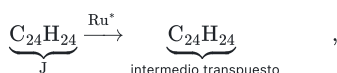
8.5 — Seguimiento de los grupos metilo y de la quiralidad del cuenco

En **J**, cada grupo metilo está unido a un carbono de un alqueno externo. Por consiguiente, los grupos metilo permanecen unidos a carbonos que pasan a formar parte de los tres anillos aromáticos periféricos.

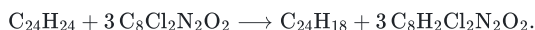
Como referencia estereoquímica explícita, el precursor puenteado trimetilado **J** dibujado tiene el siguiente SMILES isomérico:

CC1=C[C@@H]2C[C@H]1C1=C2C2=C(C3=C1[C@@H]1C=C(C)[C@H]3C1)[C@@H]1C=C(C)[C@H]2C1.

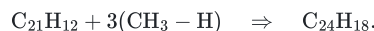
Los cambios de fórmula son



seguidos de



La fórmula final también se deduce directamente de la sustitución de tres hidrógenos aromáticos del sumaneno por grupos metilo:



Para determinar el enantiómero, conserve las configuraciones de las seis cabezas de puente originales durante las reconexiones de enlaces de la metátesis. En la unidad bicíclica superior del dibujo proporcionado, el carbono del alqueno que porta el metilo está unido a la cabeza de puente superior derecha. El seguimiento de este carbono a través del cierre del anillo vecino da las siguientes proyecciones equivalentes de **K**:

- **Visto desde la cara convexa:** con un benceno periférico en la parte superior, su metilo se encuentra en el carbono externo superior izquierdo.
- **Visto hacia el interior por la cara cóncava:** el mismo metilo se encuentra en el carbono externo superior derecho.

Los otros dos grupos metilo se obtienen mediante rotaciones de 120° . Esto especifica el enantiómero de cuenco obtenido a partir del **J** dibujado.

La oxidación convierte los seis estereocentros conservados en las cabezas de puente en carbonos aromáticos trigonales. La quiralidad final reside en el cuenco junto con su patrón direccional de sustitución por tres grupos metilo; por tanto, se especifica mediante la descripción espacial y no mediante símbolos tetraédricos @ en el SMILES de **K**.

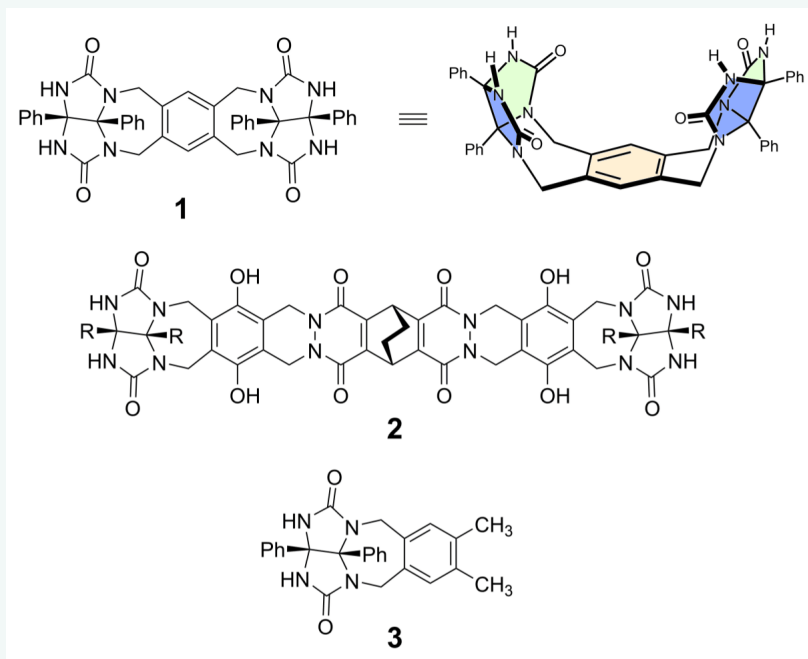
Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 9: Lo que le gusta y lo que no le gusta a la cápsula

