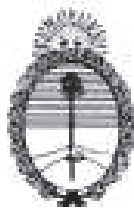


Auspicia y financiamiento



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

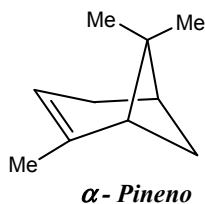
**21ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA**  
1 DE SETIEMBRE DE 2011  
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3

---

(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

---

**EJERCICIO 1. (a)** Tú cuentas con el siguiente compuesto:



Se desea realizar sobre dicho compuesto una reacción de hidrogenación catalítica.

(i) Escribe en el correspondiente recuadro el reactivo que permite realizar la transformación química de dicha reacción.

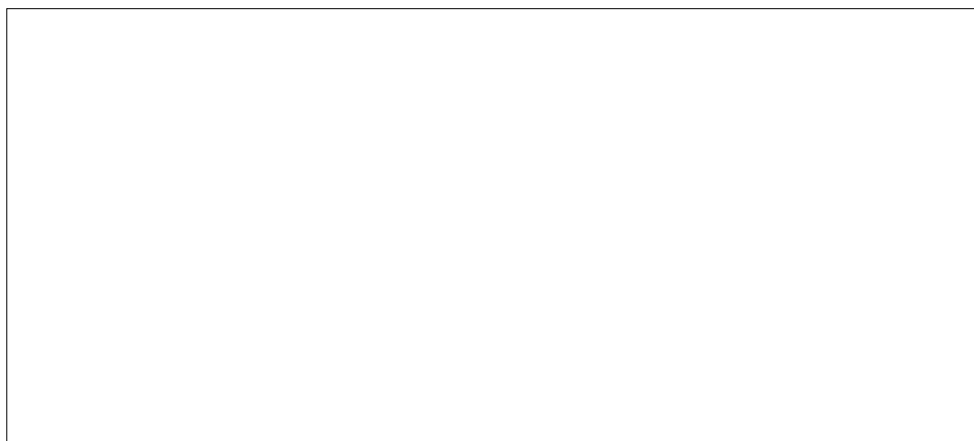
(ii) ¿Cuántos productos se forman? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

(I) Se forma un producto.

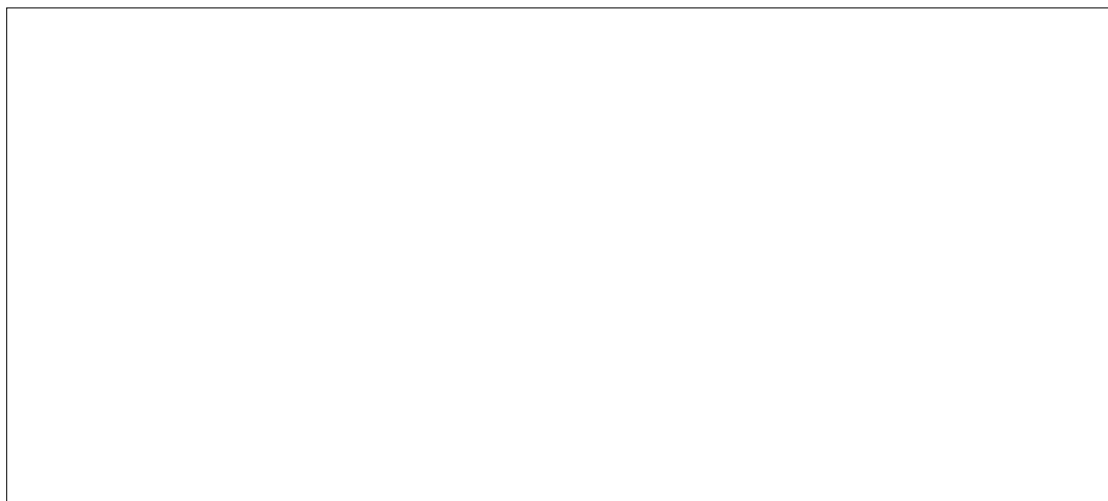
(II) Se forman dos productos.

(III) Se forman tres productos.

