

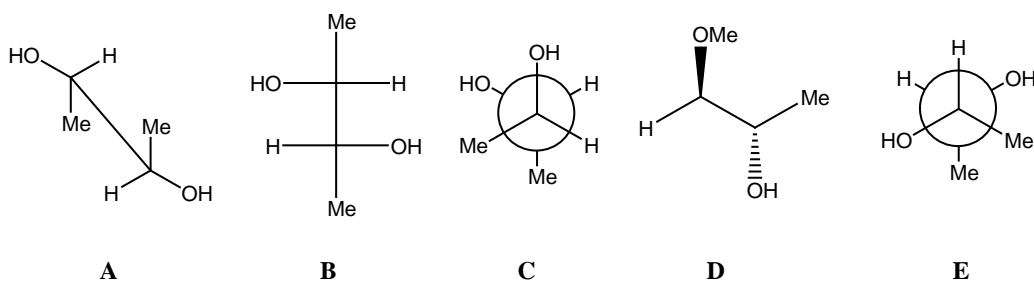
## 28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018

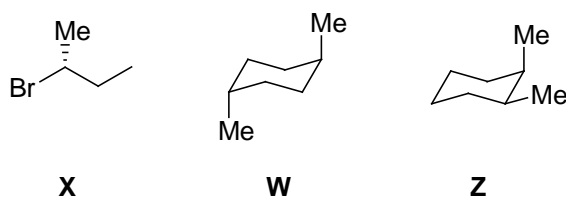
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3

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

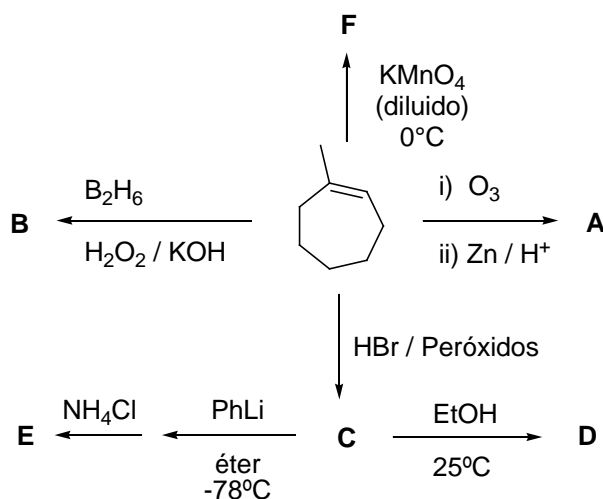
**EJERCICIO 1. (a)** Indica qué relación de estereoisomería existe entre los siguientes compuestos:



**(b)** Determina la configuración absoluta de todos los centros estereogénicos presentes en las moléculas dibujadas.

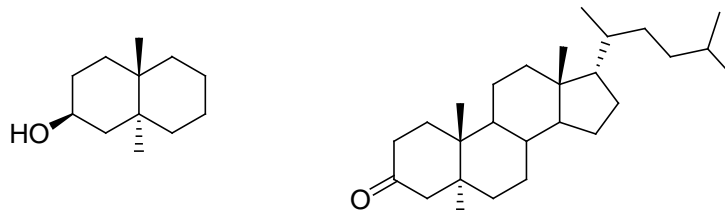


**(c) i)** Dibuja las estructuras de los productos que se obtienen en cada una de las reacciones mostradas en el esquema.

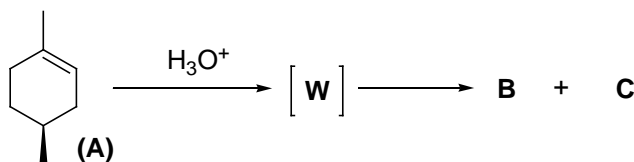


ii) Escribe el mecanismo de la reacción involucrada en la transformación de **C** a **D**.

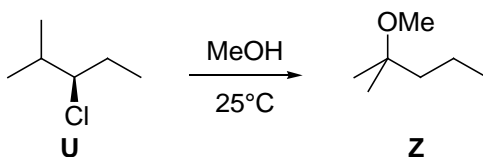
**(d)** En los siguientes compuestos, marca con un asterisco (\*) todos los centros estereogénicos presentes en cada molécula.



**EJERCICIO 2. (a)** El 1,4-dimetilciclohexeno (**A**) reacciona con agua acidulada para dar dos compuestos **B** y **C**.



- (i) Indica de qué tipo de reacción se trata.  
 (ii) Dibuja el intermediario de reacción **W**.  
 (iii) Dibuja la estructura de **B** y **C** e indica la relación de estereoisomería que existe entre ambos.
- (b)** Se cuenta con el siguiente resultado experimental,



Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción.

