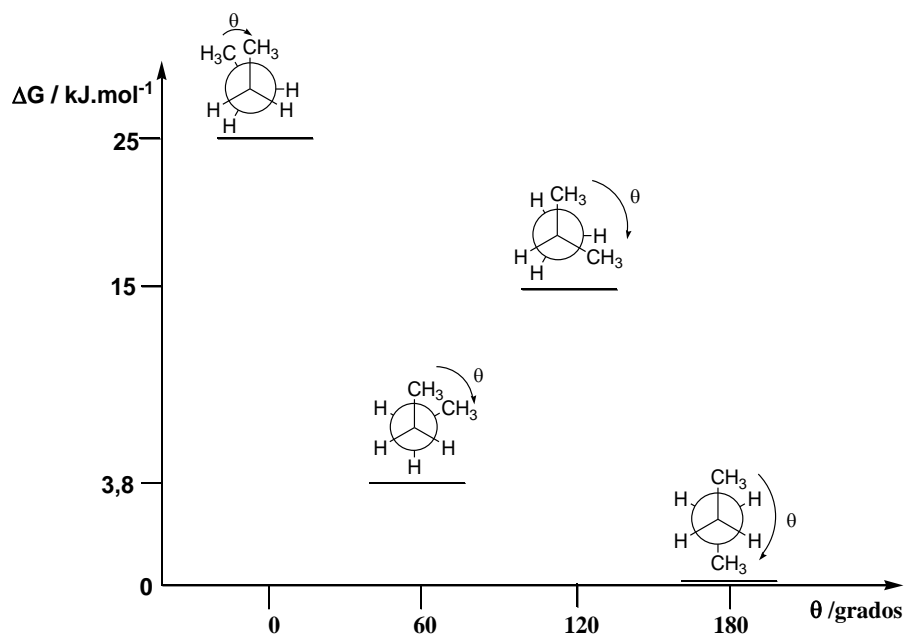


**29<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA**  
**16 DE AGOSTO DE 2019**  
**CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3**

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

**EJERCICIO 1. (a)** Se cuenta con el siguiente diagrama de energía en función del ángulo diedro entre los grupos metilo de *n*-butano. En el siguiente gráfico, la energía de los conforméromos está calculada de manera relativa al conforméromo de menor energía.



Indica si las siguientes afirmaciones basadas en el diagrama son Correctas (C) o Incorrectas (I). Escribe la letra C o I en los correspondientes recuadros.

(i) La conformación **anti** ( $\theta = 180^\circ$ ) tiene una energía de  $0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  por que los grupos metilos están en posición antiperiplanar.






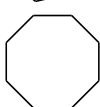
(ii) La conformación **eclipsada** ( $\theta = 0^\circ$ ) tiene la mayor energía de todos los conforméromos por que los grupos metilos están muy próximos entre ellos y se repelen.

(iii) La conformación **oblicua** ( $\theta = 60^\circ$ ) muestra una energía de  $3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  por que los grupos metilos no interaccionan entre ellos y no se repelen.

(iv) La conformación **anti** ( $\theta = 180^\circ$ ) posee la menor energía de todos los conforméromos por que los hidrógenos presentan interacción estérica.

(v) Las conformaciones **anti** ( $\theta = 180^\circ$ ) y **oblicua** ( $\theta = 60^\circ$ ) son las más favorecidas y las más estables.

(b) Se cuenta con la siguiente tabla con datos de la energía de tensión total de algunos cicloalcanos.

Cicloalcanos	Energía de Tensión de anillo (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	27,6
	26,4
	6,5
	0
	6,3
	9,6

En base a los datos de las energías de tensión informados en la tabla, indicar si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) escribiendo las letras C o I en los correspondientes recuadros.

(i) El **ciclopropano** presenta la mayor energía debido a que los ángulos de enlace son de 60°.

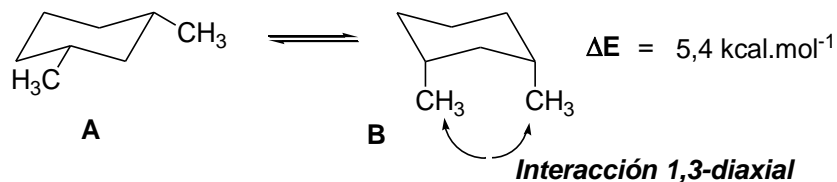
(ii) El ciclohexano carece de tensión por que los ángulos de enlace son de 109,5°.

