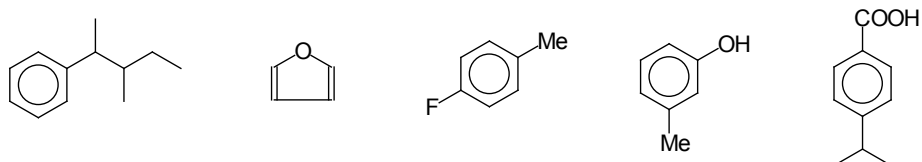


## Ejercicios de Entrenamiento

### Nivel 3 - Serie 3

**Ejercicio 1.** a) Nombra los siguientes compuestos:



b) Dibuja las estructuras de los siguientes compuestos:

*o*-nitroanilina

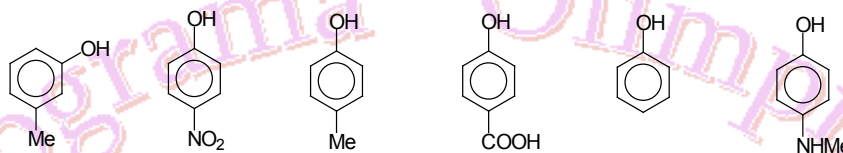
ácido *p*-toluensulfónico

*o*-xileno

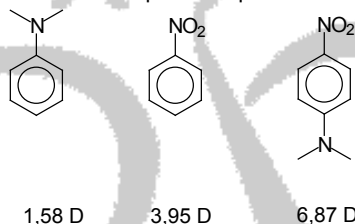
*p*-cresol

2,3-diaminofenol

c) Ordena los siguientes fenoles en orden creciente de acidez



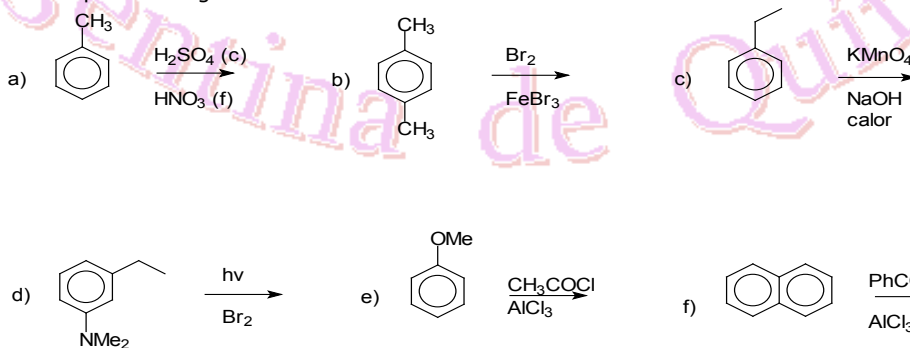
d) Las siguientes moléculas tienen los momentos dipolares que se indican:



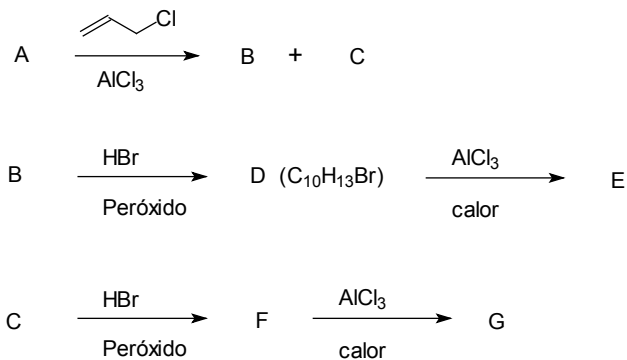
Justifica los valores experimentales obtenidos.

**Ejercicio 2.** Indica mediante estructuras de resonancia por qué el grupo metilo es *orto* y *para* director mientras que el grupo ciano es *meta* director.

**Ejercicio 3.** Completa las siguientes reacciones:



**Ejercicio 4.** A un compuesto **A** de fórmula molecular  $C_7H_8$  se le realizan las siguientes transformaciones químicas:



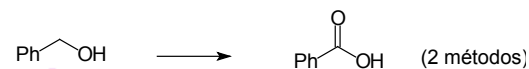
Sabiendo que **F** tiene igual fórmula molecular que **D** y que **E** y **G** son isómeros de posición, elucida las estructuras desde **A** hasta **G**.

**Ejercicio 5.** Los compuestos **A** a **E** tienen igual fórmula molecular ( $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ). Al ser tratados con  $\text{ZnCl}_2 / \text{HCl}$  se obtuvieron los siguientes resultados experimentales:

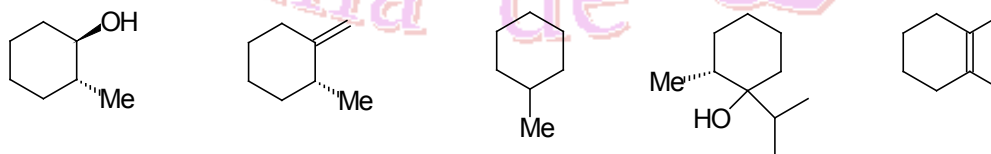
Sustrato	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Ensayo	++++	+++	NR	NR	+

donde NR significa: no reaccionó y (+) significa que el ensayo dio positivo. Planteando todos los isómeros posibles, justifica brevemente los resultados obtenidos.

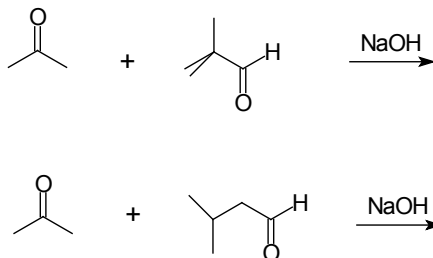
**Ejercicio 6.** A partir del alcohol correspondiente, indica en qué condiciones llevarías a cabo la transformación química.



**Ejercicio 7.** ¿Cómo convertirías la 2-metilciclohexanona en los siguientes compuestos?



**Ejercicio 8.** a) Indica los productos que se obtienen en las siguientes reacciones:



b) Dos compuestos **A** y **B** tienen la misma fórmula molecular:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ . El compuesto **A** reacciona con  $\text{I}_2 / \text{NaOH}$  (ensayo de iodoformo) mientras que el compuesto **B** no reacciona. Además, el compuesto **B** da positivo los ensayos de Tollens y de Fehling, pero el compuesto **A** no.

El compuesto **A** reacciona con  $\text{LiAlH}_4$  obteniéndose una solución que resultó ser una mezcla racémica y que da positivo el ensayo de Lucas. El compuesto **B** también reacciona con  $\text{LiAlH}_4$  pero la solución que se obtiene no desvía la luz polarizada. Además, dicha solución no da positivo el ensayo de Lucas. En base a los resultados experimentales, deduce las estructuras de **A** y de **B**.

**Ejercicio 9.** La solubilidad del  $\text{AgIO}_3$  en  $\text{KNO}_3$  0,5 mol/L es  $2,67 \times 10^{-4}$  mol/L a 25 °C. A 500 mL de la solución saturada se le agregan 0,0005 mol de  $\text{AgNO}_3$  (s). Calcula las concentraciones finales de iones plata y iodato en solución, la cantidad de  $\text{AgIO}_3$  precipitado y la cantidad de  $\text{AgIO}_3$  que queda en solución.

**R.:**  $[\text{Ag}^+] = 1,067 \times 10^{-3}$  mol/L;  $[\text{IO}_3^-] = 6,7 \times 10^{-5}$  mol/L;  $\text{AgIO}_3$  (ppdo.) = 0,0283 g;  $\text{AgIO}_3$  (solución) = 0,0094 g.

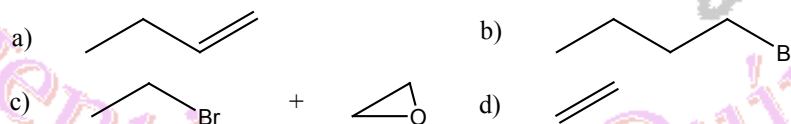
**Ejercicio 10.** ¿Cuánto cambia el pH al ir desde 1 % antes hasta 1 % después del punto de equivalencia en la titulación de carbonato de sodio 0,1 mol/L con ácido fuerte para llevarlo hasta carbonato ácido de sodio?

**R.:** 0,44 unidades de pH.

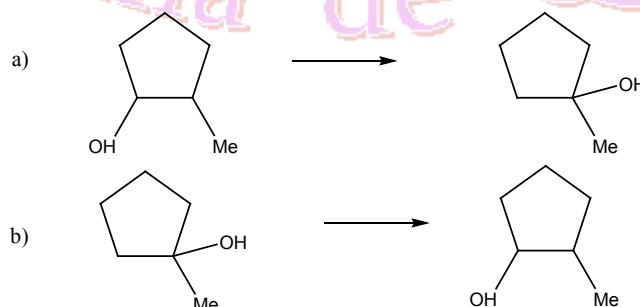
**Ejercicio 11.** La solubilidad del sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en agua es 9.5g/100 mL. ¿Cuál es el valor del  $K_{ps}$  para el sulfato de sodio?

**Ejercicio 12.** Determina la concentración de todas las especies presentes en una solución acuosa 0,2 mol/L de  $\text{HNO}_2$ . Dato:  $pK_a(\text{HNO}_2) = 3,35$

**Ejercicio 13.** Sintetiza 1-butanol, haciendo uso de reactivos inorgánicos a partir de:

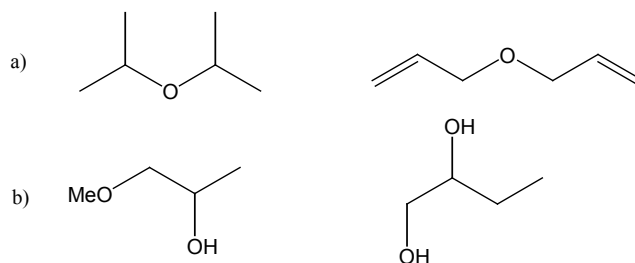


**Ejercicio 14.** ¿Cómo llevarías a cabo las siguientes transformaciones químicas?:

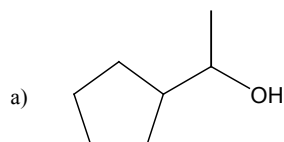


Discute la estereoquímica.

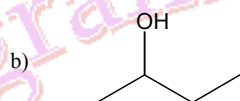
**Ejercicio 15.** i) Mediante el uso de reacciones químicas sencillas, ¿cómo distinguirías los siguientes pares de compuestos orgánicos?



ii) Propón métodos de síntesis que permitan obtener:



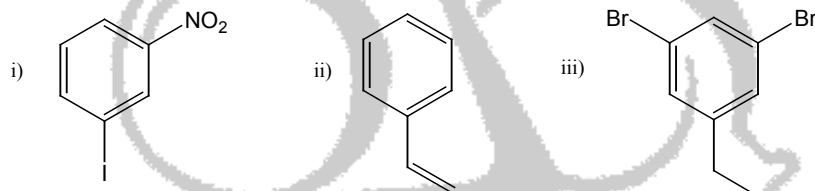
a partir de ciclopentanol



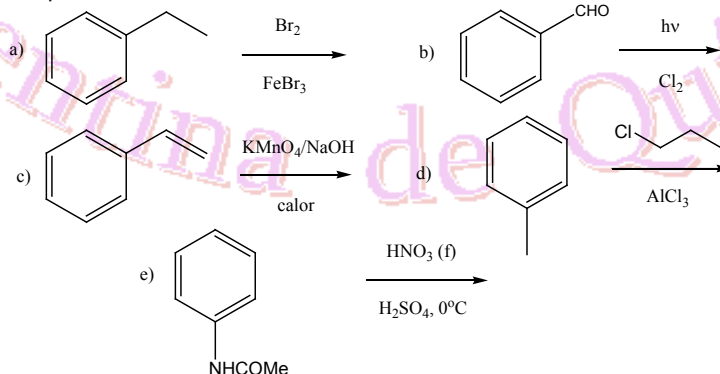
a partir de una olefina  
a partir de un halogenuro de alquilo  
a partir de un reactivo de Grignard

**Ejercicio 16.** a) dibuja la estructura de los siguientes compuestos: i) 1, 3, 5-triclorobenceno; ii) ácido m-bromobenzoico; iii) isopropilbenceno; iv) 4-bromo-2,3-dinitrotolueno.

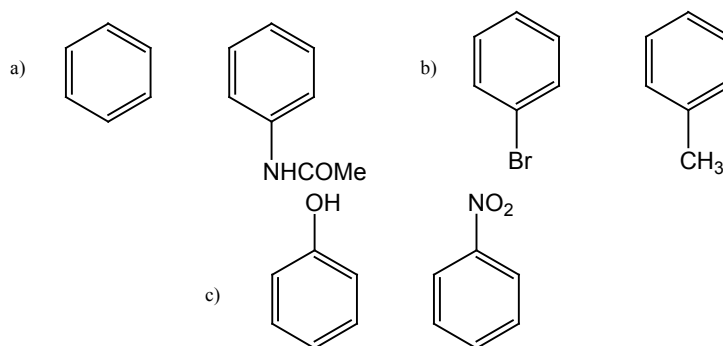
b) Nombra los siguientes compuestos según la nomenclatura de la IUPAC.



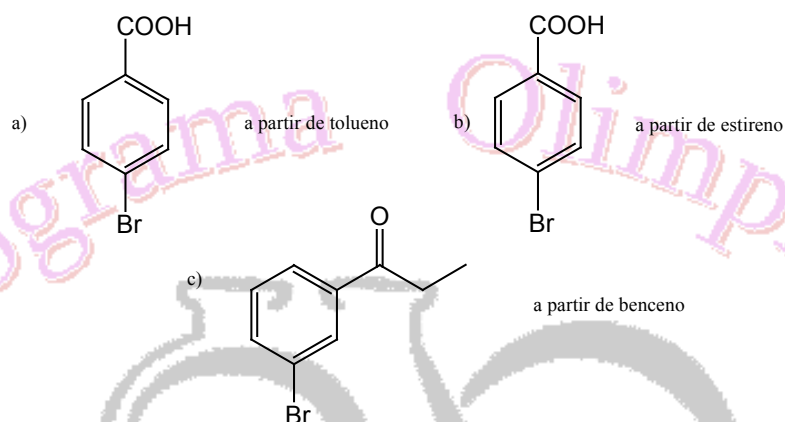
**Ejercicio 17.** Indica los productos de reacción en:



**Ejercicio 18.** ¿Qué compuesto de cada uno de los siguientes pares de electrones es más reactivo en la bromación aromática?:

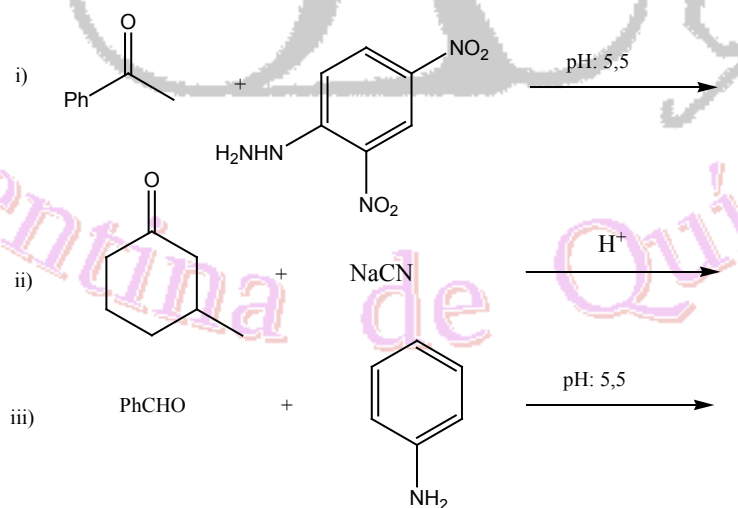


**Ejercicio 19.** Sugiere la síntesis de los siguientes compuestos:



(Supón que pueden separarse los isómeros orto, meta y para).

