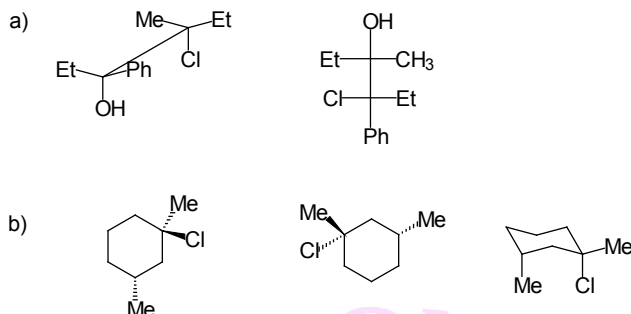
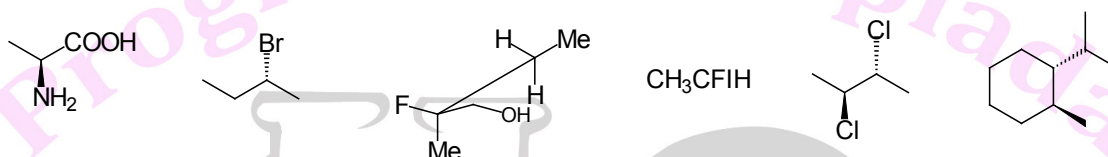


Nivel 3 - Serie 2

Ejercicio 1. Indica qué relación de isomería existe entre los siguientes compuestos:

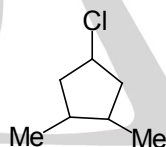


Ejercicio 2. Asigna la configuración absoluta de los centros quirales que existen en las siguientes moléculas:



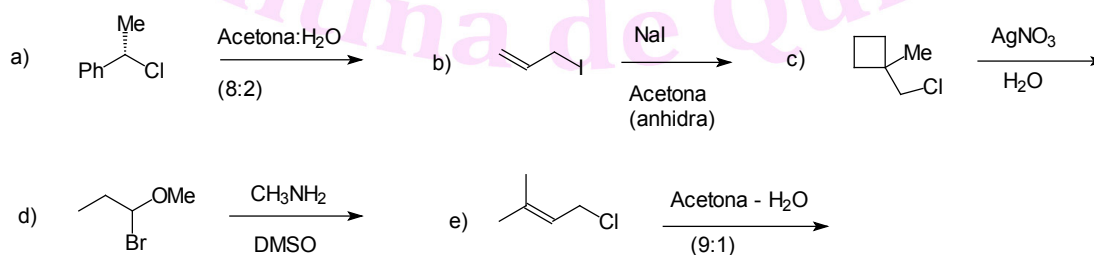
Mediante las reglas secuenciales de Cahn-Ingold y prelog. Nombra cada compuesto según IUPAC.

Ejercicio 3. ¿Cuántos estereoisómeros existen para la siguiente molécula? Indica la relación de estereoisomería que existe entre cada posible estereoisómero.

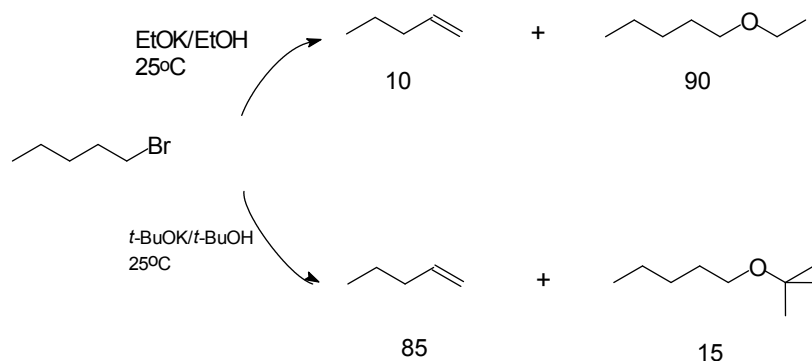


Ejercicio 4.

(a) Indica los productos, con su estereoquímica, que se forman en las siguientes reacciones.



(b) Justifica el siguiente hecho experimental.



Ejercicio 5. Dibuja los productos que se obtienen a partir de los siguientes compuestos cuando se los trata con: **(a)** EtOK / EtOH a 70°C y **(b)** EtOH / H_2O a 65°C .



Indica la estereoquímica de los productos que se obtienen.