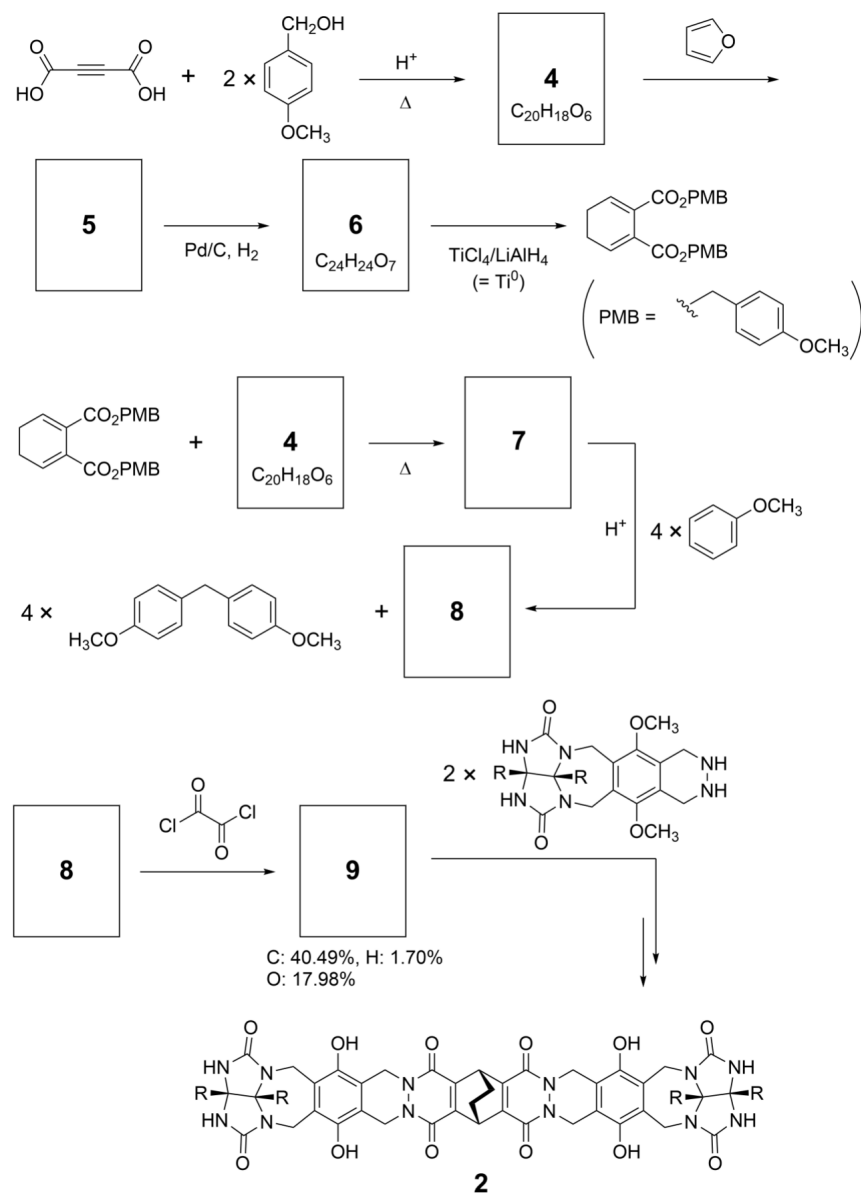
Los niños buenos no hacen esto, pero, si descose una pelota de tenis, puede desmontarla en dos piezas con forma de U.



A partir de esta idea, se sintetizaron los compuestos **1** y **2** como moléculas con forma de U de distintos tamaños. El compuesto **3** se preparó para compararlo con **1**, y se investigó el comportamiento de encapsulación de estos compuestos.



La ruta sintética de **2** se muestra a continuación. La composición elemental del compuesto **9** es: C; 40.49%, H; 1.70% y O; 17.98% en masa.