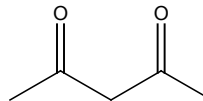
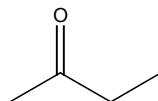
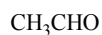
**Ejercicio 20.** a) Indica el producto que se obtendría en las siguientes reacciones:



b) Indica cómo prepararías las siguientes sustancias a partir de compuestos orgánicos que contengan seis o menos átomos de carbono:



c) Ordena por acidez creciente los siguientes compuestos:



Justifica.

**Ejercicio 21.** Un hidrocarburo aromático A de fórmula molecular  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ , que se utiliza como materia prima para la producción de resinas fenólicas y combustible para aviones, origina, por tratamiento con  $\text{KMnO}_4$  caliente, un compuesto B de fórmula molecular  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ . Por tratamiento de A con  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$  se obtienen dos monobromoderivados.

El compuesto A se obtiene como producto mayoritario por tratamiento de benceno con 1-cloropropano o 2-cloropropano en presencia de  $\text{AlCl}_3$ .

a) Propón una estructura para los compuestos A y B. Justifica.

b) Formula las reacciones involucradas.

c) ¿A qué se debe que se forme el mismo compuesto A en la reacción de benceno con 1-cloropropano o con 2-cloropropano?

**Ejercicio 22.** La reacción de fenol con  $\text{Br}_2$  da como productos los derivados mono, di y tribromados, según la cantidad de bromo que se utilice. Si la reacción se realiza en medio básico diluido se obtiene sólo el derivado tribromado. Justifica este resultado.

**Ejercicio 23.** Al sulfonar tolueno a  $100^\circ\text{C}$  se obtienen las siguientes proporciones de productos monosustituídos: ác. o-toluensulfónico (13%), ác. m-toluensulfónico (8%) y ác. p-toluensulfónico (79%). A  $0^\circ\text{C}$  estas proporciones son: isómero orto (43%), isómero meta (4%) e isómero para (53%).

a) Teniendo en cuenta que las reacciones de sulfonación son reversibles, ¿cómo puedes explicar los distintos porcentajes relativos que se forman a la temperatura superior y a la temperatura inferior?

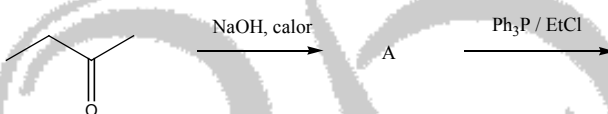
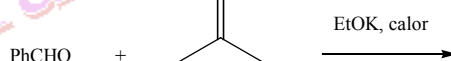
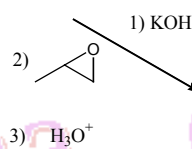
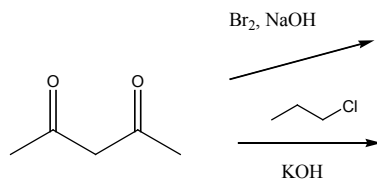
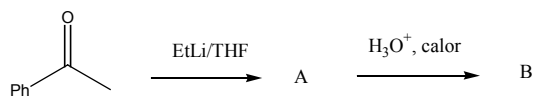
b) ¿Cuál ácido toluensulfónico parece ser más estable, el orto o el para? Justifica.

c) ¿Almacenarías alguno de estos compuestos en solución acuosa? ¿Por qué?

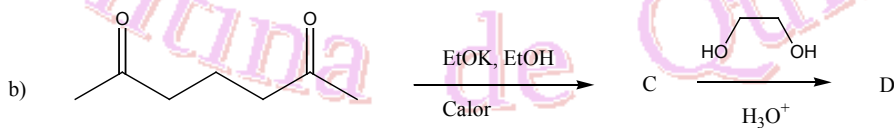
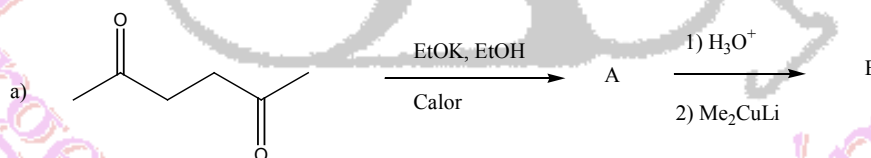
**Ejercicio 24.** (a) ¿Cuál de los siguientes compuestos produce una prueba de Tollens negativa (i) 3-octanona, (ii) benzaldehído, (iii) ciclopentanona?

(b) ¿Qué prueba química podrías utilizar para identificar los contenidos de tres botellas sin rotular si se sabe que contienen 1-propanol, propanal y propanona?

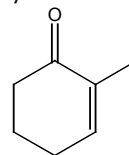
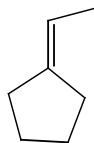
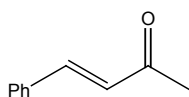
**Ejercicio 25.** Indica los productos que esperarías obtener en las siguientes transformaciones químicas:



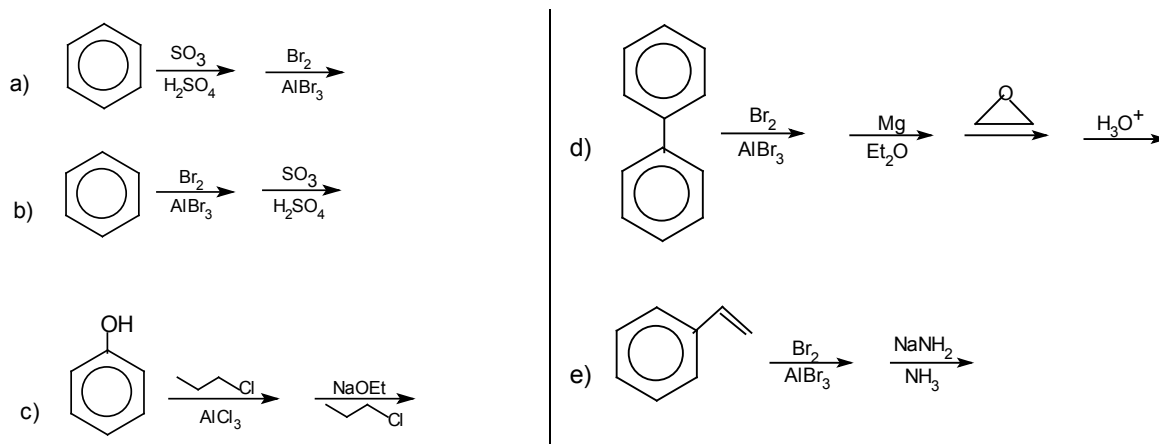
**Ejercicio 26.** Predice los productos que se obtendrían en las siguientes reacciones químicas:



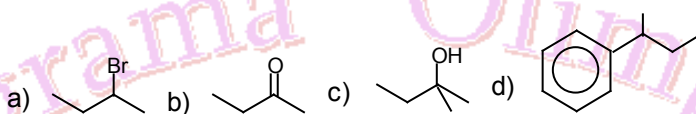
**Ejercicio 27.** Sintetiza los siguientes compuestos a partir de aldehidos y cetonas sencillas:



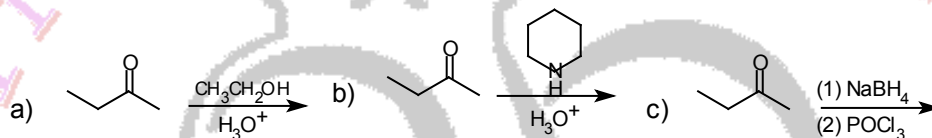
**Ejercicio 28.** Dibuja la estructura del producto principal que se obtiene de cada una de las secuencias siguientes:



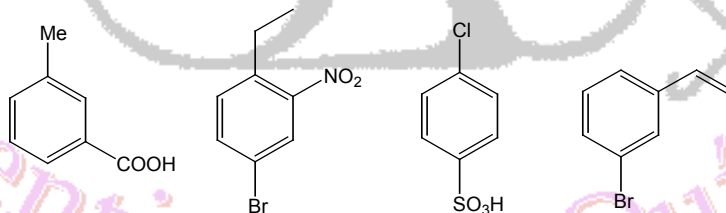
**Ejercicio 29.** Explica los reactivos y las condiciones necesarias para convertir 2-butanol en cada uno de los siguientes compuestos:



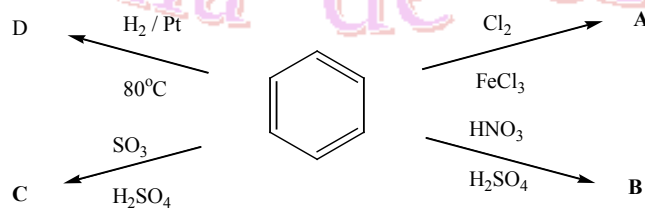
**Ejercicio 30.** Predice el producto esperado, en su caso, de cada una de las reacciones siguientes:



**Ejercicio 31.** Nombra los compuestos aromáticos siguientes:



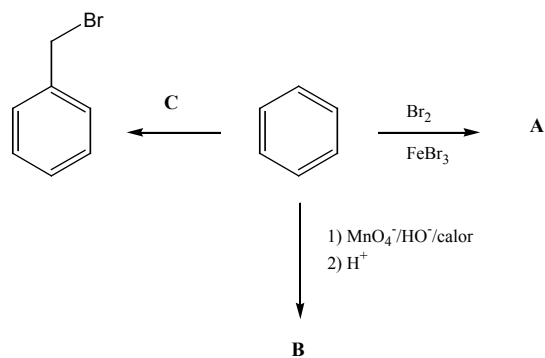
**Ejercicio 32.** Indica los productos de las reacciones siguientes:



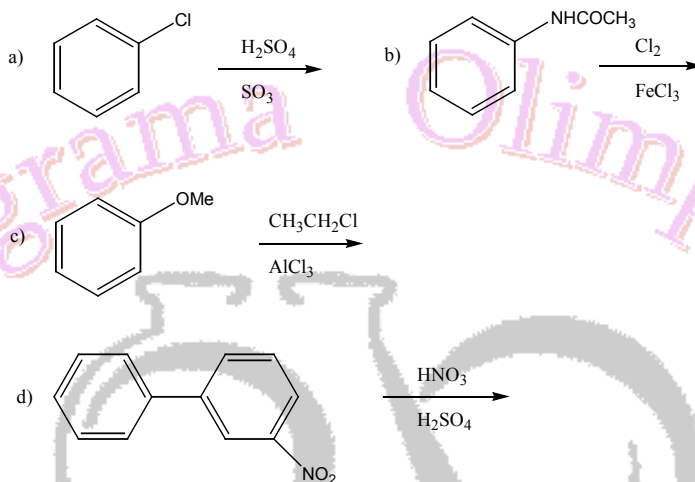
Justifica los resultados mediante los mecanismos de reacción. Indica la estabilidad del intermediario de reacción.

**Ejercicio 33.** Completa las reacciones siguientes:

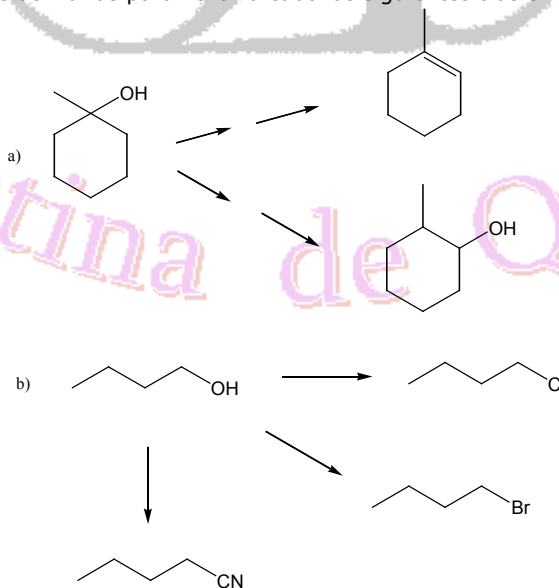




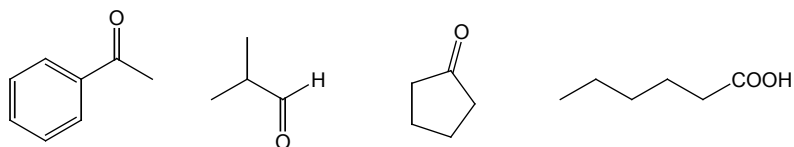
**Ejercicio 34.** Predice los productos principales que se obtienen en las reacciones siguientes:



**Ejercicio 35.** ¿Qué reactivos utilizarías para llevar a cabo las siguientes transformaciones químicas?:

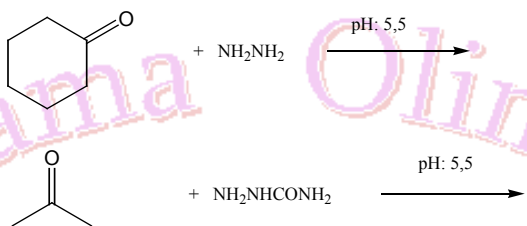
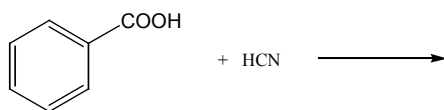


**Ejercicio 36.** Indica a partir de qué alcoholes se obtendrían los productos siguientes:

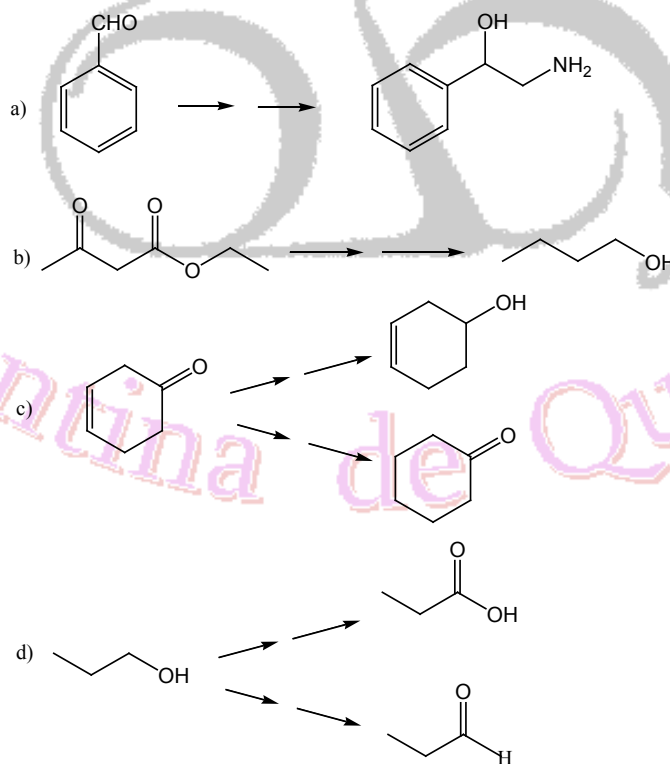


Indica además qué reactivo emplearías para realizar dichas transformaciones.

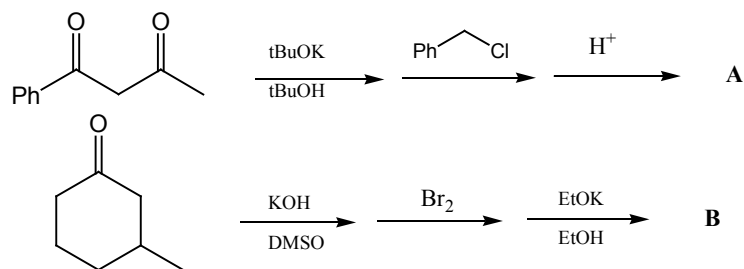
**Ejercicio 37.** Completa las siguientes reacciones indicando el mecanismo involucrado. Indica cuál especie actúa como nucleófilo en cada caso en función del pH de la reacción:



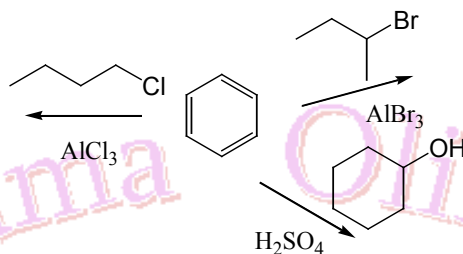
**Ejercicio 38.** Realiza las siguientes transformaciones químicas:



**Ejercicio 39.** Indica los productos que esperarías obtener en las siguientes transformaciones químicas:



**Ejercicio 40a)** ¿Qué productos se forman en cada una de las alquilaciones de Friedel y Crafts que se indican a continuación?