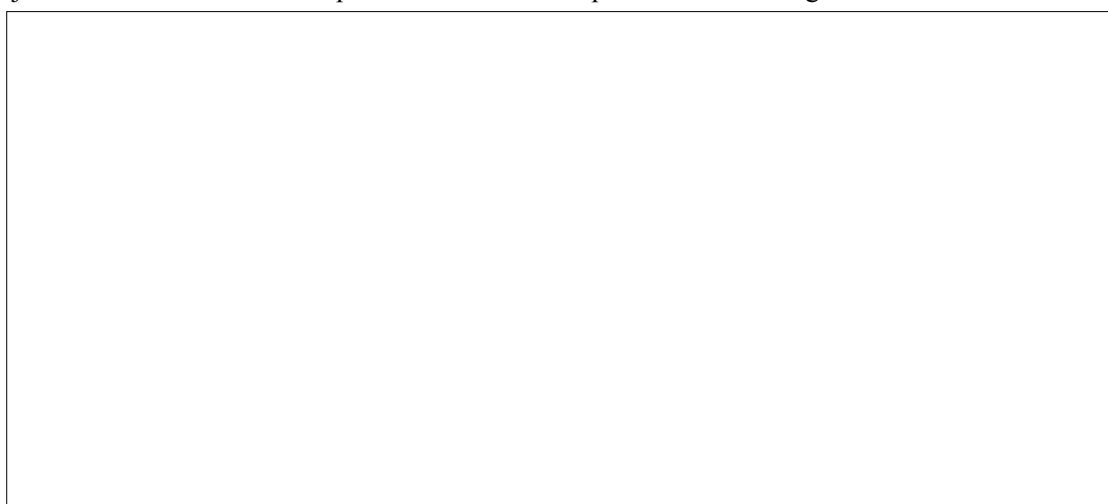
(iii) Dibújalos en el correspondiente casillero e identifica con un círculo los átomos de hidrógeno adicionados.



(iv) Determina y escribe la configuración absoluta de todos los centros estereogénicos presentes en los productos.



(v) Dibuja el estado de transición responsable de dar el/los productos de hidrogenación.



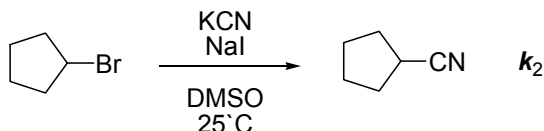
**(b)** En el laboratorio de la OAQ se llevaron a cabo los siguientes experimentos.

**Experimento-1.** Cuando se hace reaccionar al bromuro de ciclopentilo con KCN en dimetilsulfóxido, se observa que la reacción ocurre con una constante de velocidad  $k_1$ .



DMSO solvente denominado dimetilsulfoxido.

**Experimento-2.** Cuando se hace reaccionar al bromuro de ciclopentilo con KCN, pero en presencia de NaI, en dimetilsulfóxido, la reacción ocurre con una constante de velocidad  $k_2$ .



El resultado experimental es que  $k_2$  es mucho mayor que  $k_1$ .

(i) ¿De qué tipo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

- (a)  $E_2$        (b)  $S_N2$        (c) Adición electrofílica       (d) Sustitución nucleofílica

(ii) ¿Por qué la velocidad aumenta tanto con el agregado de NaI? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

(I) Porque el yoduro es un mejor grupo saliente.

(II) Porque durante el **Experimento 2** se forma un intermediario más reactivo que el propio bromuro de ciclopentilo.

(III) Porque las constantes de velocidades de ambos experimentos fueron mal medidos.

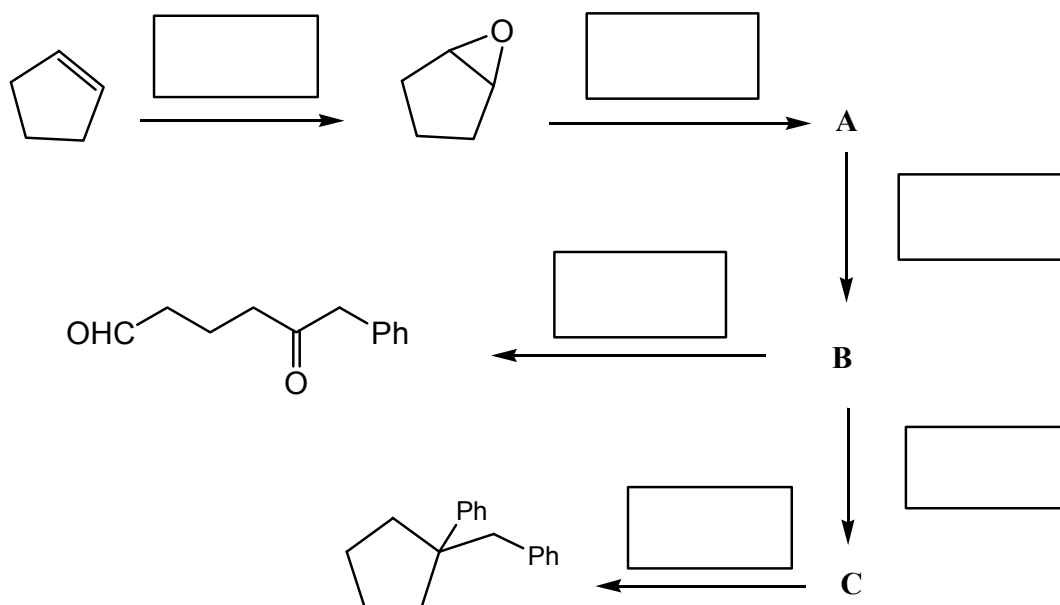
(IV) Porque el solvente empleado en el **Experimento 2** no es el adecuado.