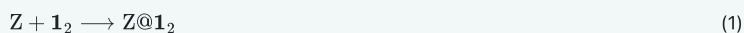
9.1 Dibuje las estructuras de **4–9**; se puede omitir la estereoquímica. Utilice «PMB» como sustituyente en lugar de dibujar la estructura completa del grupo *p*-metoxibencilo mostrado en el esquema anterior.

En el espectro de masas de **1**, se observó claramente el pico iónico correspondiente a su dímero (**1**₂), mientras que en el espectro de **3** no se observó ningún pico iónico de **3**₂. En los espectros de RMN de ¹H de una disolución de **1**₂, se observó que todos los protones NH procedentes de **1** eran químicamente equivalentes, y su desplazamiento químico era significativamente distinto del de los protones NH de **3**. Estos datos indican que se forman enlaces de hidrógeno entre los grupos NH de **1** y los átomos X de otra molécula de **1** para formar la cápsula dimérica.

9.2 Rodee con un círculo todos los átomos X adecuados de **1**.

9.3 Indique el número de enlaces de hidrógeno de la cápsula dimérica (**1**₂).

La cápsula dimérica de **1** (**1**₂) tiene un espacio interior en el que puede encapsularse una molécula pequeña Z adecuada. Este fenómeno se expresa mediante la siguiente ecuación:

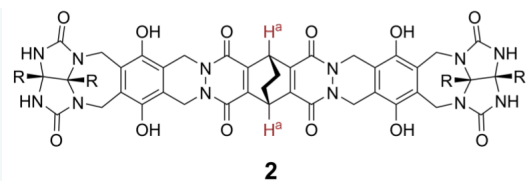


La constante de equilibrio de la encapsulación de Z en **1**₂ viene dada por:

$$K_a = \frac{[Z@ \mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \quad (2)$$

La encapsulación de una molécula en una cápsula puede seguirse mediante espectroscopia de RMN. Por ejemplo, **1**₂ en C₆D₆ dio señales diferentes en los espectros de RMN de ¹H antes y después de añadir CH₄.

El compuesto **2** también forma una cápsula dimérica rígida y de mayor tamaño (**2**₂). Se midió el espectro de RMN de ¹H de **2**₂ en C₆D₆, C₆D₅F y una mezcla de disolventes C₆D₆/C₆D₅F, manteniendo constantes todas las demás condiciones. Los desplazamientos químicos del protón H^a de **2** en los disolventes anteriores se resumen a continuación, y no se observaron otras señales del H^a de **2** aparte de las indicadas. Suponga que el interior de la cápsula siempre está lleno con el mayor número posible de moléculas de disolvente y que cada señal corresponde a una especie de cápsula llena.



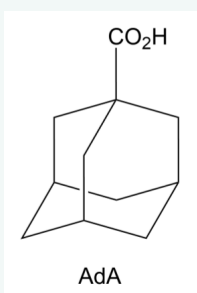
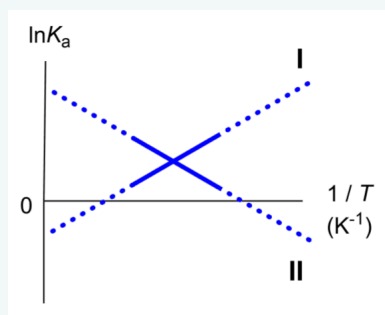
Disolvente	δ (ppm) de H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6/C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

9.4 Determine el número de moléculas de C_6D_6 y C_6D_5F encapsuladas en **2** que dan lugar a cada señal de H^a .

Las medidas de RMN de ^1H en C_6D_6 revelaron que **2** puede incorporar una molécula de ácido adamantano-1-carboxílico (AdA), y se determinaron a distintas temperaturas las constantes de asociación (K_a) expresadas a continuación. [solvent@**2**] designa una especie que contiene una o más moléculas de disolvente.

$$K_a = \frac{[Z@2_2]}{[Z][\text{solvent}@2_2]} \quad (3)$$

De forma análoga, también se determinaron mediante medidas de RMN de ^1H los valores de K_a de CH_4 y **1**₂, dados por la ecuación (2), a distintas temperaturas en C_6D_6 . A continuación se muestran las gráficas de las dos constantes de asociación (como $\ln K_a$ frente a $1/T$).