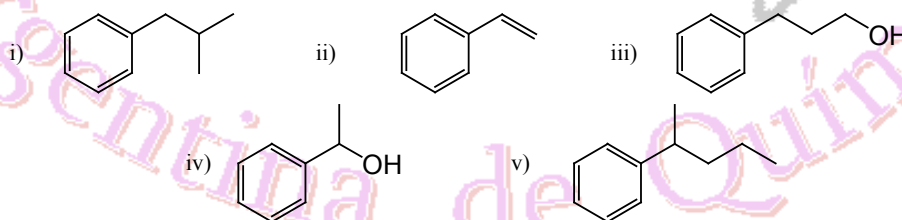


**b)** Completa la siguiente secuencia de reacciones:

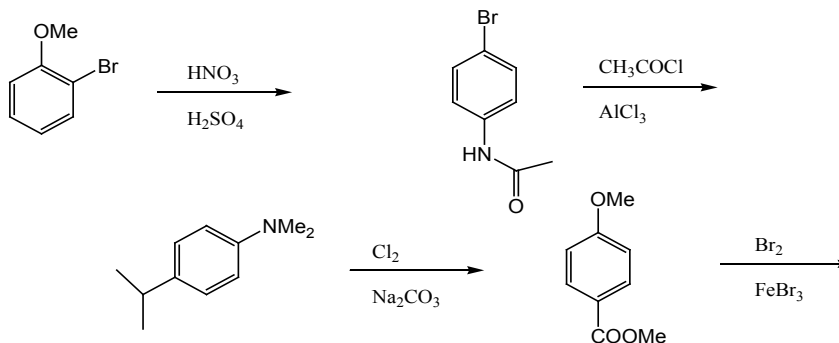


Indica por lo menos tres reactivos posibles para C.

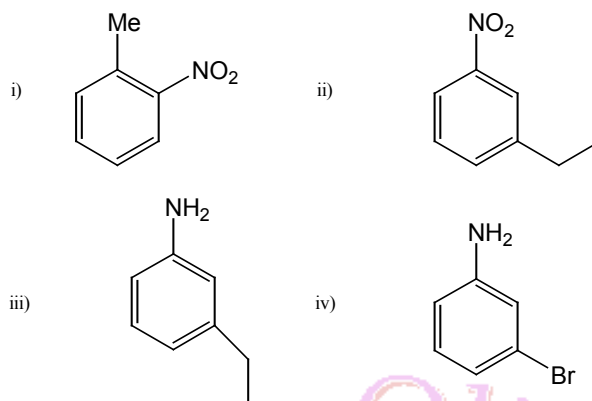
**c)** Idea una síntesis para obtener cada uno de los compuestos siguientes a partir de benceno y cualesquiera otros reactivos necesarios:



**Ejercicio 41. a)** Predice la regioquímica del producto de monosustitución que se espera en cada caso:



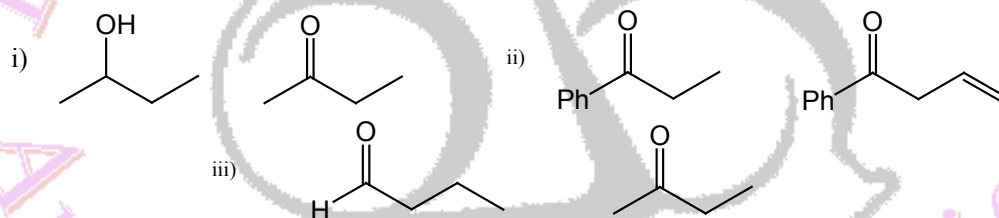
**b)** Identifica los reactivos necesarios y el orden en el que se deben utilizar para preparar cada uno de los compuestos siguientes a partir de benceno:



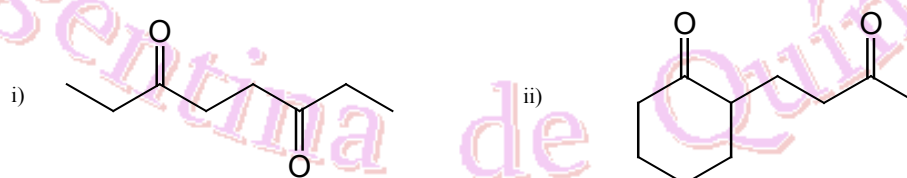
**Ejercicio 42. a)** Determina la estructura del producto o productos que se forman cuando se trata pentanal con cada uno de los siguientes reactivos:

- i)  $\text{NaBH}_4 / \text{EtOH}$     ii) 1)  $\text{LiAlH}_4 / \text{THF}$  2)  $\text{H}^+$     iii)  $\text{NaCN} / \text{H}^+$     iv)  $\text{PhNHNH}_2$   
 v) 1)  $\text{MeBr} / \text{Mg}$  2)  $\text{H}^+$     vi)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} / \text{H}^+$     vii)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

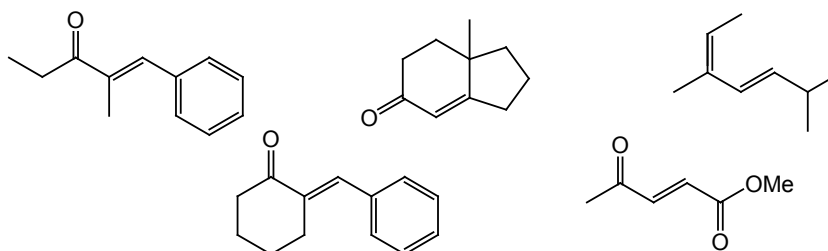
**b)** Propone un ensayo químico que permita distinguir los siguientes pares de compuestos:



**Ejercicio 43. a)** Dibuja la estructura del producto de condensación aldólica de cada una de las siguientes dicetonas:



**b)** ¿Cómo procederías para sintetizar los siguientes compuestos carbonílicos haciendo uso de la reacción de condensación aldólica?





**Ejercicio 44.** Dibuja la estructura de los siguientes compuestos:

a) *o*-bromotolueno

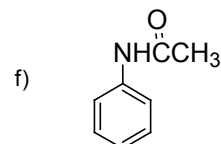
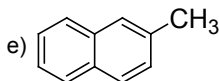
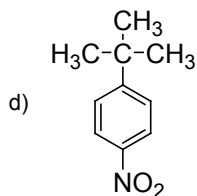
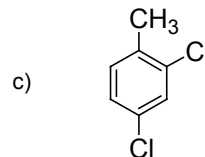
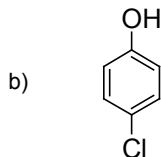
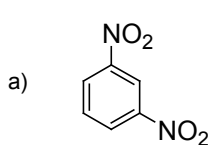
b) *p*-divinilbenceno

c) bromuro de bencilo

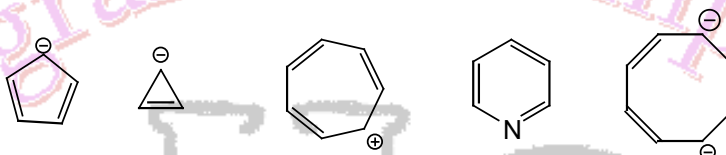
d) 4-bromo-2,6-diclorotolueno

e) *o*-etilnilina

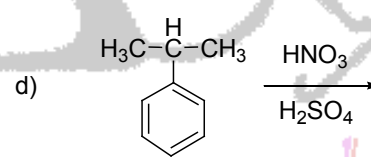
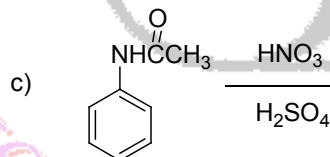
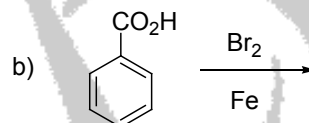
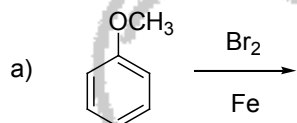
**Ejercicio 45.** Nombra los siguientes compuestos:



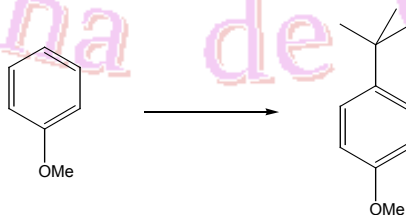
**Ejercicio 46.** Indica cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos y en tales casos, dibuja todas las estructuras de resonancia:



**Ejercicio 47.** Indica los productos que se obtienen en las siguientes reacciones:



**Ejercicio 48.** La siguiente transformación química puede lograrse empleándose los reactivos cloruro de *tert*-butilo o bien *tert*-butanol.



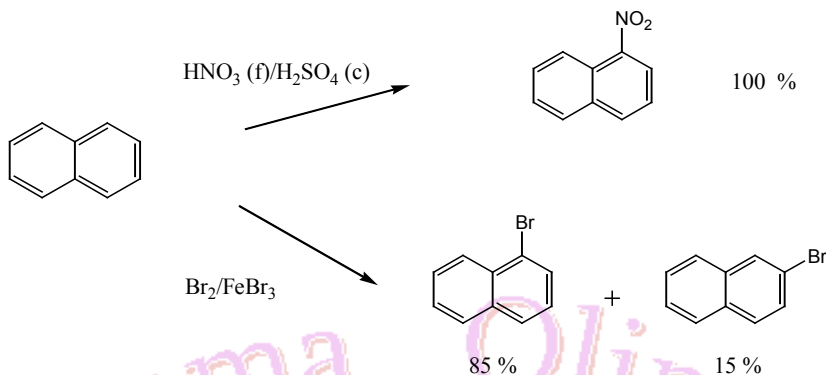
- Indica las condiciones experimentales para lograr la transformación química usando ambos reactivos.
- ¿Cuál es el electrófilo?
- ¿Cuántos regioisómeros se obtienen en la reacción química? Justifica mediante estructuras de resonancia.
- Partiendo del anisol (fenilmetiléter), ¿qué producto mayoritario obtendrías al hacerlo reaccionar con cloruro de neopentilo (cloruro de 2,2-dimetilpropano)?

**Ejercicio 49.** Existen tres regioisómeros del xileno (dimetilbenceno) que se cloran a distintas velocidades relativas: (A) 200 : (B) 2 : (C) 1.



- i) Dibuja las estructuras de A, B y C.
- ii) Indica el reactivo de halogenación.
- iii) Justifica por qué se observa este hecho experimental.

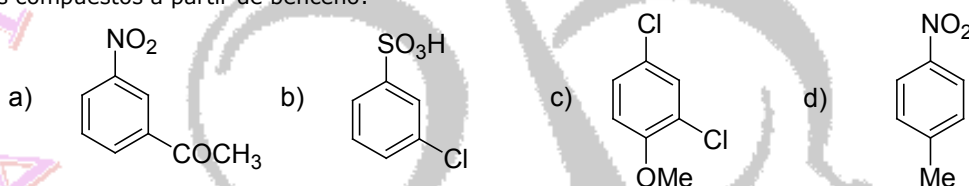
**Ejercicio 50.** Mediante estructuras de resonancia explica por qué se observan los siguientes hechos experimentales.



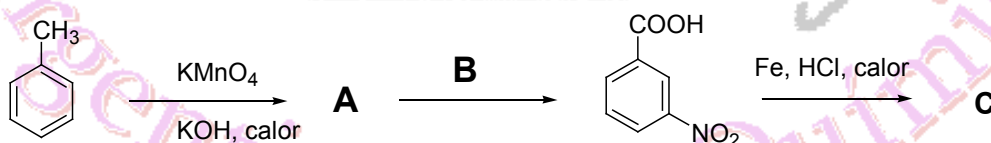
**Ejercicio 51.** Indica la regioquímica preferida en la reacción de Friedel-Craft para:

- |                            |                         |                                   |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| a) tolueno                 | b) nitrobeneno          | c) acetanilida (fenilacetamida)   |
| d) anisol (fenilmetiléter) | e) <i>p</i> -clorofenol | f) acetofenona (fenilmetilcetona) |
| g) <i>o</i> -clorotolueno  |                         |                                   |

**Ejercicio 52.** Indica una secuencia sintética, explicitando reactivos e intermediarios de reacción, para los siguientes compuestos a partir de benceno:



**Ejercicio 53.** Completa reactivos y productos en la siguiente secuencia:

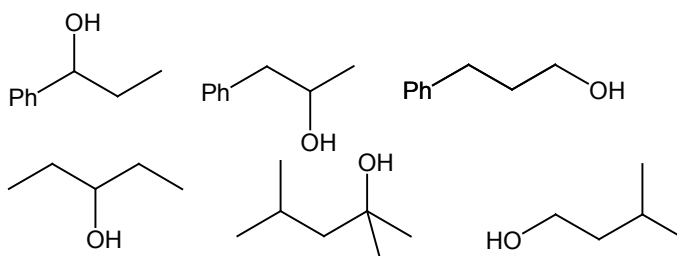


**Ejercicio 54.** En química orgánica se denomina "test de reconocimiento" a aquel que es capaz de identificar un grupo funcional mediante una señal, tal como: cambio de color, aparición de fases, aparición de precipitados, obtención de un derivado, etc.

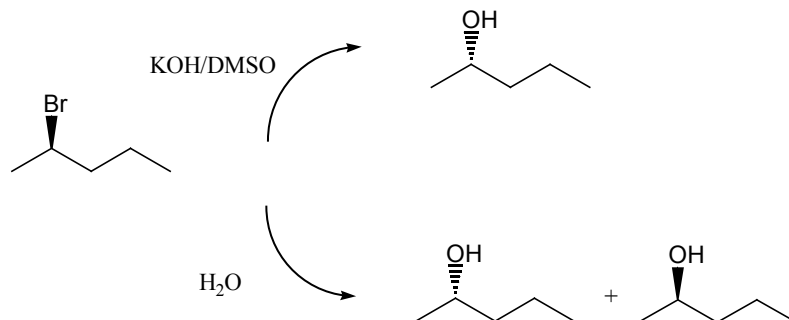
Para los siguientes ensayos sencillos, escribe la ecuación química e indica la señal observada:

- |                                      |                      |                    |                    |
|--------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| a) Test de Lucas                     | b) Test de iodoformo | c) Test de Fehling | d) Test de Tollens |
| e) Test de 2,4-dinitrofenilhidracina | f) Test de Bayer     |                    |                    |

**Ejercicio 55.** a) Indica para cada terna, cuál es el alcohol que se deshidrata más rápidamente. Justifica.



- b) Indica qué productos se obtienen en la reacción de deshidratación del item (a).  
 c) Explica el siguiente hecho experimental:



**Ejercicio 56.** i) Indica qué productos se obtienen al tratar el 2-butanol con:  
 a) PBr<sub>3</sub>      b) SOCl<sub>2</sub> (cloruro de tionilo)      c) TsCl (cloruro de tosilo o cloruro de p-toluensulfonilo)  
 Escribe el mecanismo de las reacciones.

- ii) Indica la estereoquímica de los productos obtenidos en el item (i) si partes de (R)-2-butanol.  
 iii) Este tipo de reacciones tiene una importante aplicación en síntesis orgánica. Indica reactivos e intermediarios de reacción para llevar a cabo la siguiente transformación química.



- iv) Indica qué productos se obtienen al tratar al *n*-butanol con: a) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / H<sup>+</sup>; b) CrO<sub>3</sub> / Piridina.

**Ejercicio 57.** I) Indica qué productos se obtienen al tratar 2-metilciclohexeno con:

- a) i) Hg(OAc)<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O      ii) NaBH<sub>4</sub>  
 b) i) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / éter      ii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / KOH

II) Los dioles o 1,2-glicoles están presentes en muchos productos naturales. En química orgánica se pueden sintetizar fácilmente a partir de un alqueno con: a) OsO<sub>4</sub> / KOH; b) KMnO<sub>4</sub> / KOH  
 Ejemplifica estas reacciones con ciclohexeno.