**EJERCICIO 3.** El ácido salicílico (o ácido 2-hidroxibenzoico,  $M_r = 138,12$  g/mol) recibe su nombre de *Salix*, la denominación latina del sauce, de cuya corteza fue aislado por primera vez. Se trata de un sólido incoloro que suele cristalizar en forma de agujas. Tiene una buena solubilidad en etanol y en éter, pero su solubilidad en agua es relativamente baja (2,48 g/L a 25 °C). Este producto sirve como materia prima para la obtención del ácido acetilsalicílico, comercialmente conocido como Aspirina. Si bien contiene dos grupos ácidos en su estructura, se puede considerar como un ácido monoprótico, comportamiento dado por el grupo carboxílico presente. Su  $pK_a$  a 25 °C vale 2,97. Para realizar tus cálculos, puedes nombrar al ácido salicílico como "HSal".

- (a)** Calcula el pH de una solución que contiene la máxima cantidad de ácido salicílico que se puede disolver en agua a 25 °C. Determina, además, la relación de concentraciones  $[Sal^-]/[HSal]$  en el equilibrio y la fracción disociada  $\alpha = [Sal^-] / [HSal]_{total}$  (donde  $[HSal]_{total}$  corresponde a  $[HSal] + [Sal^-]$ ).
- (b)** Determina la fracción de ácido salicílico disociada,  $\alpha$ , en una solución que se preparó a partir de una dilución 1:1000 de la del ácido salicílico de concentración 2,48 g/L.

(c) Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas, en los recuadros correspondientes:

- i- El grado de disociación de un ácido aumenta con la dilución de la solución.
- ii- El ácido salicílico en una dilución 1: 10000 de la solución 2,48 g/L se comporta prácticamente como un ácido fuerte.
- iii- Si 1 L de solución de ácido salicílico de concentración 2,48 g/L se le agregan 0,1 moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido (sin cambio de volumen), el pH de la solución resultante estará dado tanto por la disociación del ácido salicílico como por la del  $\text{NH}_4^+$ . ( $\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9,25$ ).
- iv- Si se diluye lo suficiente la solución de ácido salicílico 2,48 g/L, la concentración de HSal en el equilibrio será igual a cero.
- v- El grado de disociación del ácido salicílico en una solución de concentración 2,48 g/L es mayor al observado en una solución donde, además de ácido salicílico de dicha concentración, se encuentra presente el HCl en concentración  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ .


(d) Al laboratorio en el cual te desempeñas como técnico llega una muestra sólida que se sabe contiene ácido salicílico y otros compuestos sin comportamiento ácido base. Con el objetivo de determinar el % p/p de ácido salicílico en la muestra, decides llevar a cabo una titulación ácido base. Para ello pesas 0,0856 g de la muestra en una balanza analítica y la transfieres a un erlenmeyer de 250 mL. Agregas luego 50 mL de agua destilada, verificando que todo el sólido se disuelva. Procedes entonces a realizar la titulación con una solución valorada de NaOH de concentración 0,050 M ( $f = 0,9834$ ), gastando 11,4 mL del mismo hasta el viraje de la fenolftaleína (punto final de la titulación). La reacción que ocurre durante esta titulación ácido base es la siguiente:



Determina el %p/p del ácido salicílico en la muestra suministrada.

- (e) Si a 50,00 mL de una solución de ácido salicílico  $1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$  le agregas 10,00 mL de una solución de NaOH  $7,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ , calcula el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos (Dato adicional:  $K_w = 1 \times 10^{-14}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- (f) Si ahora a los 50,00 mL de la solución de ácido salicílico  $1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$  le agregas 15,00 mL de la solución de NaOH  $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , determina la fracción de HSal en el equilibrio, la cual podrás calcularla como  $[\text{HSal}]_{\text{equilibrio}} / [\text{HSal}]_{\text{total}}$ .
- (g) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F), en los recuadros correspondientes:

- i- En una solución de salicilato de sodio de concentración total  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  la concentración del anión salicilato en el equilibrio se puede considerar prácticamente idéntica a la total.
- ii- Una solución que es  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  en salicilato de sodio y 0,1 M en  $\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_b = 4,75$ ) presenta un pH prácticamente idéntico al de una solución que es únicamente 0,1 M en  $\text{NH}_3$ .
- iii- Si una solución de ácido salicílico  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  se lleva a  $\text{pH} = 7$ , la concentración de HSal en el equilibrio será despreciable frente a la de  $\text{Sal}^-$ .
- iv- El anión salicilato presenta una fuerza como base prácticamente idéntica a la de la butilamina ( $\text{pK}_b = 3,36$ ).
