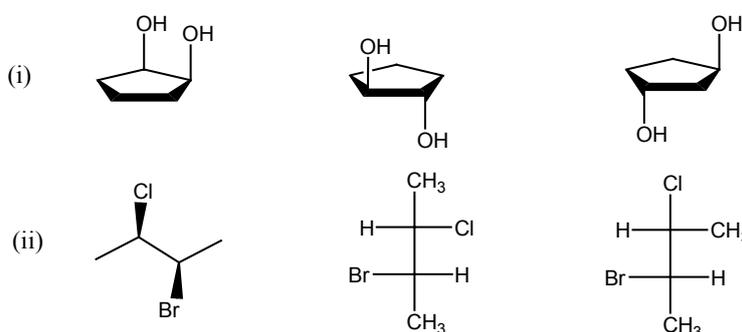


24ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
 1º DE SETIEMBRE DE 2014
 CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3

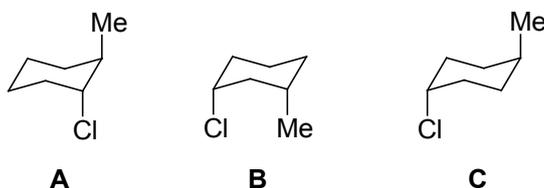
(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

EJERCICIO 1. (a) Indica la relación de isomería que existe entre las siguientes ternas de compuestos.



(b) Dibuja el equilibrio conformacional del *trans*-1,4-dimetilciclohexano. Indica además, cuál es el conformero más estable.

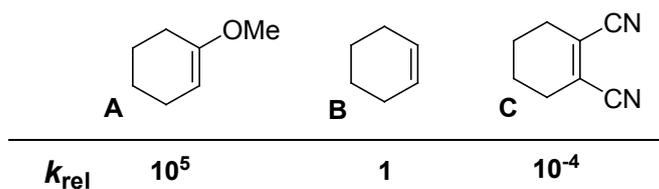
(c) ¿Cuál de los siguientes isómeros presentará mayor energía?



Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente recuadro.



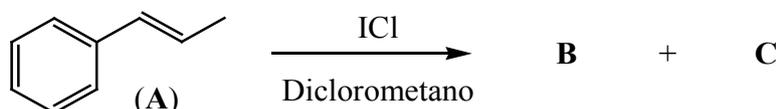
(d) Se determinaron las velocidades relativas (k_{rel}) de adición de bromo a los compuestos que se muestran a continuación. Justifique este hecho experimental.



Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente recuadro.

- (i) El compuesto **A** presenta mayor k_{rel} porque el carbocatión intermediario está estabilizado por el grupo metoxilo.
- (ii) El compuesto **C** presenta una k_{rel} igual a 10^{-4} porque el bromo no puede adicionarse.
- (iii) El compuesto **B** presenta una k_{rel} igual a 1 porque es el compuesto de referencia.
- (iv) El compuesto **C** presenta menor k_{rel} porque el carbocatión intermediario está desestabilizado por el grupo nitrilo o ciano (CN).

EJERCICIO 2. Los interhalógenos se adicionan a los dobles enlaces a través de la adición electrofílica. Dicha reacción ocurre porque el interhalógeno se disocia a través de una ruptura heterolítica en un medio de polaridad intermedia, como el diclorometano. El alqueno **A** reacciona con el cloruro de iodo para dar dos productos, **B** y **C**.



(i) ¿Cuál de los dos halógenos es el electrófilo? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro.

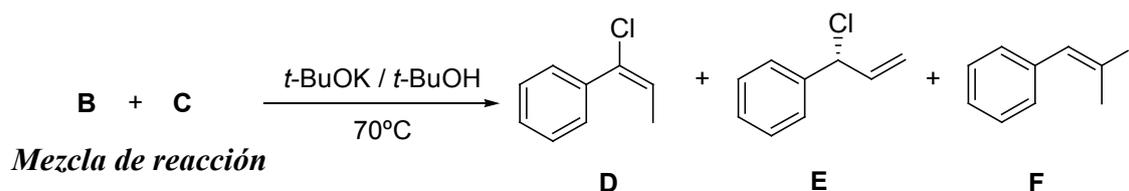


(ii) Dibuja la estructura de los compuestos **B** y **C** en proyección de Fischer.

(iii) ¿Qué relación de estereoisomería existe entre los compuestos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro.



El tratamiento de la mezcla de reacción (**B** y **C**) con una base, por ejemplo, *t*-BuOK / *t*-BuOH a 70 °C, da tres productos: **D**, **E** y **F**, siendo el compuesto **D** el producto mayoritario (se obtiene en un 80% de rendimiento químico).



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

Sustitución Nucleofílica Bimolecular

Adición Electrofílica

Adición Nucleofílica

Eliminación Bimolecular

(v) ¿Quién es mejor grupo saliente, el yodo o el cloro? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro.

(a) El yodo es mejor grupo saliente porque soporta mejor la carga negativa incipiente.

(b) El cloro es mejor grupo saliente porque soporta mejor la carga negativa incipiente.

(c) El cloro es peor grupo saliente porque no soporta eficientemente la carga negativa incipiente.

(d) El yodo y el cloro son los mejores grupos salientes.

(vi) Dibuja el estado de transición que permite convertir **B** en **D** en el correspondiente recuadro.

EJERCICIO 3.

(a) Se cuenta en el laboratorio con una botella que contiene una solución acuosa. En la etiqueta puede leerse que la concentración es 0,05 M y que se trata de una sal que contiene un catión potasio, pero no puede verse la identidad del anión. El técnico del laboratorio mide el pH de dicha solución, encontrando que es 10,95.

(i) Determina la K_b del anión.

(ii) Indica cual es la identidad del anión, basándote en la siguiente información:

$K_a \text{ HClO} = 3,0 \times 10^{-8}$; $K_a \text{ ácido propanoico} = 1,34 \times 10^{-5}$; $K_a \text{ HCN} = 6,18 \times 10^{-10}$; $K_a \text{ NH}_4^+ = 5,7 \times 10^{-10}$

10

$K_w = 1 \times 10^{-14}$

- (b) El HNO_2 es un ácido débil, cuya constante de acidez a 25°C vale $7,1 \times 10^{-4}$. Si se tiene una solución que contiene $4,25 \times 10^{-4}$ moles de dicho ácido en 250,0 mL, determina el grado de disociación del HNO_2 .
- (c) Indica, justificando sin realizar cuentas y en no más de 5 renglones, cómo será el grado de disociación del HNO_2 (menor, igual, mayor) en comparación con el obtenido en el ítem (b), si a los 250,0 mL de la solución de HNO_2 se le agregan, sin cambio de volumen, 1×10^{-4} moles de HCl.
- (d) Determina el pH que resulta al mezclar 25,00 mL de una solución de NH_3 0,150 M con 50,00 mL de una solución de HCl 0,100 M. Supone que los volúmenes son aditivos. (Dato: $K_b \text{NH}_3 = 1,75 \times 10^{-5}$)
- (e) Se sabe que el rojo de metilo (indicador ácido base) presenta una coloración roja a pH menores que 4,2 mientras que si el pH es mayor que 6,3, su coloración es amarilla. Si a una solución que es 0,250 M en NaCl y 0,02 M en ácido acético se le agregan unas gotas de solución de rojo de metilo, indica el color que adoptará la solución. Supone despreciable el cambio de volumen por el agregado de las gotas de rojo de metilo. (Dato: $K_a \text{ácido acético} = 1,75 \times 10^{-5}$)