III) Los dioles también puede obtenerse a partir del tratamiento de un epóxido con agua en medio ácido o en medio básico. Ejemplifica con el siguiente compuesto:



¿Qué puedes decir sobre la estereoquímica de estas reacciones?

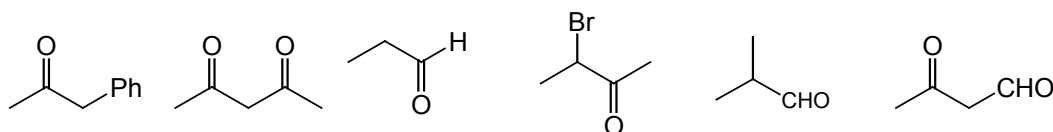
**Ejercicio 58.** Indica qué productos se obtienen al tratar un aldehído y una cetona con los siguientes reactivos. Justifica.

- a) KMnO<sub>4</sub> / KOH; calor      b) etilenglicol / H<sup>+</sup>      c) NaCN      d) NaOH; calor      e) Ph<sub>3</sub>P / EtBr / *n*BuLi      f) NaBH<sub>4</sub> / MeOH  
 g) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / H<sup>+</sup>      h) PhLi / éter      i) etiléntioglicol / H<sup>+</sup>      j) LiAlH<sub>4</sub> / éter

**Datos útiles:**

**item i)** etiléntioglicol: ; **item b):** etilenglicol: ; **item e):** reactivo de Wittig.

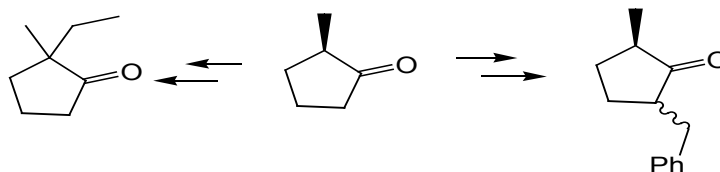
**Ejercicio 59.** a) Ordena los siguientes compuestos según la acidez creciente del carbono α:



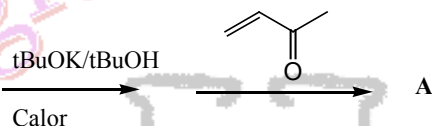
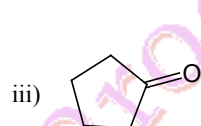
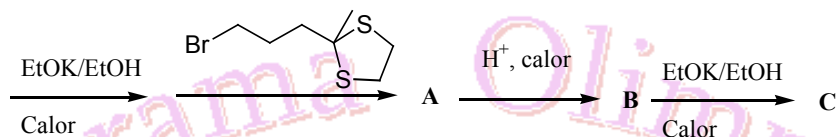
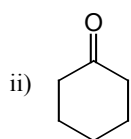
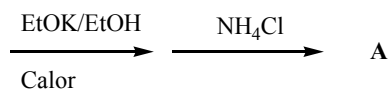
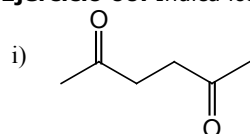
- b) Define control cinético y control termodinámico de una reacción. Indica qué reactivos conoces para llevar

a cabo reacciones en ambas condiciones.

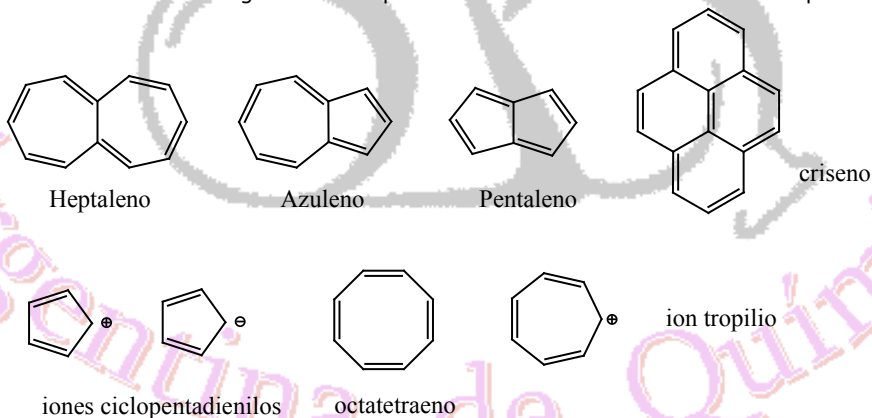
c) Indica qué reactivos utilizarías para realizar las siguientes transformaciones químicas:



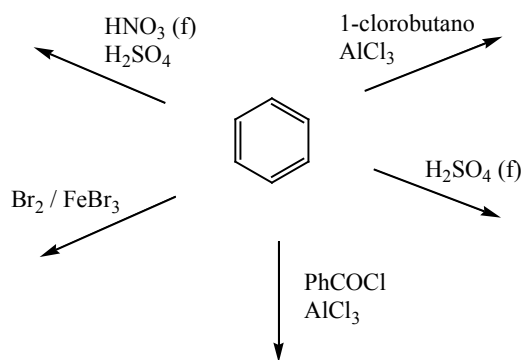
**Ejercicio 60.** Indica los productos que se obtienen en las siguientes reacciones.



**Ejercicio 61.** Indica cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos. Justifica tu respuesta.

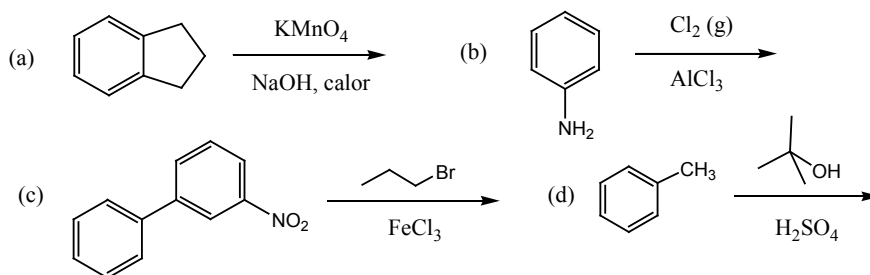


**Ejercicio 62.** Dibuja los productos que se forman en el siguiente esquema de reacciones.

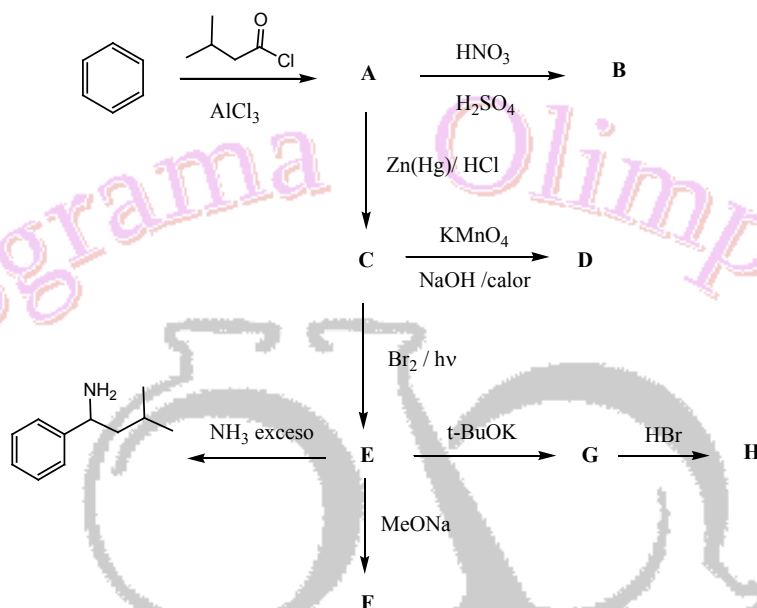


**Ejercicio 63.** Predice los productos que se obtienen en las siguientes reacciones.





**Ejercicio 64.** Proporciona las estructuras de los productos e intermediarios que se forman en la siguiente serie de reacciones.



**Ejercicio 65.** (i) Predice cuál miembro de cada par de compuestos siguientes tendrá el punto de ebullición más elevado.

- (a) 1-hexanol y 3,3-dimetil-1-butanol  
 (b) 2-hexanona y 2-hexanol  
 (c) 2-hexanol y 1,5-dihexanodiol

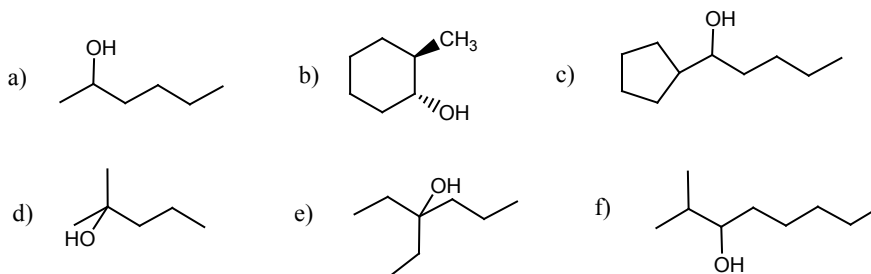
(ii) Predice cuál miembro de cada par de compuestos siguientes cuál tendrá mayor acidez y justifica brevemente tu selección.

- (a) ciclopentanol y 3-clorofenol  
 (b) n-hexanol y 2-clorohexanol

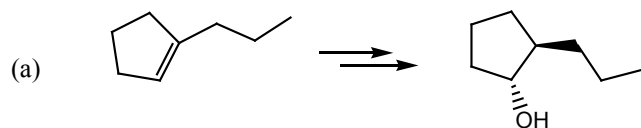
(iii) Predice cuál miembro de cada terna de compuestos siguientes será más soluble en agua y explica brevemente tu razonamiento.

- (a) n-butanol, 2-metil-1-propanol y 2-metil-2-propanol  
 (b) clorociclohexano, ciclohexanol y 1,2-ciclohexanodiol

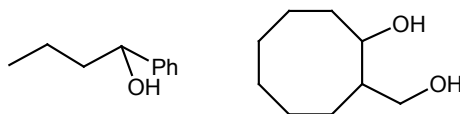
**Ejercicio 66.** Indica cómo sintetizarías los siguientes alcoholes partiendo de alquenos adecuados.



**Ejercicio 67.** Indica cómo lograrías las siguientes transformaciones.



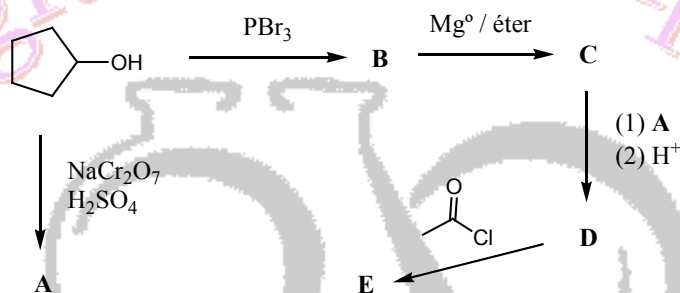
(b) A partir de un compuesto carbonílico adecuado.



(c)  $(S)$ -2-clorohexano  $\longrightarrow$   $(R)$ -2-bromohexano

(Sugerencia: utiliza un intermediario alcohólico)

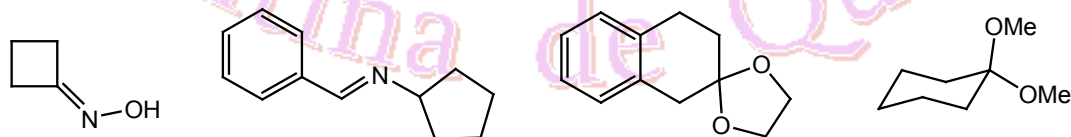
**Ejercicio 68.** Indica los intermediarios y los productos que se forman en el siguiente esquema de reacciones.



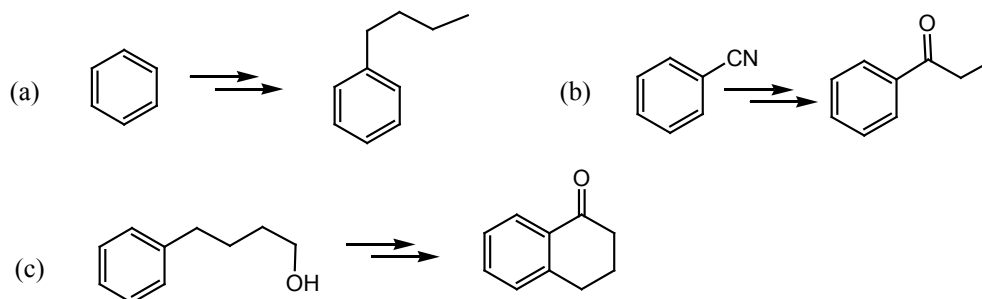
**Ejercicio 69.** Dibuja los productos que se forman cuando la ciclopentanona reacciona con los siguientes reactivos:

- (i)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{H}^+$     (ii)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$     (iii) Hidroxilamina con ácido débil  
 (iv) reactivo de Tollens    (v) etilenglicol y  $\text{H}^+$     (vi)  $\text{PhMgBr}$ , seguido de  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 (vii)  $\text{NaCN}$     (viii) fenilhidrazina con un ácido débil

**Ejercicio 70.** Indica cómo se pueden sintetizar los siguientes compuestos a partir de compuestos carbonílicos adecuados:

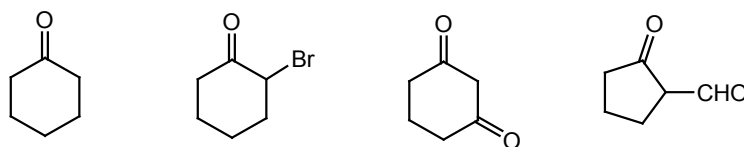


**Ejercicio 71.** Indica cómo se podrían lograr las siguientes transformaciones químicas:

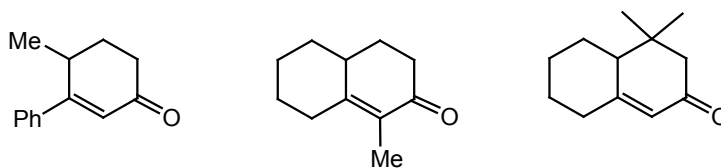




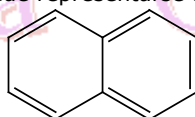
**Ejercicio 72.** Ordena los siguientes compuestos por acidez creciente.



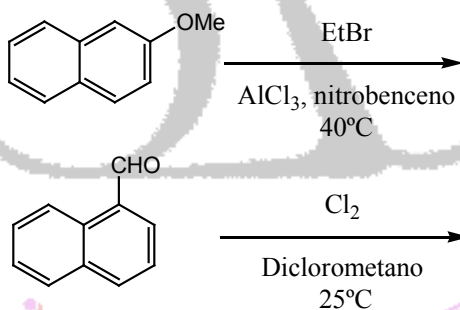
**Ejercicio 73.** Indica cómo se podría usar la anelación de Robinson para preparar los siguientes productos a partir de los sustratos adecuados.