(iii) Debido a que el ángulo de enlace del ciclobutano es de 88°, los orbitales sp<sup>3</sup> de los átomos de carbono no se solapan eficientemente y la energía de tensión es de 24,6 kJ.mol<sup>-1</sup>.

(iv) Dado que el ciclopentano es plano y los ángulos de enlace son de 108°, la energía de tensión es pequeña.

(v) La energía de tensión de anillo es la energía que se libera cuando se quema un cicloalcano en presencia de oxígeno.

(c) Se cuenta con el siguiente equilibrio conformacional.



A partir del esquema se generaron una serie de afirmaciones. Indicar si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) y escribe las letras C o I en los correspondientes recuadros.

(i) El conformero más estable es **A**.

(ii) El conformero **A** no presenta interacciones 1,3-diaxial.

(iii) La diferencia de energía entre **A** y **B** se debe a la posición diaxial de los grupos metilos en el conformero **B**.

(iv) El conformero **A** es el menos estable por que la diferencia de energía es positiva.

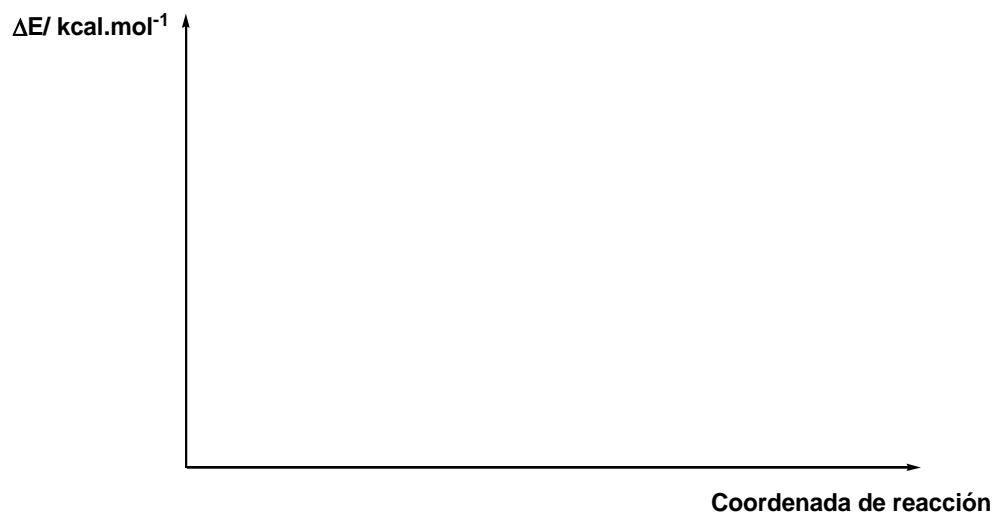
(v) El conformero **B** es más estable por que los metilos se disponen en posición axial.

**EJERCICIO 2. (a)** Durante la cloración del metano en la etapa de propagación ocurre la siguiente reacción:



donde el valor de  $\Delta E^\circ$  es igual a  $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y la energía de activación  $\Delta E^\ddagger$  es igual a  $4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dicha etapa es el paso elemental del mecanismo de la reacción de cloración del metano.

(i) Dibuja el perfil de energía *versus* coordenada de reacción e indica en el gráfico los valores de  $\Delta E^\circ$  y  $\Delta E^\ddagger$ .