(iii) Escribe en el correspondiente recuadro el mecanismo detallado del **Experimento 2**.

**EJERCICIO 2.** Tú cuentas con los siguientes reactivos:

- (a)  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{AcOH}$                       (b)  $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}_2$                       (c)  $\text{H}_2\text{O}; \text{calor}$   
(d) i)  $\text{O}_3$ ; ii)  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaOH}$                       (e) i)  $\text{PhCH}_2\text{Li} / \text{éter etílico}$ ; ii)  $\text{NH}_4\text{Cl}$                       (f)  $\text{HCl} / \text{calor}$   
(g) i)  $\text{O}_3$ ; ii)  $\text{Zn}^{+2} / \text{AcOH}$                       (h) i)  $\text{PhLi} / \text{éter etílico}$ ; ii)  $\text{NH}_4\text{Cl}$                       (i)  $\text{NaBr} / \text{DMSO}$   
(j)  $\text{HBr}$

Dichos reactivos son necesarios para desarrollar la siguiente secuencia sintética:



- (i) Escribe en los correspondientes recuadros del esquema de reacciones, los reactivos que seleccionarías para realizar cada transformación química.
- (ii) Dibuja las estructuras de los intermediarios A, B y C.

**EJERCICIO 3.**

(a) Ante la caída de ceniza volcánica en parte de la Provincia del Chubut se han realizado estudios para obtener información confiable sobre la composición química y física de la ceniza originada por la erupción del volcán chileno Puyehue. Afortunadamente, no se encontró azufre ni arsénico, dos peligrosas sustancias tóxicas. Tampoco cristobalita, que es una variante volcánica del cuarzo que puede causar problemas pulmonares y respiratorios en general, pues es nocivo en bronquios y alvéolos. Pero se conoce que en las erupciones volcánicas se liberan gases, siendo los componentes principales el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Otros compuestos detectados en gases volcánicos son el cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}$ ) y el fluoruro de hidrógeno ( $\text{HF}$ ). La mayor parte del  $\text{HCl}$  y del  $\text{HF}$  se disuelve en las gotitas de agua de la nube generada por la erupción, convirtiéndose en ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, respectivamente, los cuales bajan rápidamente a la tierra como lluvia ácida.

(i) Escribe las reacciones que pongan de manifiesto el comportamiento como ácidos, para el ácido clorhídrico (ácido fuerte) y para el ácido fluorhídrico ( $pK_a = 3,45$ ).

(ii) Si a 10 mL de una solución de HCl 0,1 % p/V se le agrega agua hasta obtener 2 L de solución, calcula el pH resultante.

(iii) Calcula el pH que resulta de disolver 0,002 moles de HF en 250 mL de agua.

(iv) Para determinar la acidez de una solución que contiene HCl y HF, se realizó una titulación ácido base. En dicha titulación, se tomaron 25 mL de la solución mezcla (HCl + HF) y se agregaron 75 mL de agua. Se encontró que fue necesario el agregado de 18 mL de una solución de NaOH 0,01 M para consumir completamente los protones provenientes de la solución ácida. Calcula la concentración total de protones (en molar) presentes en la solución ácida original.

(v) Indica cómo será el pH (ácido, básico o neutro) luego de realizada la titulación del punto anterior (es decir, luego del agregado de los 18 mL de la solución de NaOH 0,01 M).

**(b)** Responde si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Utiliza el recuadro para colocar tu respuesta, colocando una V en el caso que sea verdadera y una F en el caso que sea falsa.

(i) El ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{pK}_a = 3,3$ ) es más débil que el ácido cloroso ( $\text{HClO}_2$ ,  $\text{pK}_a = 1,96$ )

(ii) Se cuenta con una solución de  $\text{HNO}_3$  ( $\text{K}_a \text{ HNO}_3 = \infty$ ) 0,05 M y una de HAc ( $\text{K}_a \text{ HAc} = 1,8 \times 10^{-5}$ ) de la misma concentración. La primera requiere mayor volumen de una solución de NaOH 0,1 M para titularla por completo.

(iii) El ion sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) puede actuar como ácido y como base.

(iv) La disolución de  $\text{CO}_2(\text{g})$  en agua disminuye notablemente el pH de la misma.