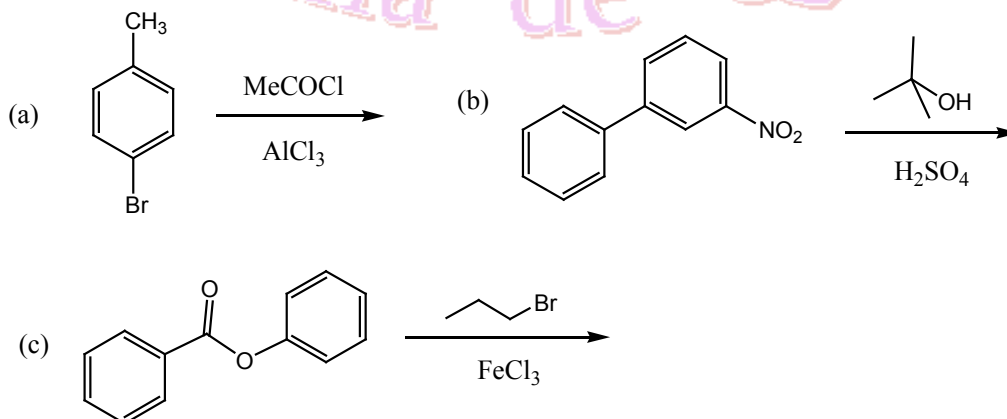
**Ejercicio 74.** La estructura del naftaleno puede representarse así:



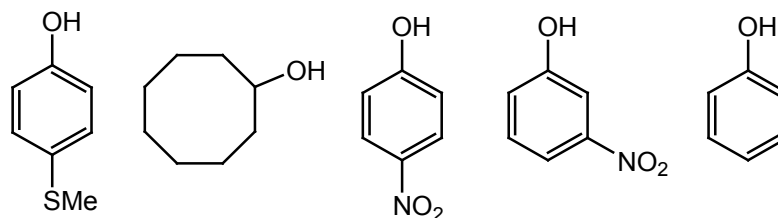
- Dibuja todas las estructuras de resonancia posibles que presenta el naftaleno al reaccionar con un electrófilo genérico ( $E^+$ ).
- El naftaleno reacciona con la mezcla sulfonítrica ( $HNO_3(c) / H_2SO_4$ ) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  para dar exclusivamente 1-nitronaftaleno. Justifica este hecho experimental.
- Mediante estructuras de resonancia indica la regioquímica que esperarías para las siguientes transformaciones químicas.



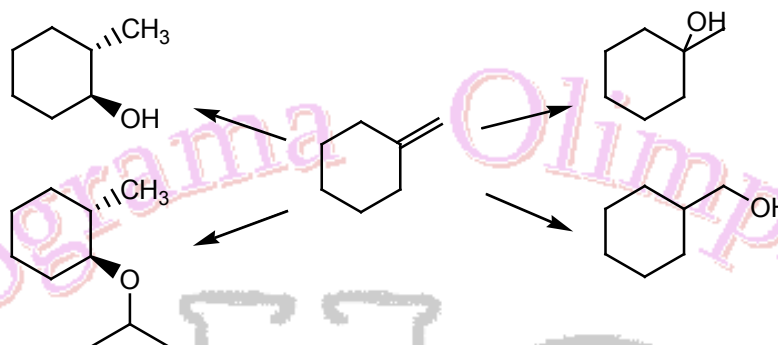
**Ejercicio 75.** Predice los productos que se obtienen en las siguientes reacciones.



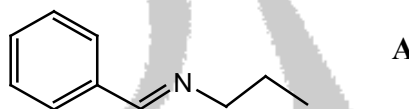
**Ejercicio 76.** Ordena por acidez creciente la siguiente serie de compuestos y justifica brevemente tu selección.



**Ejercicio 77.** Indica cómo sintetizarías los siguientes compuestos partiendo del metilciclohexano. Algunas de las transformaciones químicas requieren de más de un paso de reacción.

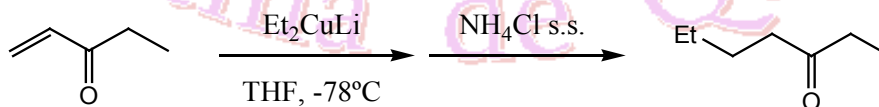


**Ejercicio 78.** Sintetiza el siguiente compuesto a partir de la cetona adecuada.

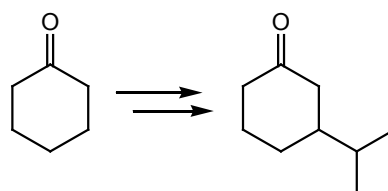


En química orgánica los grupos funcionales carbonilo, tiocarbonilo e imina se reducen fácilmente con el reactivo: (i)  $\text{LiAlH}_4$  / éter etílico,  $-78^\circ\text{C}$ ; (ii) solución acuosa ácida. Propón un mecanismo de reacción para la reducción del compuesto **A**.

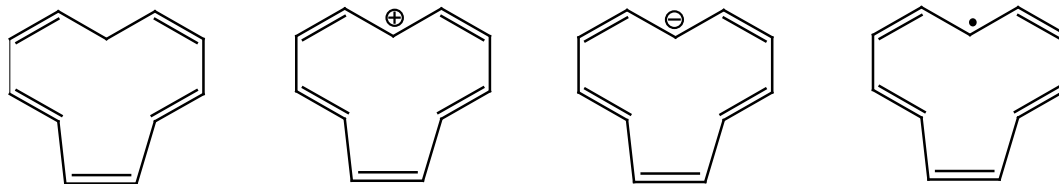
**Ejercicio 79.** En la reacción de anelación de Robinson, el primer paso es una adición de Michael (adición 1,4 a un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado). Los organocupratos,  $\text{R}_2\text{CuLi}$ , son muy reactivos y se caracterizan por dar adición-1,4, como se muestra a continuación.



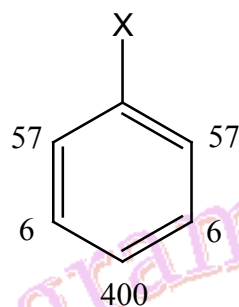
Muestra una secuencia lógica de síntesis para la siguiente transformación química.



**Ejercicio 80.** Decide cuál de las siguientes moléculas e iones son aromáticos. ¿Algunos de ellos son antiaromáticos?

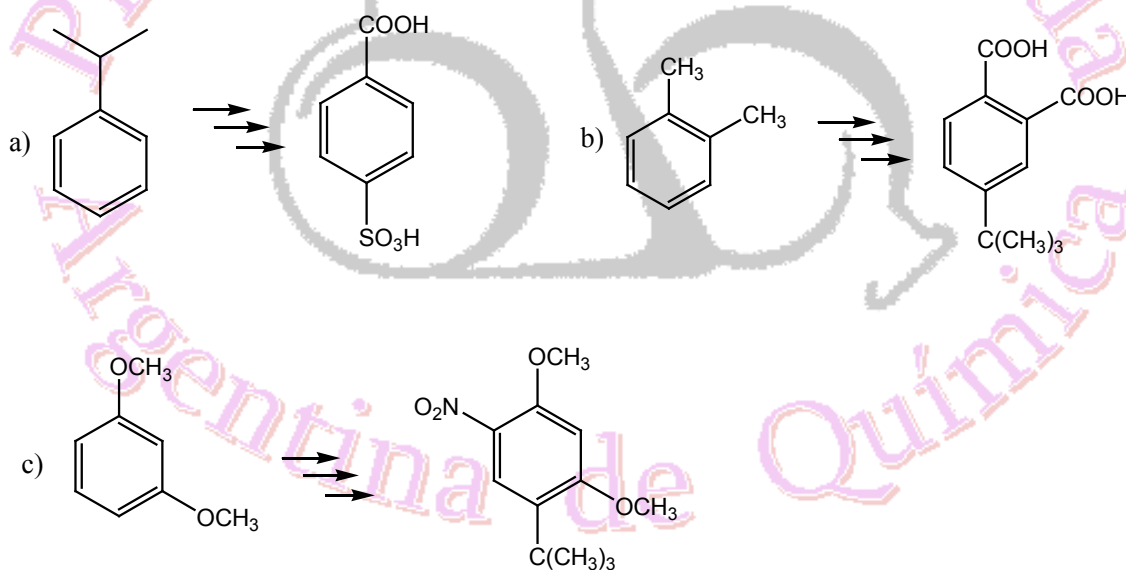


**Ejercicio 81.** Los factores de velocidad parcial representan las velocidades relativas de reacción en las diferentes posiciones de ataque de un electrófilo. Indica cuál es el sustituyente X que presenta las siguientes velocidades parciales en la reacción de cloración.

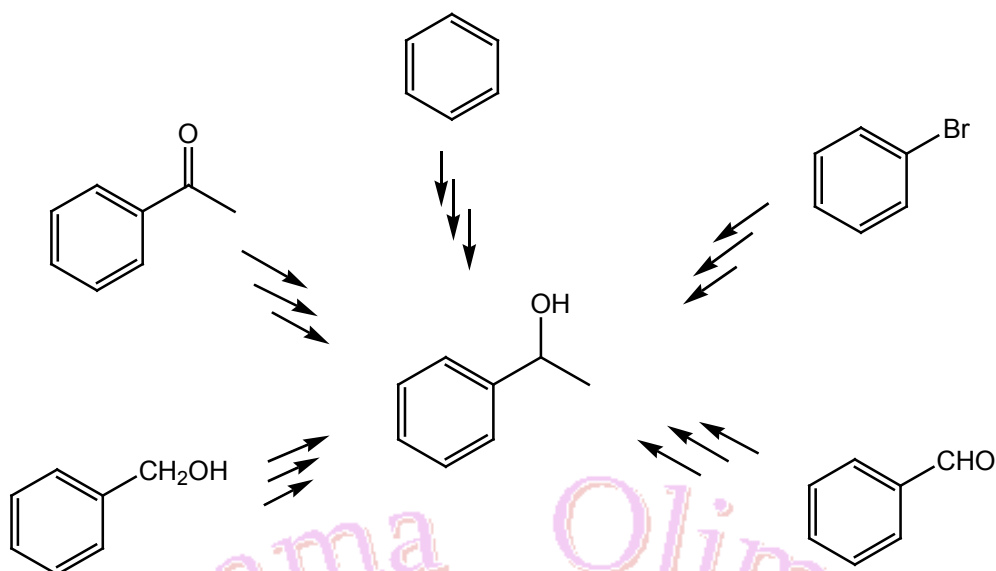


X:  $\text{CF}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ; Br;  $\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{CH}=\text{O}$

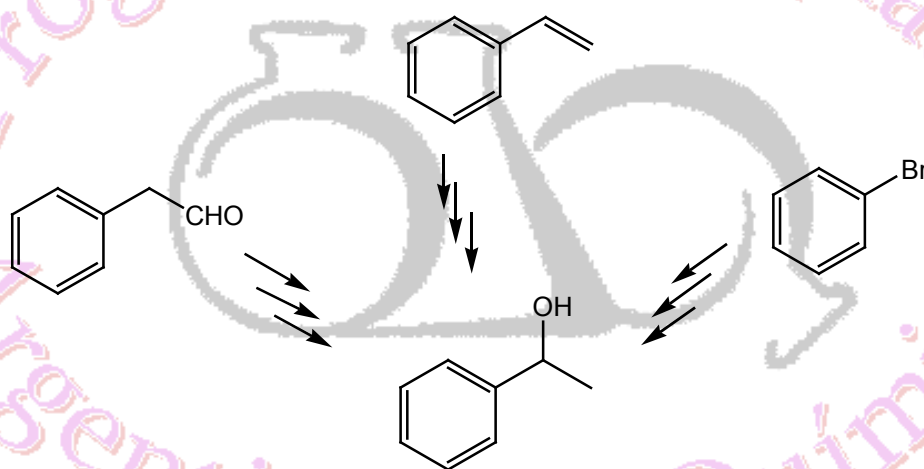
**Ejercicio 82.** Sugiere una serie adecuada de reacciones para llevar a cabo cada una de las siguientes transformaciones sintéticas:



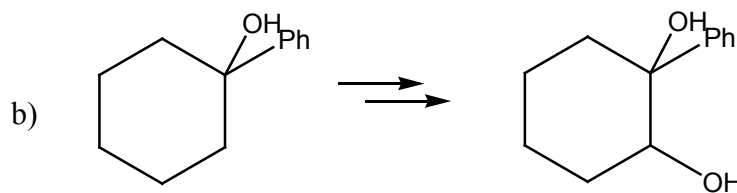
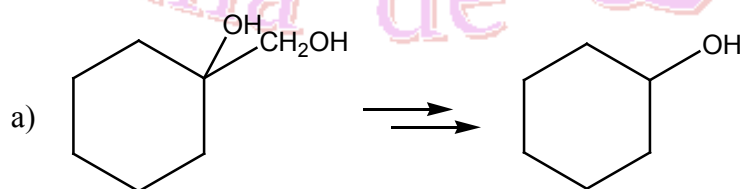
**Ejercicio 83.** Sugiere una serie adecuada de reacciones indicando los reactivos necesarios para llevar a cabo cada una de las siguientes transformaciones sintéticas:



**Ejercicio 84.** Sugiere una serie adecuada de reacciones indicando los reactivos necesarios para llevar a cabo cada una de las siguientes transformaciones sintéticas:



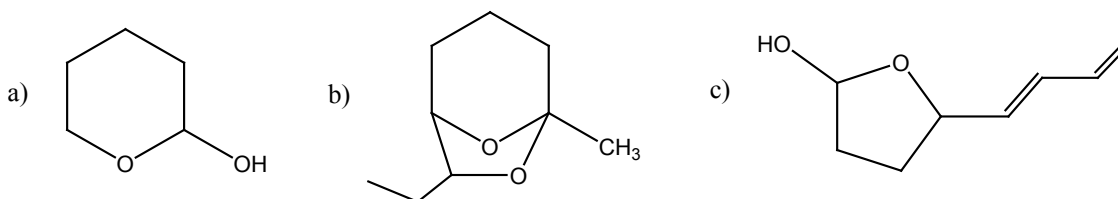
**Ejercicio 85.** ¿Cómo llevaría a cabo las siguientes transformaciones químicas?



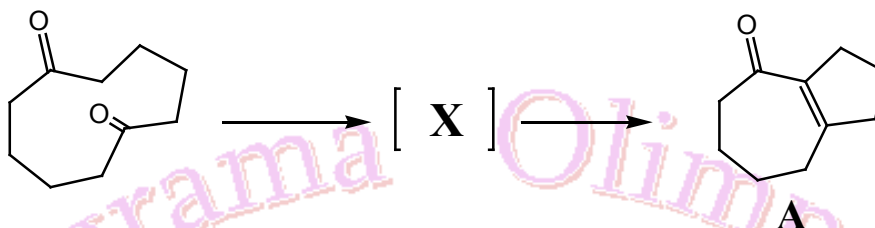
Para la reacción b) indica cuántos estereoisómeros presenta el producto final de reacción.



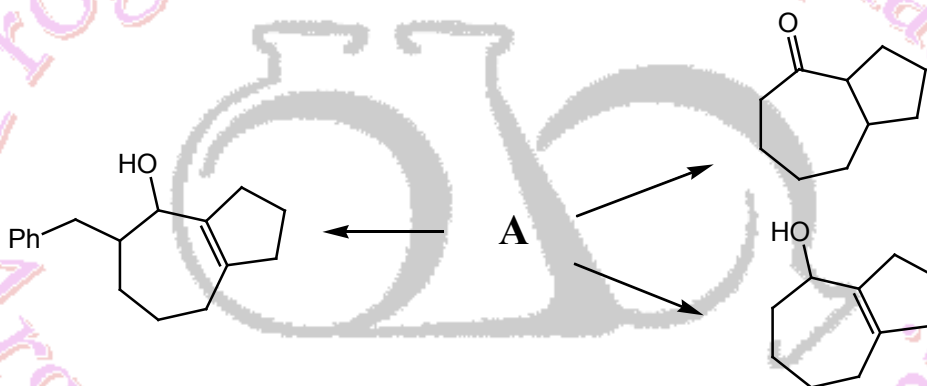
**Ejercicio 86.** Los hemiacetales y acetales cíclicos son muy estables. Deduce la estructura de los precursores de cadena abierta que dan origen a los siguientes compuestos:



**Ejercicio 87.** i) Indica la estructura del intermediario de reacción X y el mecanismo de la reacción por la cual ocurre la siguiente transformación química.