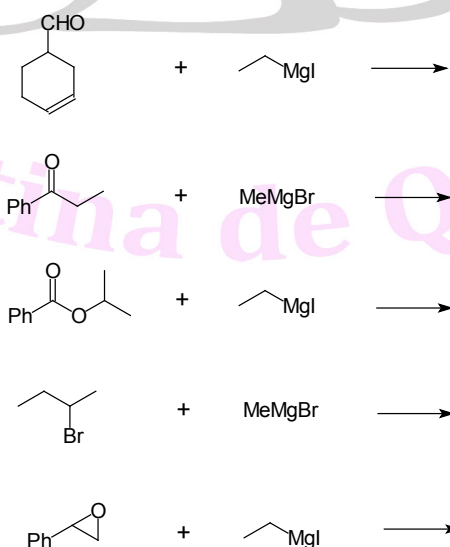
Ejercicio 6. Indica cómo sintetizarías, a partir de bromuro de *n*-butilo, los siguientes compuestos.



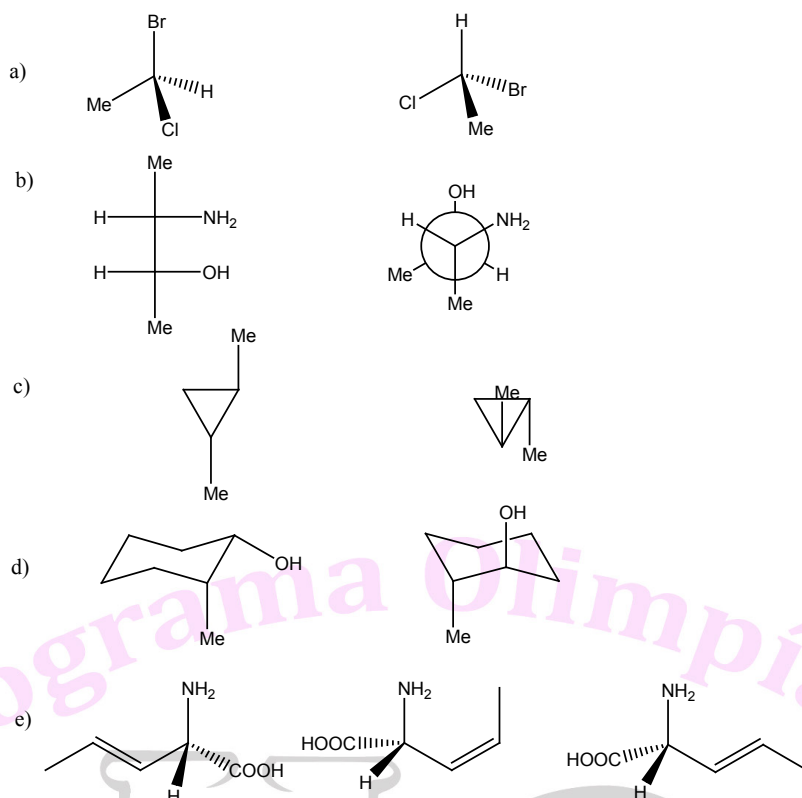
Ejercicio 7.

(a) Sintetiza 2-butanol a partir de etanol como único reactivo orgánico de partida.

(b) Indica los productos que se obtendrían en las siguientes reacciones:



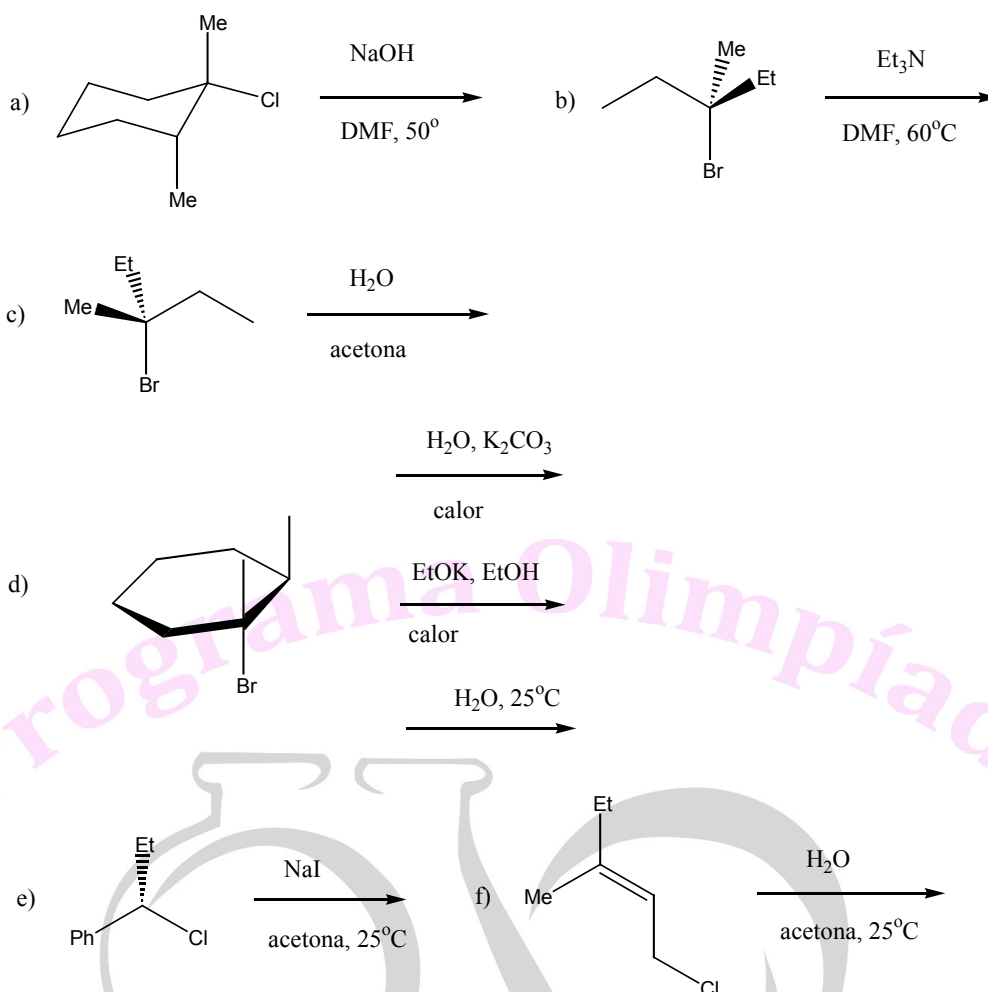
Ejercicio 8. Indica qué relación de estereoisomería existe entre los siguientes pares o ternas de compuestos orgánicos:



Ejercicio 9. Escribe todos los estereoisómeros posibles de los siguientes compuestos, indicando la relación que existe entre ellos y la configuración absoluta de cada centro quiral.

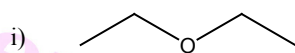


Ejercicio 10. Predice los productos que se forman en las siguientes reacciones, indicando la estereoquímica cuando corresponda.



Ejercicio 11.

- (a) ¿Cómo obtendrás el *R*-2-octanol a partir del *R*-2-bromooctano?
 (b) A partir de halogenuros de alquilo sintetiza los siguientes compuestos:

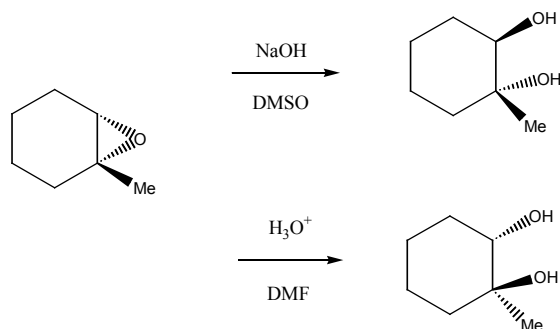


ii) (1*R*,3*R*)-3-metilciclopentanol

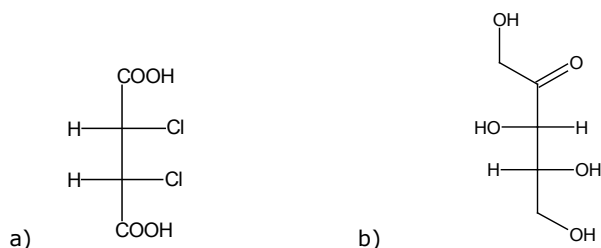
iii) fenilisopropiléter



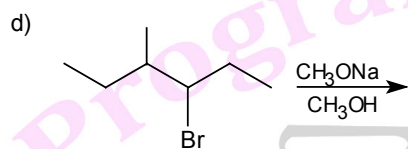
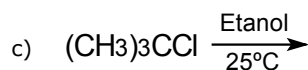
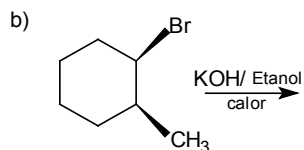
Ejercicio 12. Justifica los siguientes hechos experimentales:



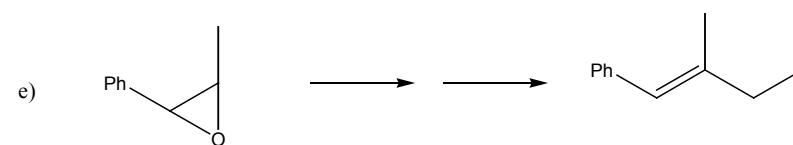
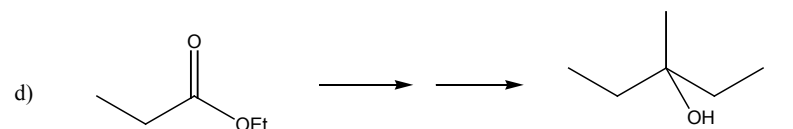
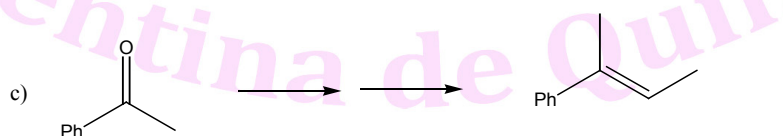
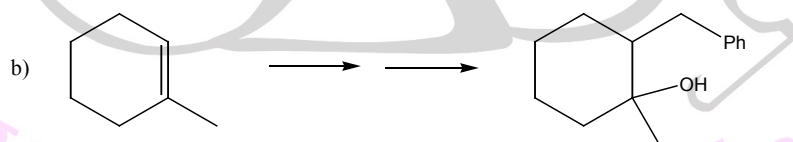
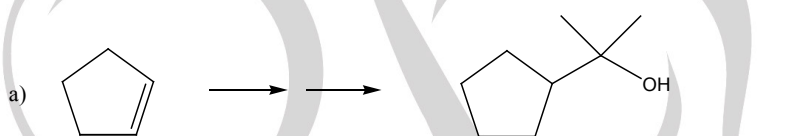
Ejercicio 13. Asigna la configuración absoluta a cada centro quiral o estereogénico de los siguientes compuestos. Escribe todos los estereoisómeros posibles y la relación entre ellos.



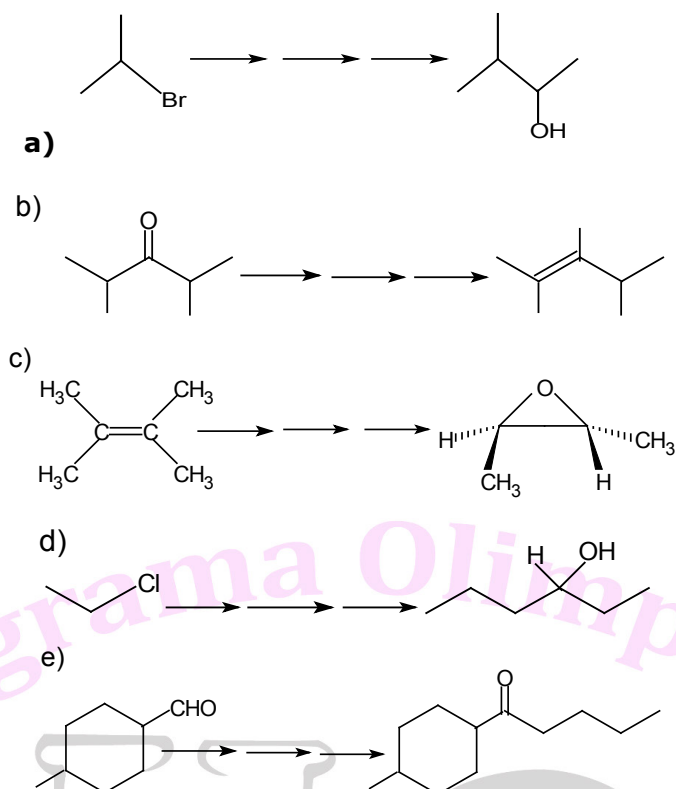
Ejercicio 14. Predice los productos de las siguientes reacciones y donde corresponda, su estereoquímica:



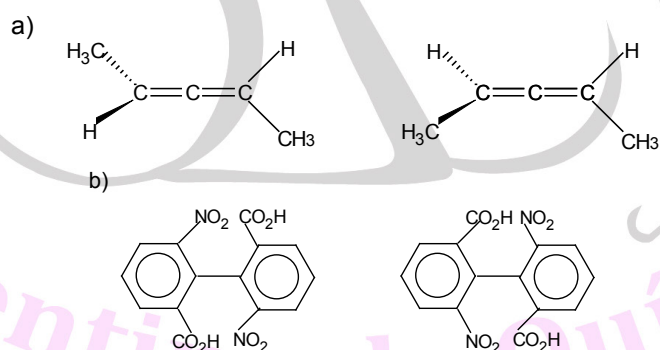
Ejercicio 15. ¿Cómo realizarías las siguientes transformaciones químicas con la mínima cantidad de pasos?



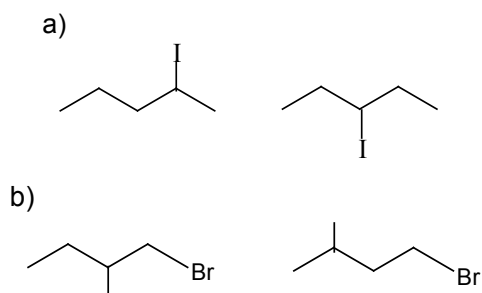
Ejercicio 16. Sugiere una estrategia para las siguientes conversiones con la mínima cantidad de pasos posibles:

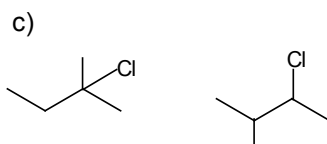


Ejercicio 17. Indica qué relación de estereoisomería existe entre los siguientes pares de compuestos:

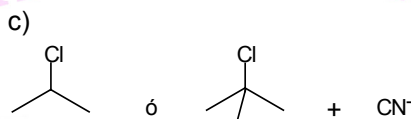
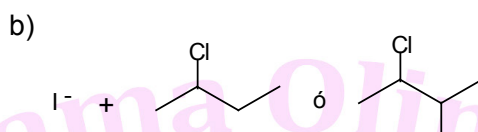
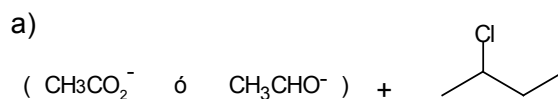


Ejercicio 18. Indica en cada uno de los siguientes pares de halogenuros de alquilo, ¿cuál es el miembro más reactivo en las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular?

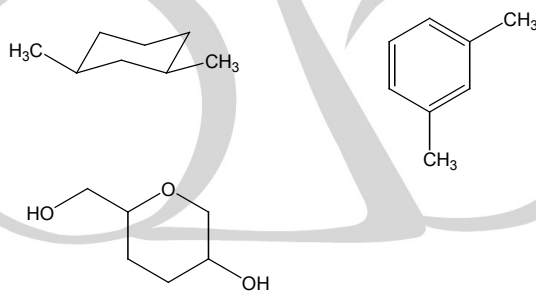




Ejercicio 19. Para cada uno de los siguientes de reacciones, ¿cuál es el que da lugar a mayor cantidad de producto de eliminación?



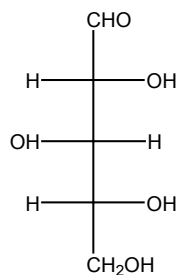
Ejercicio 20. Indica los centros quirales que existen en las siguientes moléculas:



Asigna la configuración absoluta de los centros quirales. (Nota: utiliza las reglas secuenciales).

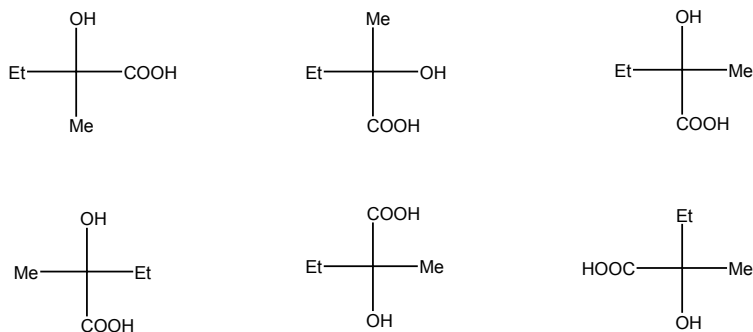
Ejercicio 21. Escribe las fórmulas estructurales para los alquenos con fórmula molecular C_5H_{10} . Indica además la isomería geométrica cuando corresponda.