No se encapsula ninguna molécula de C_6D_6 en **1**₂. En la recta **II**, la variación de entropía (ΔS) es (1) y la variación de entalpía (ΔH) es (2), lo que indica que la fuerza impulsora de la encapsulación en la recta **II** es (3). Por tanto, la recta **I** corresponde a (4), y la recta **II** corresponde a (5).

9.5 Elija entre A y B las opciones correctas para los huecos (1)–(5) del siguiente párrafo.

	A	B
(1)	positiva	negativa
(2)	positiva	negativa
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1 ₂ y CH_4	2 ₂ y AdA
(5)	1 ₂ y CH_4	2 ₂ y AdA

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 9.1:** Las estructuras se enumeran a continuación. En los dibujos solicitados, conserve la abreviatura **PMB** para el grupo *p*-metoxibencilo. Los SMILES desarrollan PMB para dar la conectividad completa; se omite la estereoquímica, tal como se permite.

Compuesto	Nombre	SMILES
4	But-2-inodiolato de bis(4-metoxibencilo)	<chem>COc1ccc(COC(=O)C#CC(=O)OCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>
5	7-Oxabiciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno-2,3-dicarboxilato de bis(4-metoxibencilo)	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2C=CC1O2</chem>
6	7-Oxabiciclo[2.2.1]hept-2-eno-2,3-dicarboxilato de bis(4-metoxibencilo)	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1O2</chem>
7	Biciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno-2,3,5,6-tetracarboxilato de tetrakis(4-metoxibencilo)	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1C(C(=O)OCc1ccc(OC)cc1)=C2C(=O)OCc1ccc(OC)cc1</chem>
8	Ácido biciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno-2,3,5,6-tetracarboxílico	<chem>C1(C(=O)O)=C(C(=O)O)C2CCC1C(C(=O)O)=C2C(=O)O</chem>

Compuesto	Nombre	SMILES
9	Tetracloruro de biciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno-2,3,5,6-tetracarboxilo	<chem>C1(C(=O)C1)=C(C(=O)C1)C2CCC1C(C(=O)C1)=C2C(=O)C1</chem>

- **9.2:** Rodee con un círculo **los cuatro átomos de oxígeno carbonílicos de 1**: los dos oxígenos carbonílicos de cada unidad terminal de glicolurilo.
- **9.3:** La cápsula dimérica contiene **8 enlaces de hidrógeno**.
- **9.4:** Cada cápsula contiene **dos moléculas de disolvente**.

$\delta(\text{H}^a)$ / ppm	Número de moléculas de C_6D_6	Número de moléculas de $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$
4.60	2	0
4.71	0	2
4.82	1	1

Los huéspedes son benceno- d_6 , [2H]c1c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H], y fluorobenceno- d_5 , Fc1c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H].

- **9.5: (1) A; (2) A; (3) A; (4) A; (5) B.**

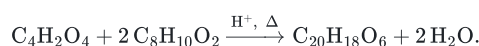
Por tanto, la recta **II** tiene $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$, y está impulsada por la entropía. La recta **I** representa la unión del metano, C , a **1**₂. La recta **II** representa la unión del ácido adamantano-1-carboxílico, O=C(O)C12CC3CC(CC(C3)C1)C2, a **2**₂.

Solución

9.1 — Identificación de los compuestos 4–9

El grupo PMB es el *p*-metoxibencilo, representado por el fragmento *Cc1ccc(OC)cc1, donde $*$ indica su unión al resto de la estructura.