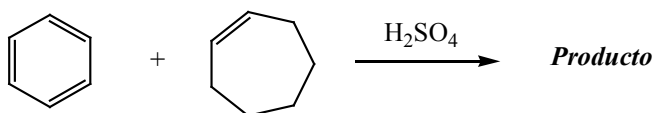


ii) Indica los reactivos necesarios para convertir el compuesto A en los siguientes compuestos:



**Ejercicio 88.** En un intento de preparar propilbenceno, un químico llevo a cabo la reacción de benceno con 1-cloropropano en presencia de  $\text{AlCl}_3$ . Sin embargo, se obtuvieron dos hidrocarburos A y B en relación (2:1), siendo el propilbenceno el producto minoritario. Dibujar las estructuras de los regioisómeros A y B. Escribir detalladamente el mecanismo de la reacción de manera de justificar la formación de ambos productos.

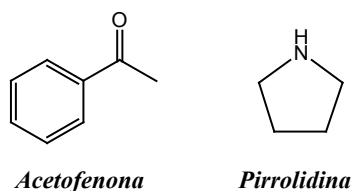
**Ejercicio 89.** Dibujar la estructura del producto y proponer un mecanismo de reacción para la siguiente transformación química:



**Ejercicio 90.** La síntesis de *tert*-butilbenceno a partir del halogenuro cloruro de isobutilo en presencia de  $\text{AlCl}_3$  no ocurre. ¿Qué producto se forma? Dibujarlo. Plantear una estrategia sintética que permita obtener al *tert*-butilbenceno como **único** producto.

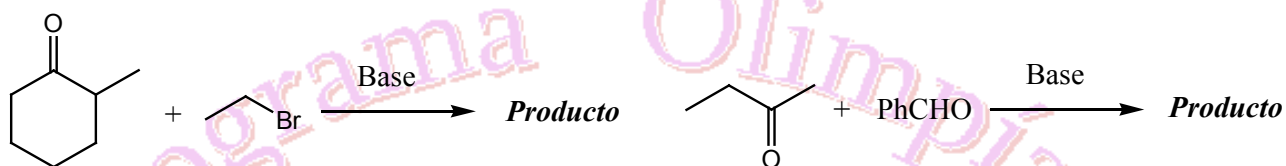
**Ejercicio 91.** Se cuenta con los siguientes sustituyentes del anillo aromático:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ;  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $-\text{NO}_2$ . ¿Qué efecto de los sustituyentes se esperaría observar en la reacción de sustitución electrofílica aromática, en cuanto a la velocidad y a la regioquímica de la reacción? Justificar la respuesta.

**Ejercicio 92.** Escribir el mecanismo detallado de la formación de enaminas usando como ejemplo a la acetofenona y pirrolidina.



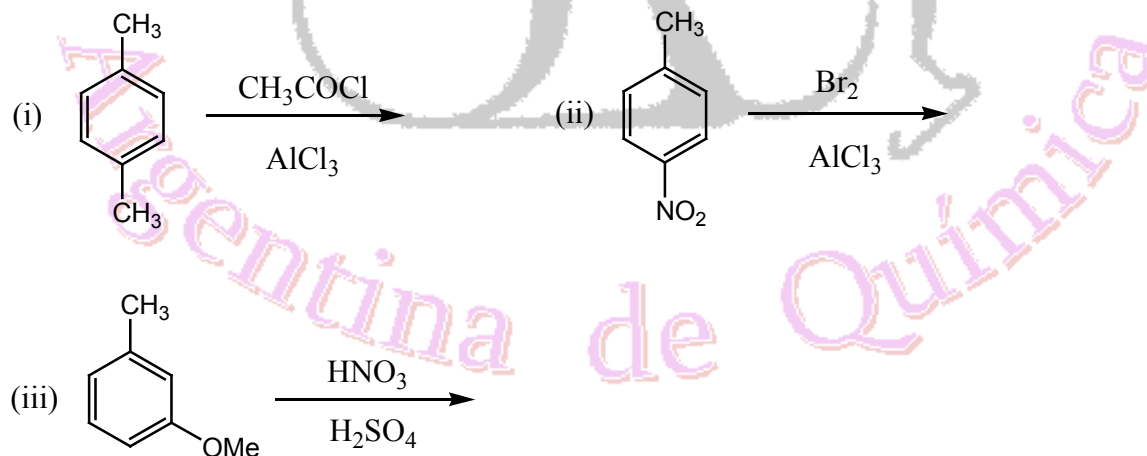
**Ejercicio 93.** La halogenación de aldehídos y cetonas en posición  $\alpha$  es un método útil en síntesis orgánica. Dicha reacción tiene lugar cuando se lleva a cabo bajo catálisis ácida. Dibujar los productos que se obtienen al hacer reaccionar 2-butanona con bromo en medio ácido y escribir detalladamente el mecanismo de reacción. ¿Cuál será el producto mayoritario de esta reacción?

**Ejercicio 94.** ¿Qué productos se espera obtener en las siguientes reacciones? Escribir detalladamente el mecanismo de reacción.

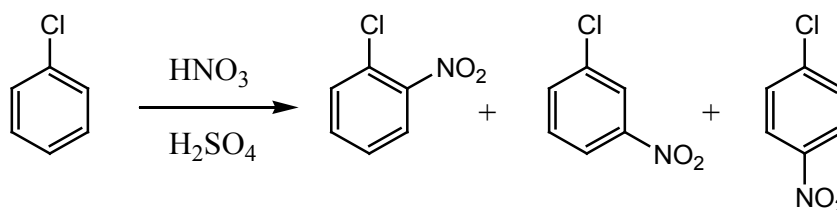


**Ejercicio 95.** Plantea una estrategia sintética para transformar al benceno en *m*-cloro-etilbenceno.

**Ejercicio 96.** Cuando un anillo aromático lleva dos o más sustituyentes, generalmente se puede predecir la reactividad y la regioquímica de dicho sistema. Para los siguientes casos, dibuja el/los producto/s que se obtienen.



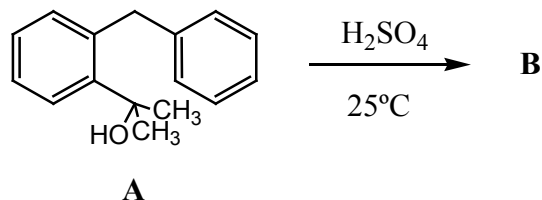
**Ejercicio 97.** Tú cuentas con el siguiente resultado experimental:



Mediante estructuras de resonancia, justifica la regioquímica observada.



**Ejercicio 98.** El tratamiento del alcohol **A** con ácido sulfúrico dio como único producto a **B**. Plantea el mecanismo de dicha reacción.



**Ejercicio 99.** Tú cuentas con la siguiente grilla de reacciones, dónde están indicados los sustratos y los reactivos.

Sustratos	Reactivos					
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
PhCHO						

(a) Reactivo de Tollens:  $\text{AgNO}_3 / \text{NaOH} / \text{NH}_3$

(b) Reactivo de Fehling:  $\text{CuSO}_4 / \text{KOH} /$  tatrato de sodio y potasio

(c) Reactivo de 2,4-dinitrofenilhidrazona

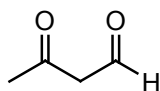
(d) Reactivo de Lucas:  $\text{ZnCl}_2 / \text{HCl}$

(e) Test de iodoform:  $\text{I}_2 / \text{KOH}$  (c)

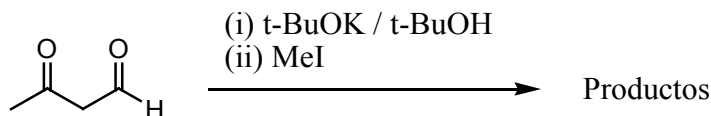
(f) Test de dicromato de potasio:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$

Marca con una cruz en el casillero correspondiente cuando el ensayo de laboratorio da señal positiva y, para cada caso positivo, escribe el producto que se observa como señal diagnóstico.

**Ejercicio 100.** (a) ¿Cuántas formas enólicas presenta el siguiente compuesto dicarbonílico? Dibújalo.

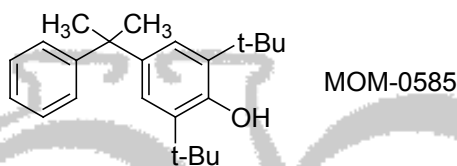


(b) ¿Cuál es el producto mayoritario que se forma en la siguiente reacción? Dibújalo.

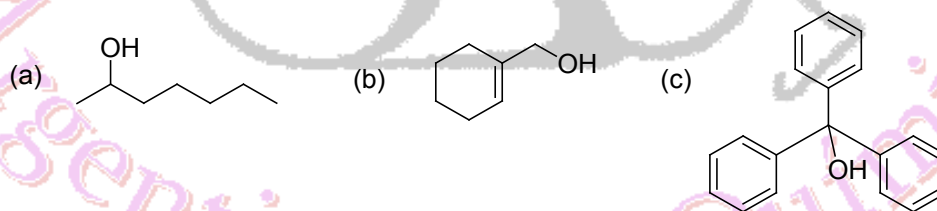


**Ejercicio 101.** Diseñe un esquema sintético para la obtención del ácido 4-cloro-2-propilbencensulfónico a partir de benceno. El desafío es resolver el problema planteando sólo 4 (cuatro) pasos o etapas de reacciones.

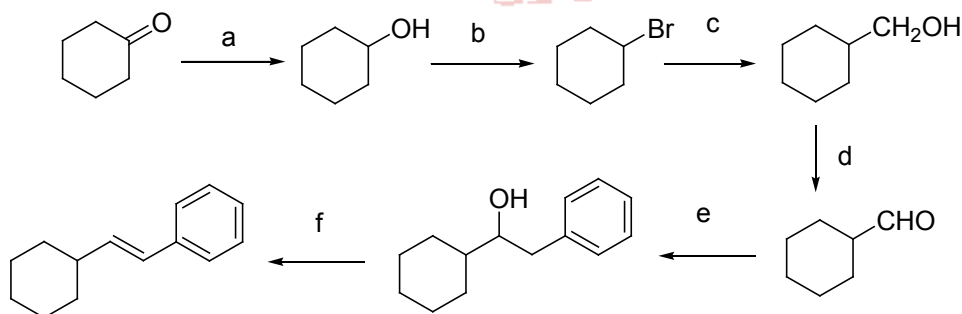
**Ejercicio 102.** El MON-0585 es un larvicida biodegradable no tóxico que mata selectivamente las larvas del mosquito. Diseña una síntesis de dicho larvicida partiendo de fenol.



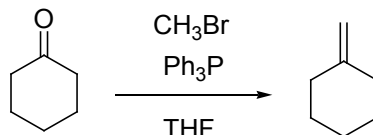
**Ejercicio 103.** Dadas las siguientes estructuras, dibuja las estructuras del reactivo de Grignard y del compuesto carbonílico que permitan obtener cada uno de los alcoholes.



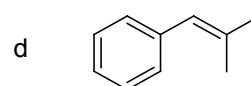
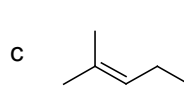
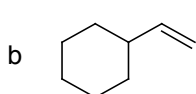
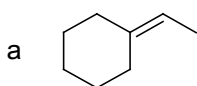
**Ejercicio 104.** Indique los reactivos necesarios para realizar la siguiente secuencia sintética.



**Ejercicio 105.** Una reacción ampliamente utilizada en síntesis orgánica es la reacción de Wittig y que se ilustra en el siguiente esquema:



- (a) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción que se muestra en el esquema.
- (b) Dados los siguientes compuestos, escribe los reactivos necesarios para la síntesis de los mismos utilizando la reacción de Wittig.



### Ejercicio 106.

- (a) Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas. Ten en cuenta que todas ellas son especies débiles desde el punto de vista ácido base. Esto quiere decir que, en cada caso, se encuentran en equilibrio el ácido y su base conjugada. Calcula además, en cada caso, la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio.

**I.** ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,01 M ( $K_a = 1,78 \times 10^{-5}$ )

**II.** HF 0,10 M ( $K_a = 3,55 \times 10^{-4}$ )

**III.**  $\text{NH}_3$  0,02 M ( $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$ )

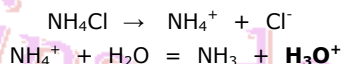
**IV.** Solución de ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) que contiene 4,7 g de dicho ácido en 100 ml ( $K_a = 5 \times 10^{-4}$ . Mr (ácido nitroso)=47).

- (b) Si tienes 20 mL de una solución de ácido acético 0,01 M y le agregas  $1 \times 10^{-3}$  moles de HCl, ¿cómo esperas que sea el pH final, comparado con a) I.? Justifica.

**R:** (a) **I.** pH = 3,38;  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,13 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{OH}^-] = 2,42 \times 10^{-11}$  M;  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,59 \times 10^{-3}$  M; **II.** pH = 2,24;  $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 5,75 \times 10^{-3}$  M;  $[\text{OH}^-] = 1,74 \times 10^{-12}$  M;  $[\text{HF}] = 9,43 \times 10^{-2}$  M; **III.** pH = 10,77;  $[\text{H}^+] = 1,7 \times 10^{-11}$  M;  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 5,88 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{NH}_3] = 1,94 \times 10^{-2}$  M; **IV.** pH = 1,65;  $[\text{H}^+] = 2,24 \times 10^{-2}$  M =  $[\text{NO}_2^-]$ ;  $[\text{OH}^-] = 4,46 \times 10^{-13}$  M;  $[\text{HNO}_2] = 0,978$  M. (b) pH menor

**Ejercicio 107.** Calcula el pH de las siguientes sales. Ten en cuenta que, en todos los casos, el catión o el anión (según la sal) son débiles desde el punto de vista ácido base, es decir, al disolver la sal en agua cambia el pH del medio.

Ejemplo:



Donde  $K_a \text{ NH}_4^+ = K_w / K_b \text{ NH}_3$  (prueba que esto es cierto!)

(a) a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 M

(b) b)  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (acetato de sodio) 0,05 M

(c) c) benzoato de sodio 0,015 M

$K_b \text{ NH}_3 = 1,78 \times 10^{-5}$

$K_a \text{ ác. acético} = 1,78 \times 10^{-5}$

$K_a \text{ ác. benzoico} = 6,17 \times 10^{-5}$

**R:** (a) pH = 5,13; (b) pH = 8,72; (c) pH = 8,19

### Ejercicio 108.

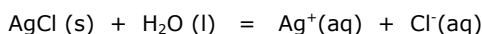
- (a) Una solución de concentración  $2,5 \times 10^{-2}$  M de una base débil de fórmula BOH tiene un pH de 11,6. ¿Cuánto vale la  $K_b$  de la base y la  $K_a$  del ácido conjugado?
- (b) El pH de una solución acuosa de ácido acético 0,100 M es 2,9 a 298 K. Calcula la constante de acidez ( $K_a$ ) del ácido a esa temperatura.
- (c) El vinagre blanco es una solución de ácido acético 5% p/v. ¿Cuál es el pH del vinagre?

**Dato:**  $K_a \text{ ác. acético} = 1,78 \times 10^{-5}$

**R:** (a)  $K_b = 7,59 \times 10^{-4}$ ,  $K_a = 1,32 \times 10^{-11}$ ; (b)  $K_a = 1,6 \times 10^{-5}$ ; (c) pH = 2,4.



**Ejercicio 109.** Las sales poco solubles, es decir aquellas que se disuelven escasamente, se hallan en equilibrio con los iones disueltos. Por ejemplo:



La constante de equilibrio de este proceso, que no incluye explícitamente ni a la fase sólida ni al agua, se denomina producto de solubilidad:  $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

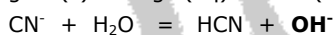
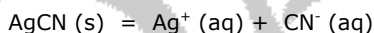
Si no hay otros equilibrios intervinientes, en el caso de AgCl (y en todas las sales con esa estequiometría) las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$  son iguales entre sí e iguales a la concentración de la sal disuelta. Esa magnitud se denomina solubilidad,  $S$ , y se expresa en  $\text{mol/dm}^3$  (molar). La solubilidad corresponde, entonces, a la concentración de la solución saturada de la sal (máxima concentración de la sal en solución en equilibrio con el sólido). Si se conoce el valor de  $K_{ps}$ , es posible conocer la solubilidad de la sal:  $K_{ps} \text{ AgCl} = S \times S = S^2$

(a) Calcula la solubilidad de las siguientes sales, expresadas en molar ( $\text{mol/dm}^3$ ). Ten en cuenta, para ello, la estequiometría de cada sal. Entre paréntesis se encuentra el valor de  $K_{ps}$  correspondiente.

i- AgBr	( $5,01 \times 10^{-13}$ )
ii- AgCl	( $1,58 \times 10^{-10}$ )
iii- AgI	( $8,32 \times 10^{-17}$ )
iv- $\text{PbCl}_2$	( $1,58 \times 10^{-5}$ )
v- $\text{PbI}_2$	( $7,08 \times 10^{-9}$ )
vi- $\text{SrSO}_4$	( $3,63 \times 10^{-5}$ )
vii- AgSCN	( $1,00 \times 10^{-12}$ )

Luego de calculadas las solubilidades, ordénalas de menor a mayor.