(ii) La reacción de abstracción de hidrógeno, ¿es un proceso endergónico o exergónico? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

endergónico

exergónico

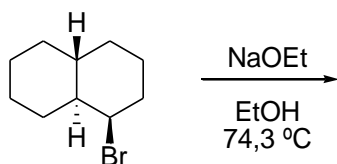
(iii) Calcular la constante de velocidad de la reacción ( $k$ ) a 300 K sabiendo que  $\ln(A)$  es igual a 25,33 y  $A$  es el factor pre-exponencial. Considera  $R$ , la constante de los gases, igual a  $1,987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y además, la relación entre la constante de velocidad ( $k$ ) y la energía de activación de la reacción está dada por:

$$k = A \cdot e^{-\Delta E^\ddagger / RT}$$

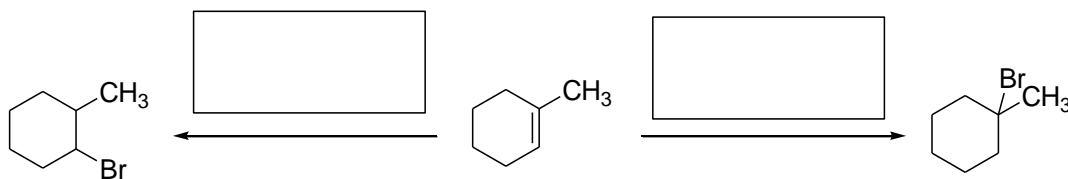
**Cálculos**

$k =$

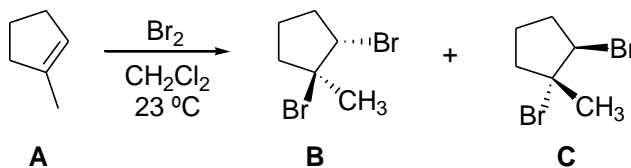
(b) Dibuja los productos que se forman en la reacción indicada en el recuadro. (Ayuda: intenta dibujar al halogenuro de alquilo en la conformación adecuada).

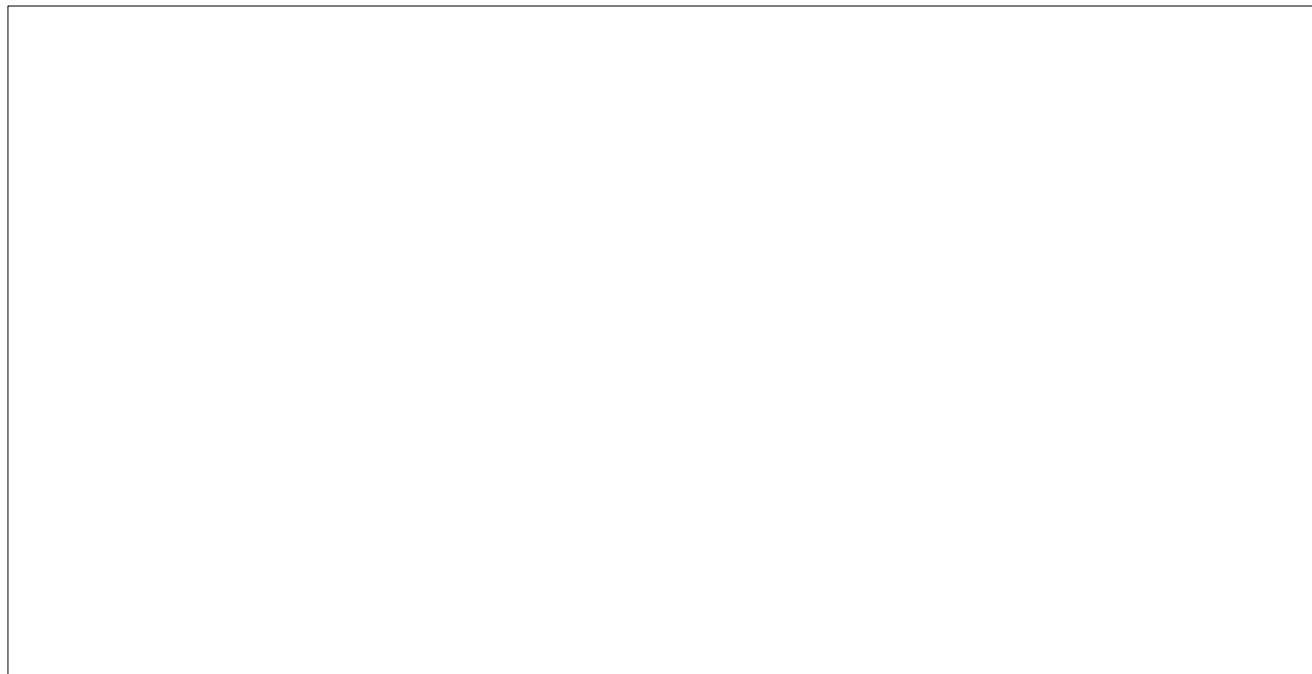


(c) Escribe los reactivos necesarios para realizar las transformaciones químicas indicadas en el esquema.