La esterificación da 4. Los materiales de partida son el ácido but-2-inoico, también llamado ácido acetilénodicarboxílico, O=C(O)C#CC(=O)O, y el alcohol 4-metoxibencilico, Coc1ccc(CO)cc1. Ambos grupos de ácido carboxílico experimentan una esterificación catalizada por ácido:



Así, **4** es el éster di-PMB del ácido acetilénodicarboxílico. Su fórmula molecular concuerda con la fórmula proporcionada, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$.

Para el dibujo, coloque un enlace triple entre los dos átomos de carbono centrales, con un grupo $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{PMB}$ en cada extremo.

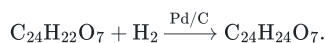
Una reacción de Diels–Alder con furano da 5. El furano, c1ccoc1, aporta el dieno de cuatro átomos, mientras que el alquino activado de **4** es el dienófilo:



La cicloadición forma dos nuevos enlaces σ carbono–carbono. Queda un enlace doble entre los dos átomos de carbono procedentes del alquino, y otro entre los dos carbonos internos del dieno del furano original. El oxígeno del furano se convierte en el puente de un solo átomo.

En consecuencia, **5** tiene un esqueleto de 7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno, con los dos grupos éster en el mismo enlace doble.

La hidrogenación da 6. La fórmula proporcionada cambia de $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_7$ a $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7$, por lo que se añade exactamente un equivalente de hidrógeno:

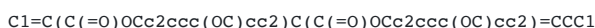


Se hidrogena el enlace doble sin sustituyentes éster. El enlace doble que lleva los grupos éster se conserva, tal como requiere la formación posterior del dieno conjugado representado.

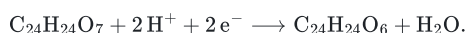
Para dibujar **5** y **6** con precisión, conecte dos grupos CH cabeza de puente mediante tres caminos:

- Un puente de oxígeno, $-\text{O}-$.
- Un puente alquénico que lleva los grupos éster, $-\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})=\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})-$.
- Un puente $-\text{CH}=\text{CH}-$ en **5**, sustituido por $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ en **6**.

La eliminación del puente de oxígeno da el dieno conjugado representado. El titanio reducido elimina el oxígeno del puente, con un reordenamiento de los enlaces dobles carbono–carbono. El producto es el ciclohexa-1,3-dieno-2,3-dicarboxilato de bis(4-metoxibencilo):



Su fórmula es $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Como el problema no especifica los coproductos que contienen titanio, la reducción orgánica puede ajustarse formalmente como la semirreacción



Esta ecuación es un balance de átomos y cargas; no implica un medio de reacción acuoso ácido. En la transformación real, el titanio reducido acepta el oxígeno.

Una segunda reacción de Diels–Alder da 7. El dieno conjugado reacciona con otra molécula del alquino **4**:



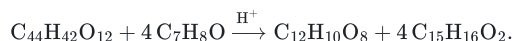
Los dos carbonos saturados del anillo original de seis miembros se convierten en un puente de etileno de un esqueleto de biciclo[2.2.2]octadieno. Cada uno de los otros dos puentes contiene un enlace doble, y cada carbono de estos dos enlaces dobles lleva un grupo éster.

Por tanto, **7** es el éster tetra-PMB del ácido biciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno-2,3,5,6-tetracarboxílico.

La escisión ácida de los grupos PMB da 8. Se eliminan los cuatro grupos PMB de los ésteres. El anisol, Coc1ccccc1, captura el electrófilo bencílico liberado de cada grupo protector. El producto de captura representado es el bis(4-metoxifenil)metano:

COc1ccc(Cc2ccc(OC)cc2)cc1

La ecuación global ajustada es



Así, **8** es el ácido tetracarboxílico, $C_{12}H_{10}O_8$. El esqueleto carbonado bicíclico y ambos enlaces dobles permanecen inalterados.