(b) Muchas sales poco solubles están formadas por iones que participan (una vez disueltos) de equilibrios ácido-base. En ese caso la solubilidad se ve afectada por el pH de la solución. Por ejemplo:



Sin hacer cuentas, ¿a qué pH el AgCN será más soluble:  $\text{pH} = 4$  ó  $\text{pH} = 10$ ? Justifica.

(c) La solubilidad del AgCl en  $\text{H}_2\text{O}$  pura es  $1,26 \times 10^{-5}$  M. Sin hacer cuentas, ¿cómo será la solubilidad de AgCl en una solución de NaCl 0,01 M comparada con la solubilidad en agua pura? Ayuda: esto se conoce como efecto del ion común.

(d) Una solución saturada de  $\text{CaF}_2(\text{aq})$  está en equilibrio con  $\text{CaF}_2(\text{s})$ . Indica qué sucederá si: **i-** Se añaden 1,5 g de fluoruro de sodio soluble; **ii-** Se añaden 1,5 g de fluoruro de calcio sólido; **iii-** Se añaden 5 ml de agua.

**R:** (a) **i-**  $S_{\text{AgBr}} = 7,08 \times 10^{-7}$  M; **ii-**  $S_{\text{AgCl}} = 1,26 \times 10^{-5}$  M; **iii-**  $S_{\text{AgI}} = 9,12 \times 10^{-9}$  M; **iv-**  $S_{\text{PbCl}_2} = 1,58 \times 10^{-2}$  M; **v-**  $S_{\text{PbI}_2} = 1,21 \times 10^{-3}$  M; **vi-**  $S_{\text{SrSO}_4} = 6,02 \times 10^{-3}$  M; **vii-**  $S_{\text{AgSCN}} = 1,00 \times 10^{-6}$  M; (b) más soluble a  $\text{pH} = 4$ ; (c)  $S_{\text{AgCl}}$  menor en NaCl 0,01 M comparada con la solubilidad en agua pura; (d) **i-** precipitará  $\text{CaF}_2$ ; **ii-** nada; **iii-** se disolverá algo de  $\text{CaF}_2$ .

**Ejercicio 110.** Predecir si precipitará:

(a) AgSCN al mezclar 1 mL de KSCN  $1 \times 10^{-2}$  M con 100 mL de  $\text{AgNO}_3$   $5 \times 10^{-2}$  M.

(b)  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  al mezclar 25 mL de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M con 1 mL de NaOH 0,1 M.

(c)  $\text{BaCO}_3$  al mezclar 20 mL de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M con 50 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 M.

**Datos:**  $K_{ps} \text{ AgSCN} = 1 \times 10^{-12}$ ;  $K_{ps} \text{ Sr}(\text{OH})_2 = 3,24 \times 10^{-4}$ ;  $K_{ps} \text{ BaCO}_3 = 8,1 \times 10^{-9}$ .

**R:** (a) precipita; (b) no precipita; (c) precipita.

**Ejercicio 111.**

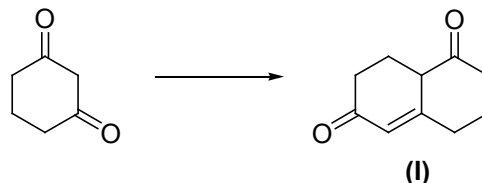
(a) Una solución saturada de hidróxido de zinc tiene un pH de 8,53. Halla el  $K_{ps}$  de la sal.

(b) Se dispone de una solución 0,1 M de  $\text{AlCl}_3$ . Calcula a qué pH empezará a precipitar el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sabiendo que  $K_{ps}$  del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es  $1,1 \times 10^{-15}$ .

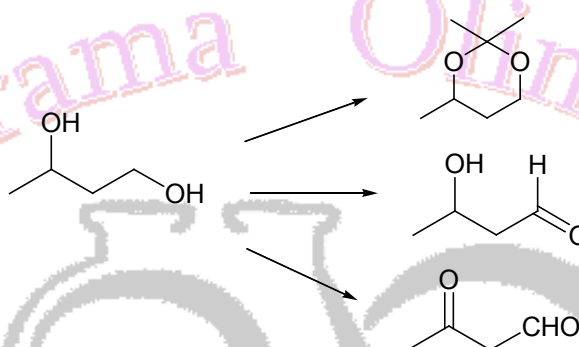
(c) ¿Cuántos moles de yodato de cobre (II) se pueden disolver en 5 litros de agua si su producto de solubilidad es  $K_{ps} = 7,4 \times 10^{-8}$ ?

**R:** (a)  $K_{ps} = 5,61 \times 10^{-18}$ ; (b) pH = 9,5; (c) 0,013 moles.

**Ejercicio 112.** Diseña un esquema sintético para la obtención de la molécula (I) a partir de ciclohexadiona. El desafío es resolver el problema planteando sólo 2 (dos) pasos o etapas de reacciones. Puedes usar reactivos inorgánicos adecuados y compuestos orgánicos no mayores a cuatro átomos de carbono.



**Ejercicio 113.** ¿Qué reactivos utilizarías para realizar las siguientes reacciones químicas?



**Ejercicio 114. (a)** ¿Cómo explicarías que los compuestos aromáticos halogenados son directores *orto* y *para*, mientras que los compuestos aromáticos con grupos atrectores de electrones son directores *meta*?

**(b)** Realiza la siguiente transformación química en sólo tres pasos de reacción.



**Ejercicio 115. a)** Se dispone en el laboratorio de varias soluciones salinas, de las cuales faltan algunos datos importantes. Calcula lo que se pide en cada caso:

- i- pH de una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,25 M  $K_a$  amonio =  $5,56 \times 10^{-10}$
- ii- pH de una solución de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acetato de sodio) 0,5 M  $K_a$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  =  $1,8 \times 10^{-5}$
- iii-  $K_H$  (constante de hidrólisis del  $\text{CN}^-$ ), si una solución de  $\text{KCN}$  0,01 M presenta un pH = 10,7.
- iv- Concentración analítica de una solución de acetato de sodio, cuyo pH es 8,35.

**(b)** Se cuenta con 200 mL de solución 0,2 M de NaOH, a la cual se le añade solución 0,4 M de un ácido monoprótico (HA) de  $K_a = 4 \times 10^{-6}$ . Determina el pH si se añaden 100 mL de la solución ácida (supone volúmenes aditivos).

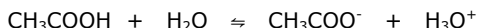
**(c)** Si a 20 mL de HCl 0,10 M se le agregan 10 mL de amoníaco 0,20 M, calcula el pH de la solución resultante, suponiendo volúmenes aditivos.

**R:** (a) i- pH = 4,93; ii- pH = 9,22; iii-  $K_H = 2,64 \times 10^{-5}$ ; iv-  $[\text{NaCH}_3\text{COOH}] = 9,02 \times 10^{-3}$  M; (b) pH = 9,26; (c) pH = 5,21.



**Ejercicio 116.** Las soluciones que contienen un ácido o base débil y su correspondiente base o ácido conjugado en concentraciones similares tienen capacidad de regular el pH en un valor determinado por la constante de disociación del ácido del par conjugado ácido-base.

Por ejemplo, en una solución de ácido acético y acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{NaCH}_3\text{COO}$ ), el ácido se disocia parcialmente según:



La sal, que es un electrolito fuerte, se disocia completamente:



inhibiendo la disociación del ácido. Si las concentraciones de ácido y sal son altas, puede considerarse que, en primera aproximación:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{C}_a]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{C}_s]$$

donde  $C_a$  y  $C_s$  son respectivamente las concentraciones analíticas de ácido y de sal. Por lo tanto:

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{C}_s] [\text{H}^+] / [\text{C}_a]$$

y, en forma logarítmica:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{C}_s] / [\text{C}_a])$$

Esta última es conocida como ecuación de Henderson-Hasselbach y permite calcular el pH resultante en función de las concentraciones analíticas de sal y de ácido. Su validez es mayor a medida que estas últimas se hacen más grandes y dentro de un intervalo de pH en que ambas concentraciones analíticas son mucho mayores que las concentraciones de protones e hidroxilos.

Como puede verse a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbach, la solución tiene un pH igual al  $\text{p}K_a$  cuando  $C_a = C_s$ . Las soluciones reguladoras se utilizan para mantener el pH dentro de estrechos márgenes frente al agregado de cantidades limitadas de ácidos o bases fuertes, mucho menores que las concentraciones analíticas del ácido y la base conjugada. La capacidad reguladora es mayor cuando  $C_a = C_s$  y cuando estas concentraciones son altas.

El tratamiento para soluciones reguladoras formadas a partir de una base y la sal correspondiente es equivalente.

**(a)** Se desea preparar una solución reguladora, formada por  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ :

- i-** ¿Cuál será el pH de la solución reguladora que contiene 0,4 moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y 0,5 moles de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  por litro?
- ii-** Si a 1 litro de la solución anterior le añadimos  $1 \times 10^{-2}$  moles de ácido clorhídrico. ¿Cuál será el nuevo pH?
- iii-** Si a 1 litro de la solución inicial añadimos  $1 \times 10^{-2}$  moles de hidróxido de sodio. ¿Cuál será el nuevo pH?

**(b)** Se disuelven 2 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en 100 mL de solución de  $\text{NH}_3$  0,1 M. Calcula el pH de la solución resultante, asumiendo que no hay variación de volumen por el agregado del sólido.

**(c)** Halla el pH de la solución resultante, si a 1 litro de solución 0,5 M de ácido acético ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) se le añade 1 litro de solución de  $\text{KOH}$  0,25 M.

**R: (a) i-** pH = 4,84; **ii-** pH = 4,82; **iii-** pH = 4,86; **(b)** pH = 8,85; **(c)** pH = 4,74.

**Ejercicio 117. a)** A 25° C, la solubilidad del fluoruro de bario en agua es 1,300 g/L. Calcula a esta temperatura (sin considerar la hidrólisis del fluoruro):

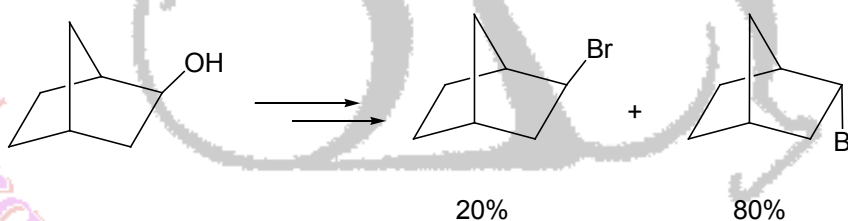
- i-** La solubilidad del fluoruro de bario expresada en mol/L (M).
- ii-** La constante producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del fluoruro de bario.
- iii-** La solubilidad del fluoruro de bario, expresada en mol/L, en una solución acuosa 0,500 M de fluoruro de sodio.
- iv-** Compara los valores de solubilidad obtenidos en i- y en iii-. ¿Qué nombre recibe el fenómeno que justifica esta variación en la solubilidad?

- (b)** El producto de solubilidad del bromuro de plomo (II) es  $8,9 \times 10^{-6}$ . Determina la solubilidad molar en:
- i-** agua pura; **ii-** una solución de nitrato de plomo (II) 0,20 M; **iii-** una solución de KBr 0,20 M.
- (c)** Predecir si precipitará:
- i-**  $\text{BaCO}_3$  (carbonato de bario,  $K_{ps} = 8,1 \times 10^{-9}$ ) si se mezclan 20 mL de nitrato de bario  $1 \times 10^{-4}$  M con 50 mL de carbonato de sodio  $1 \times 10^{-5}$  M.
  - ii-**  $\text{BaSO}_4$  ( $K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$ ) y/o  $\text{Fe(OH)}_3$  ( $K_{ps} = 6 \times 10^{-38}$ ) si se agregan  $3 \times 10^{-5}$  moles de sulfato de hierro (III) y  $1 \times 10^{-5}$  moles de hidróxido de bario a 1 L de agua (asume que no hay cambio en el volumen de la solución por el agregado de los sólidos).
  - iii-**  $\text{ZnCO}_3$  ( $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-11}$ ), al mezclar 50 mL de carbonato de sodio 0,01 M con 200 mL de nitrato de zinc 0,05 M.
- (d)** A una solución que contiene 5,85 g/L de cloruro de sodio y 1,942 g/L de cromato de potasio se añade, progresivamente, otra solución que contiene iones  $\text{Ag}^+$ . Calcula:
- i-** La concentración de  $\text{Ag}^+$  que debe existir en la solución para que comience la precipitación de cada sal.
  - ii-** ¿En qué orden precipitarán dichos compuestos?

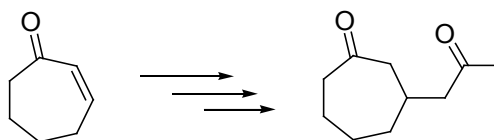
Datos:  $K_{ps} \text{AgCl} = 1 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 4 \times 10^{-12}$ .

**R:** (a) **i-**  $S = 7,42 \times 10^{-3}$  mol/L; **ii-**  $K_{ps} = 1,63 \times 10^{-6}$ ; **iii-**  $S = 6,54 \times 10^{-6}$  mol/L; (b) **i-**  $S = 0,013$  M; **ii-**  $S = 4,72 \times 10^{-3}$  M; **iii-**  $S = 2,23 \times 10^{-4}$  M; (c) **i-** no; **ii-** solo  $\text{Fe(OH)}_3$ ; **iii-** si; (d) **i-** para que precipite  $\text{AgCl}$ :  $[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-9}$  M y para que precipite  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :  $[\text{Ag}^+] = 2 \times 10^{-5}$  M; **ii-** primero precipitará  $\text{AgCl}$  y luego  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

**Ejercicio 118.** ¿Qué es un grupo protector? Justifica con un ejemplo. ¿Qué grupos proyectores conoces para los alcoholes? Menciona por lo menos tres. ¿Cómo realizarías la siguiente transformación química? Justifica la estereoquímica de la reacción en base a los productos finales.

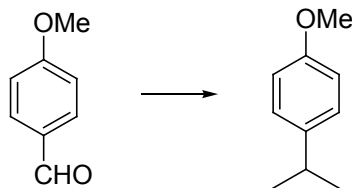


**Ejercicio 119.** La reacción de condensación de Claisen permite obtener  $\beta$ -ceto-ésteres. El 2-metil-3-oxopentanoato de etilo se puede obtener en un solo paso de reacción aplicando la condensación de Claisen. Indica el compuesto de partida, los reactivos necesarios y el mecanismo de reacción involucrado en la reacción. ¿Cómo llevarías a cabo la siguiente transformación química?



**Ejercicio 120.**

- (a) ¿Cómo explicarías que los compuestos aromáticos sustituidos con grupos donores de electrones son directores *orto* y *para*, mientras que los compuestos aromáticos con grupos atrectores de electrones son directores *meta*?
- (b) Realiza la siguiente transformación química en el menor número de pasos de reacción.