(d) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción para la formación del compuesto **B** en el recuadro.





### EJERCICIO 3.

El **ácido láctico**, también conocido por su nomenclatura oficial como ácido 2-hidroxi-propanoico, es un compuesto químico que desempeña importantes roles en varios procesos bioquímicos, como la fermentación láctica. Es un ácido carboxílico, con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo. En solución acuosa puede perder el hidrógeno unido al grupo carboxilo y convertirse en el anión lactato. Se conoce que la  $pK_a$  del ácido láctico (al que podrás llamar HLac) a 25 °C vale 3,85 y que la  $pK_w$  también a 25 °C es 14.

- (a) En el laboratorio se cuenta con una solución de ácido láctico de concentración desconocida. Mediante el uso de un pHmetro determinas que el pH de la misma es 2,52. ¿Cuál es la concentración molar analítica,  $[HLac]_{analítica}$ , del ácido láctico en dicha solución acuosa?
- (b) En otro experimento, tomas 25,00 mL de una solución de HLac de concentración 0,09 M y la llevas a 100,0 mL finales mediante el agregado de agua destilada. Determina la concentración de HLac y de  $Lac^-$  en el equilibrio.
- (c) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

**i-** El pH de una solución de ácido láctico de 0,05 M es mayor que el de una solución de HCl de idéntica concentración.

**ii-** El pH de la una solución de ácido láctico  $1 \times 10^{-5}$  M es igual a 5.

**iii-** Si se diluye una solución de ácido láctico de una dada concentración, la fracción de lactato en el equilibrio, definida como  $[Lac^-] / [HLac]_{analítica}$ , también disminuye.

**iv-** En una solución 0,05 M en ácido láctico y 0,05 M en HCl, el grado de disociación del ácido láctico es idéntico al observado en una solución 0,05 M en ácido láctico únicamente

**v-** En una solución 0,05 M de ácido láctico, la concentración de lactato en el equilibrio será despreciable frente a la de ácido láctico.


(d) Para determinar la concentración de ácido láctico total en una solución incógnita decides realizar una titulación ácido-base. Para ello tomas 10,00 de dicha solución, la colocas en un erlenmeyer y le agregas unas gotas del indicador fenolftaleína. Luego, titulas el contenido del erlenmeyer con una solución valorada de NaOH de la que también desconoces su concentración. Encuentras que se consumen 7,35 mL de la solución de NaOH hasta el viraje del indicador, que corresponde al punto final de la titulación ácido-base que llevaste a cabo. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos y que las gotas de fenolftaleína no contribuyen al volumen final de la solución dentro del erlenmeyer.

i- Determina la relación de concentraciones molares  $[\text{HLac}]_{\text{total}} / [\text{NaOH}]$ .

ii- Si el pH de la solución cuando se han agregado los 7,35 mL de la solución valorada de NaOH es 8,56, determina  $[\text{HLac}]_{\text{total}}$  en la solución original.

(e) Si a 25,00 mL de una solución de ácido láctico 0,100 M se le agregan 35,00 mL de una solución de NaOH 0,090 M, determina la concentración de ácido láctico en el equilibrio en la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

(f) Marca con una “X” las opciones que consideres correctas en los recuadros correspondientes:

i- En una solución de lactato de sodio de concentración 0,08 M, la concentración de lactato en el equilibrio será aproximadamente 0,08 M.

ii- La concentración de  $\text{OH}^-$  en una solución de lactato de sodio 0,08 M será mayor que la observada en una solución de  $\text{NH}_3$  0,08 M ( $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4,75$ ).

iii- El pH de una solución que es 0,08 M en lactato de sodio y 0,01 M en NaOH será aproximadamente de 12.

iv- Si a una solución de lactato de sodio 0,100 M se le agrega igual volumen de una solución de HCl 0,100 M, el pH de la solución resultante será 7.