El cloruro de oxalilo da 9. El cloruro de oxalilo, $O=C(Cl)C(=O)Cl$, convierte cada uno de los cuatro grupos de ácido carboxílico en un cloruro de ácido:



Para los dibujos de **7–9**, conecte dos grupos CH cabeza de puente mediante tres puentes de dos carbonos. Uno es $-CH_2-CH_2-$; los otros dos son, cada uno, $-C(Q)=C(Q)-$, con:

Compuesto	Q
7	$-C(=O)O-PMB$
8	$-C(=O)OH$
9	$-C(=O)Cl$

Esto especifica las estructuras solicitadas sin asignar estereoquímica.

El análisis elemental confirma **9** de forma independiente. El porcentaje en masa restante corresponde al cloro:

$$w_{Cl} = 100.00 - 40.49 - 1.70 - 17.98 = 39.83\%.$$

Para una muestra de 100.00 g, utilizando las masas molares atómicas 12.01, 1.008, 16.00 y 35.45 $g\ mol^{-1}$,

$$\begin{aligned} n_C &= \frac{40.49}{12.01} = 3.371\ mol, \\ n_H &= \frac{1.70}{1.008} = 1.687\ mol, \\ n_O &= \frac{17.98}{16.00} = 1.124\ mol, \\ n_{Cl} &= \frac{39.83}{35.45} = 1.124\ mol. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$n_C : n_H : n_O : n_{Cl} \simeq 3 : 1.5 : 1 : 1 = 6 : 3 : 2 : 2.$$

La fórmula empírica es $C_6H_3Cl_2O_2$. El esqueleto conocido de doce carbonos requiere el doble de esta fórmula:



Su masa molar calculada es 355.97 $g\ mol^{-1}$, lo que da

$$w_C = 40.49\%, \quad w_H = 1.70\%, \quad w_O = 17.98\%,$$

en concordancia con todos los porcentajes proporcionados.

Las especies moleculares pequeñas de las ecuaciones son agua, O; hidrógeno, $[H][H]$; monóxido de carbono, $[C-]\#[O+]$; dióxido de carbono, $O=C=O$; y cloruro de hidrógeno, Cl .

9.2 — Aceptores de enlaces de hidrógeno

El anfitrión **1** es el anfitrión bis(difenilglicolurilo) unido mediante un anillo de benceno que se muestra en el enunciado. Su conectividad covalente es:

O=C1NC2(c3ccccc3)NC(=O)N3Cc4cc5c(cc4CN1C23c1ccccc1)CN1C(=O)NC2(c3ccccc3)NC(=O)N(C5)C12c1ccccc1

Su geometría en forma de U está especificada por el dibujo proporcionado; un SMILES de conectividad no describe la conformación de la cápsula ni su red de enlaces de hidrógeno.

Cada unidad de glicolurilo contiene dos grupos carbonilo de urea. Sus átomos de oxígeno poseen pares de electrones no compartidos que pueden aceptar enlaces de hidrógeno de los grupos NH del otro monómero:



Los pares de electrones no compartidos de los nitrógenos de urea están deslocalizados hacia los grupos carbonilo, por lo que estos nitrógenos no son los aceptores de enlaces de hidrógeno adecuados.

Por tanto, rodee con un círculo **los cuatro átomos de oxígeno carbonílicos**, es decir, los oxígenos carbonílicos superior e inferior de cada extremo de **1**.

9.3 — Número de enlaces de hidrógeno

Cada molécula de **1** contiene:

- Cuatro grupos NH donadores de enlaces de hidrógeno.
- Cuatro oxígenos carbonílicos aceptores de enlaces de hidrógeno.

El dímero tiene, por tanto, ocho donadores NH. En la cápsula cerrada, cada grupo NH dona un enlace de hidrógeno a un oxígeno carbonílico del otro monómero:

$$N_{\text{enlaces de hidrógeno}} = 2 \times 4 = \boxed{8}.$$

Así se cuentan ocho contactos donador–aceptor distintos, en lugar de contar por separado ambos extremos de un enlace de hidrógeno. Los entornos equivalentes con enlaces de hidrógeno también explican las señales NH equivalentes descritas en el problema.