### Ejercicio 121.

- (a) 2 L de una solución amortiguadora contiene 0,15 moles de ácido acético y 0,10 moles de acetato de sodio. Calcula el pH de la solución ( $K_a \text{ HAc} = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
- (b) Calcula el número de moles de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) que hay que añadir a 1 L de solución 0,1 M de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) para ajustar el pH a 9 ( $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
- (c) Se cuenta con 80,0 mL de una solución amortiguadora 0,169 M en amoníaco y 0,183 M en cloruro de amonio. Sabiendo que  $K_a \text{ NH}_4^+ = 5,56 \times 10^{-10}$ , calcula la variación de pH que se produce al agregar:
- i- 10,0 mL de HCl 0,100 M.
  - ii- 20,0 mL de KOH 0,100 M.
- (d) Se desean preparar 200,0 mL una solución buffer de pH = 5. Para ello, dispones en el laboratorio de las siguientes soluciones: (I)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,5 M; (II)  $\text{NH}_3$  1,5 M; (III)  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  1,0 M; (IV)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1,0 M; (V) NaF 1,5 M; (VI) HF 1,0 M; (VII) NaCl 1,3 M. Además, en tu libro de química analítica, encuentras que  $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ,  $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$  y  $pK_a \text{ HF} = 3,2$ .
- i- ¿Cuáles de las soluciones elegirías para preparar el buffer? Justifica.
  - ii- Determina los volúmenes de las soluciones elegidas en i- para preparar los 200 mL de la solución buffer.

**R:** (a) pH = 4,56; (b)  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,18 \text{ mol}$ ; (c) i-  $\Delta\text{pH} = -0,06$ ; ii-  $\Delta\text{pH} = 0,12$ ; (d) i- se eligen las soluciones (III) y (IV) porque  $\text{pH} = 5 = pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} \pm 1$ ; ii-  $V \text{ NaAc} = 128,0 \text{ ml}$ ;  $V \text{ HAc} = 72,0 \text{ mL}$ .

### Ejercicio 122.

- (a) Calcula el pH en los siguientes casos:
- i- 50,0 mL de HCl 0,2 M mezclados con 25,0 mL de  $\text{NH}_3$  0,2 M. ( $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ )
  - ii- 50,0 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,25 M mezclados con 60,0 mL de NaOH 0,12 M. ( $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$ )
- (b) ¿Qué volumen de una solución de NaOH 2,00 M se debe agregar a 300 mL de una solución 0,30 M en ácido glicólico ( $K_a = 1,50 \times 10^{-4}$ ), de manera de obtener una solución reguladora de pH = 4?
- (c) Se cuenta con 25 mL de una solución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,10 M ( $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$ ). Calcula el pH al añadir las siguientes cantidades de NaOH 0,05 M:
- i- 10 mL; ii- 25 mL; iii- 50 mL; iv- 60 mL

**R:** (a) i- pH = 9,25; ii- pH = 4,88; (b)  $V \text{ NaOH} = 27,0 \text{ mL}$ ; (c) i- pH = 4,14; ii- pH = 4,75; iii- pH = 8,63; iv- pH = 11,77.

### Ejercicio 123.

- (a) Para preparar 250 mL de solución saturada de bromato de plata ( $\text{AgBrO}_3$ ) se usaron 1,75 g de esta sal. Halla el valor del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del bromato de plata.
- (b) La solubilidad del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  en agua pura es de 0,0032 g/L. Halla el valor de  $K_{ps}$  para el  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  y calcula el pH máximo que puede tener una solución de  $\text{Mn}^{2+}$  0,06 M sin que se observe precipitado de hidróxido de manganeso (II).
- (c) A un dado volumen de agua se añaden  $\text{AgCl}(s)$  y  $\text{AgBr}(s)$  en exceso, esto quiere decir, hasta que se obtiene una solución saturada en ambas sales. Determinar las concentraciones de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  en el equilibrio. ( $K_{ps} \text{ AgCl} = 1,7 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps} \text{ AgBr} = 5 \times 10^{-13}$ )
- (d) Hallar la solubilidad del  $\text{PbF}_2$  en una solución 0,2 M en nitrato de plomo (II). No tengas en cuenta la posible hidrólisis del  $\text{F}^-$  para realizar el cálculo. ( $K_{ps} \text{ PbF}_2 = 4 \times 10^{-8}$ )

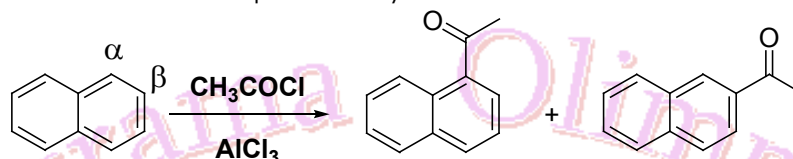




- (e) Se prepara 1 L de solución, a partir de agua destilada,  $3 \times 10^{-5}$  moles de sulfato de hierro (III) y  $1 \times 10^{-5}$  moles de hidróxido de bario. ¿Se formará precipitado? Justifica la respuesta numéricamente. ( $K_{ps} \text{ BaSO}_4 = 1,5 \times 10^{-9}$ ;  $K_{ps} \text{ Fe(OH)}_3 = 6 \times 10^{-38}$ )
- (f) A una solución 0,1 M en  $\text{Ca}^{2+}$  y 0,1 M en  $\text{Ba}^{2+}$  se añade lentamente sulfato de sodio.
- Determina la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  cuando aparece el primer precipitado.
  - Halla las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  cuando comienza a aparecer el segundo precipitado.
- ( $K_{ps} \text{ CaSO}_4 = 2,4 \times 10^{-5}$ ;  $K_{ps} \text{ BaSO}_4 = 1,5 \times 10^{-9}$ )

**R:** (a)  $K_{ps} = 8,8 \times 10^{-4}$ ; (b)  $K_{ps} = 1,87 \times 10^{-13}$ ; pH máximo = 8,25; (c)  $[\text{Ag}^+] = 1,30 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 1,30 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{Br}^-] = 3,82 \times 10^{-8} \text{ M}$ ; (d)  $S = 2,24 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; (e) se observa precipitado de  $\text{Fe(OH)}_3$ ; (f) i-  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ; ii-  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{Ba}^{2+}] = 6,25 \times 10^{-6} \text{ M}$ .

**Ejercicio 124.** Justifica mediante estructuras de resonancia porqué el naftaleno da dos productos de acetilación siendo el  $\alpha$ -acetilnaftaleno el producto mayoritario.

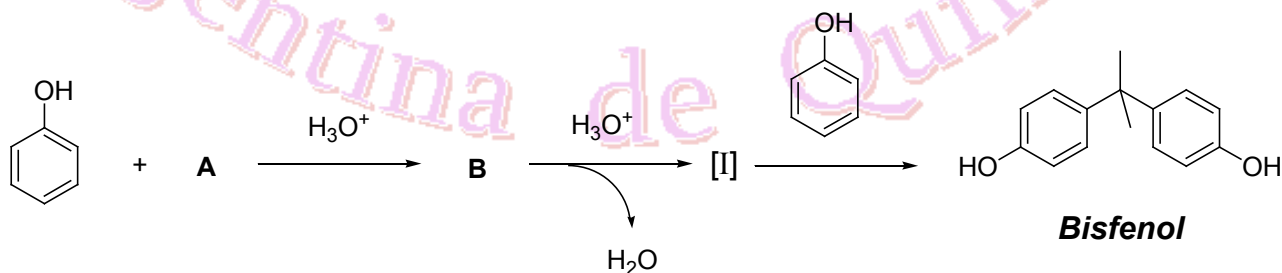


**Ejercicio 125.** Los heterociclos furano, tiofeno y pirrol se comportan como compuestos aromáticos y dan reacciones de tipo sustitución electrofílica aromática. Las velocidades relativas de reacción son similares o superiores a las velocidades de reacción del fenol, metoxibenceno (anisol) y anilinas.



Mediante estructuras de resonancia explica por qué el furano da como único producto al 2-bromofurano cuando se lo trata con bromo a  $-20^\circ\text{C}$ .

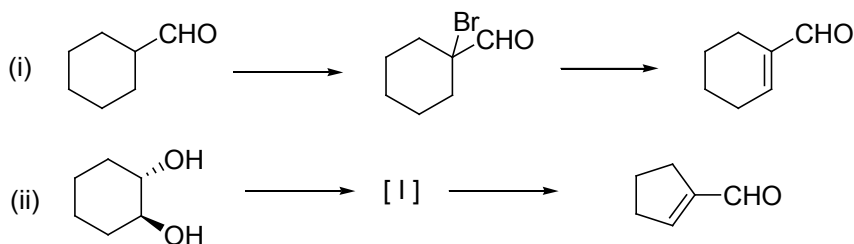
**Ejercicio 126.** Dado el siguiente esquema de reacciones:



Deduce las estructuras de **A**, **B** y del intermediario **I**.

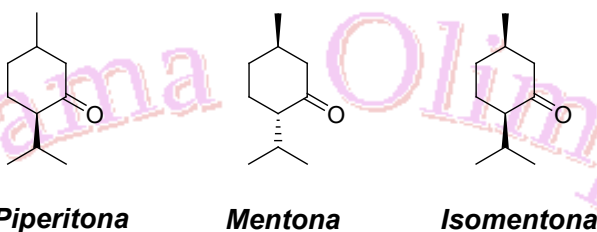
**Ejercicio 127.**

- (a) Indica los reactivos necesarios para realizar las siguientes transformaciones químicas.



(b) Justifica los siguientes hechos experimentales.

- La piperitona ópticamente activa ( $\alpha_D = -32^\circ$ ) se convierte en piperitonaracémica ( $\alpha_D = 0^\circ$ ) cuando se lo trata con una solución de EtOK en EtOH durante 30 minutos.
- La mentona se convierte en una mezcla de mentona e isomentona cuando una solución de mentona se la trata con ácido sulfúrico al 90% durante 15 minutos.



**Ejercicio 128.** Escribe ecuaciones químicas para la obtención de 1-butanol empleando los siguientes métodos:

- Hidroboración de alqueno
- Uso de un reactivo de Grignard
- Reducción de un aldehído

Para cada uno de los métodos indicados, escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado.

**Ejercicio 129.** Dada la siguiente ruta sintética:



evalúa si es factible para la preparación de:

- 1-butanol a partir de butano
- 2-metil-2-propanol a partir de 2-metilpropano
- alcohol bencílico a partir de tolueno
- (R)-1-feniletanol

a partir de etilbenceno

**Ejercicio 130.** Para preparar 100,0 mL de una disolución reguladora de  $\text{pH} = 4,00$  se dispone únicamente de una solución de ácido acético 0,50 moles/litro ( $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) y de hidróxido de sodio sólido.

- Explica, mediante las ecuaciones químicas correspondientes, como se puede preparar dicha solución reguladora.
- Calcula los gramos de NaOH que se deben usar para preparar dicha solución (supón que la adición de hidróxido de sodio sólido a la solución de ácido acético no produce variación de volumen).
- Calcula las concentraciones de ácido acético y de acetato de sodio en la solución reguladora.
- Si a una porción de 20,0 mL de la solución reguladora preparada se le añaden 5,0 mL de una solución de ácido clorhídrico  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/litro, calcula la variación de pH que se produce y escribe la ecuación química correspondiente.
- Calcula la variación de pH si se añaden los 5,0 mL del ácido clorhídrico  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/litro a 20,0 mL de la solución de ácido acético inicial.



- (f) Si a otra porción de 20,0 mL de la solución reguladora preparada se le añaden 5,0 mL de una solución de hidróxido de sodio  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/litro, calcula la variación de pH que se produce y escribe la ecuación química correspondiente.

Datos: Na = 22,99 g/mol; O = 16,00 g/mol; H = 1,01 g/mol.

**R:** (b)  $m_{\text{NaOH}} = 0,298$  g; (c)  $[\text{HAc}] = 0,426$  M;  $[\text{NaAc}] = 0,074$  M; (d)  $\Delta\text{pH} = -0,02$ ; (e)  $\Delta\text{pH} = -0,11$ ; (f)  $\Delta\text{pH} = +0,02$ .

### Ejercicio 131.

- (a) Calcula el pH de la solución que resulta cuando 40,0 mL de  $\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_a = 9,25$ ) 0,100 M se:
- diluyen a 60 mL finales con agua destilada.
  - mezclan con 20 mL de solución 0,200 M de HCl.
  - mezclan con 20 mL de solución 0,250 M de HCl.
  - mezclan con 20 mL de solución 0,200 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
  - mezclan con 20 mL de solución 0,100 M de HCl.
- (b) ¿Qué masa de formiato de sodio debe añadirse a 400 mL de ácido fórmico 1,00 M para formar una solución reguladora de  $\text{pH} = 4$ ? ( $\text{K}_a$  ácido fórmico =  $1,80 \times 10^{-4}$ )
- (c) ¿Qué volumen de HCl 0,200 M se debe añadir a 250 mL de mandelato de sodio 0,300 M para formar una solución amortiguadora con un pH de 3,37? ( $\text{K}_a$  ácido mandélico =  $4,0 \times 10^{-4}$ )

**R:** (a) i.  $\text{pH} = 11,03$ ; ii.  $\text{pH} = 5,21$ ; iii.  $\text{pH} = 1,79$ ; iv.  $\text{pH} = 9,25$ ; v.  $\text{pH} = 9,25$ ; (b)  $m_{\text{formiato de sodio}} = 48,96$  g; (c)  $V_{\text{HCl}} = 194$  mL.

### Ejercicio 132.

- (a) Una solución saturada de cloruro de plomo (II) contiene, a  $25^\circ\text{C}$ , una concentración de iones plomo (II) de  $1,6 \times 10^{-2}$  M.
- Calcula la concentración de iones cloruro en esta solución.
  - Calcula la constante del producto de solubilidad ( $\text{K}_{\text{ps}}$ ) del cloruro de plomo a esta temperatura.
- (b) Una solución contiene iones  $\text{Ca}^{2+}$  en una concentración de 0,010 M. Calcula la concentración de fluoruro mínima que hay que agregar para que comience la precipitación del fluoruro de calcio.  
Dato:  $\text{K}_{\text{ps}} \text{CaF}_2 = 3,9 \times 10^{-11}$ .
- (c) Calcula:
- La solubilidad del hidróxido de plata ( $\text{AgOH}$ ).  
Conocida dicha solubilidad, calcula ahora:
  - El pH de una solución saturada de hidróxido de plata.  
Dato:  $\text{K}_{\text{ps}} \text{AgOH} = 2 \times 10^{-8}$ .
- (d) A  $25^\circ\text{C}$  la solubilidad del yoduro de plomo (II), en agua pura, es de 0,70 g/L. Calcula:
- El producto de solubilidad del  $\text{PbI}_2$ .
  - La solubilidad de  $\text{PbI}_2$ , en mol/L, en una solución acuosa de KI 0,50 M.  
Dato:  $\text{Mr PbI}_2 = 461$  g/mol.
- (e) Las solubilidades de sulfato de estroncio ( $\text{SrSO}_4$ ) y fluoruro de estroncio ( $\text{SrF}_2$ ) en agua a  $25^\circ\text{C}$  son  $8,7 \times 10^{-4}$  M y  $5,8 \times 10^{-4}$  M, respectivamente. A 0,5 L de una solución acuosa 0,02 M en  $\text{F}^-$  y 0,10 M en  $\text{SO}_4^{2-}$  se le agrega gradualmente nitrato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), sin cambio de volumen. Indica:
- ¿Qué sal precipita primero?
  - ¿Cuál es la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  al comienzo de la precipitación?

**R:** (a) i.  $[\text{Cl}^-] = 0,032$  M; ii.  $\text{K}_{\text{ps}} = 1,64 \times 10^{-5}$ ; (b)  $[\text{F}^-] = 6,24 \times 10^{-5}$ ; (c) i.  $S_{\text{AgOH}} = 1,41 \times 10^{-4}$  M; ii.  $\text{pH} = 10,15$ ; (d) i.  $\text{K}_{\text{ps}} = 1,4 \times 10^{-8}$ ; ii.  $S = 5,6 \times 10^{-8}$  M; (e) i. Precipita primero  $\text{SrF}_2$ ; ii.  $[\text{Sr}^{2+}] = 1,95 \times 10^{-6}$  M.