9.4 — Ocupación por el disolvente

El anfitrión **2** es el anfitrión bis(glicolurilo) de mayor tamaño dibujado en el enunciado. Su SMILES de conectividad genérico se da a continuación, donde cada * representa un sustituyente R no especificado:

C1(C(=O)N3N(C9=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(=O)NC4(*)NC(=O)N(C5)C34*)=C9C2CCC1C(C(=O)N3N(C%10=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(

Cada cápsula contiene dos de estas moléculas anfitrionas. Su disposición espacial y la ubicación de los huéspedes dentro de la cavidad deben especificarse con palabras; los SMILES ordinarios no codifican la encapsulación.

Sea B el benceno- d_6 y F el fluorobenceno- d_5 , cuyos SMILES se dan en la sección Respuestas.

Para una cápsula llena con n moléculas de disolvente, las posibles composiciones de huéspedes son

$$B_n, B_{n-1}F, B_{n-2}F_2, \dots, F_n.$$

Hay $n + 1$ composiciones. Según el modelo de recuento de señales indicado en el problema, las tres señales observadas implican

$$n + 1 = 3 \implies \boxed{n = 2}.$$

Las medidas en los disolventes puros identifican las dos ocupaciones homogéneas:

$$4.60 \text{ ppm} : B_2@2_2,$$

$$4.71 \text{ ppm} : F_2@2_2.$$

La señal restante debe corresponder al par mixto:

$$4.82 \text{ ppm} : BF@2_2.$$

Así, los números de huéspedes son, respectivamente, $(2, 0)$, $(0, 2)$ y $(1, 1)$. No es necesario suponer que el desplazamiento químico de la cápsula mixta sea el promedio de los otros dos desplazamientos.

9.5 — Signos termodinámicos e identificación de las rectas

Utilizando la convención fija de estado estándar implícita en las constantes de asociación representadas, la relación de van 't Hoff es

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}.$$

En consecuencia,

$$\text{pendiente} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad \text{ordenada en el origen} = \frac{\Delta S}{R}.$$

Para la recta II, la pendiente es negativa y la ordenada en el origen es positiva. Por tanto,

$$\boxed{\Delta H_{II} > 0}, \quad \boxed{\Delta S_{II} > 0}.$$

Puesto que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

la variación positiva de entalpía se opone a la unión, mientras que la variación positiva de entropía aporta la contribución favorable. Por tanto, la recta II está **impulsada por la entropía**.

Los dos procesos de encapsulación explican las asignaciones.

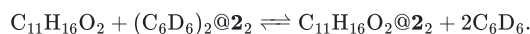
En el caso del metano, la cápsula más pequeña no contiene inicialmente benceno- d_6 :



La unión restringe la libertad de traslación y rotación del huésped, sin liberar ninguna molécula de disolvente encapsulada. Esto es coherente con la variación negativa de entropía de la recta I, cuya ordenada en el origen negativa y pendiente positiva indican

$$\Delta S_I < 0, \quad \Delta H_I < 0.$$

En el caso del ácido adamantano-1-carboxílico, un huésped sustituye a las dos moléculas de benceno- d_6 del interior de la cápsula más grande:



La liberación de dos moléculas de disolvente confinadas al seno del disolvente proporciona una ganancia de entropía que puede superar la pérdida de entropía asociada a la unión de una molécula de ácido. Esto explica el proceso impulsado por la entropía representado por la recta II.

Por tanto, las opciones que completan los huecos son:

Hueco	Resultado	Opción
(1)	ΔS positiva	A
(2)	ΔH positiva	A
(3)	La entropía, ΔS , es la fuerza impulsora	A
(4)	$\mathbf{1}_2$ y metano	A
(5)	$\mathbf{2}_2$ y ácido adamantano-1-carboxílico	B

La solución se comprobó con la solución oficial.