Ejercicio 22. Dada la siguiente proyección de Fischer:

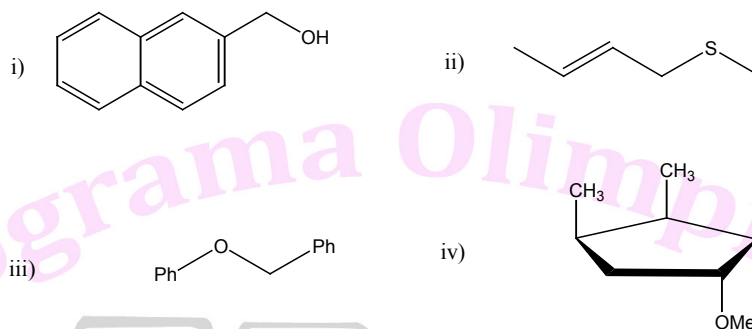


Dibuja todos los estereoisómeros que existan.

Ejercicio 23. Indica qué relación de estereoisomería existe entre los siguientes compuestos:



Ejercicio 24. Sugiere una síntesis para cada uno de los siguientes compuestos a partir de un halogenuro orgánico:

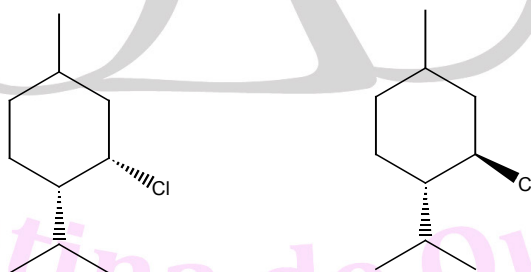


Ejercicio 25. Se tienen dos estereoisómeros del cloruro de mentilo a los que se les practica la siguiente reacción:



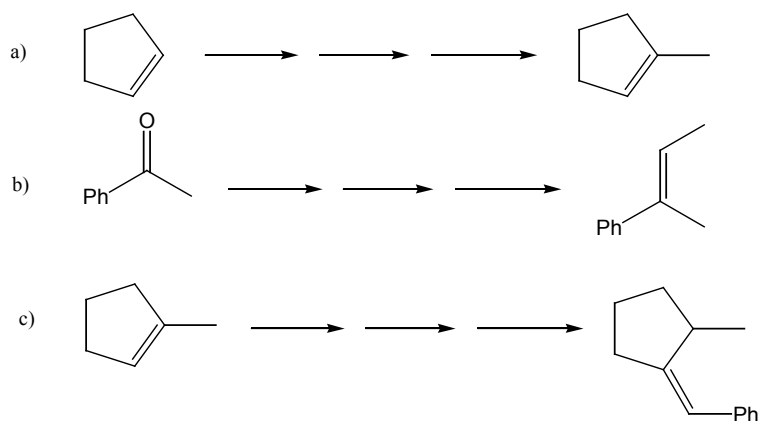
Uno de los estereoisómeros produce dos alquenos A y B en relación 7:3, mientras que el otro estereoisómero da lentamente un solo alqueno.

Las estructuras de los cloruros de mentilo son:



- ¿Cuál de los dos mentilos reacciona rápidamente y por qué?
- ¿Cuáles son los alquenos que se forman en esta reacción y cuál es el que predomina?
- Indica de qué tipo de reacción se trata.

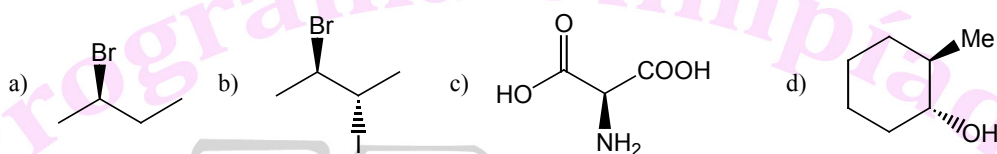
Ejercicio 26. Realiza las siguientes transformaciones químicas:



Sugerencia: emplea halogenuros de alquilo y sus derivados de Grignard y derivados alquil litio.

Ejercicio 27.

(a) Asigna la configuración absoluta de cada centro quiral presente en las siguientes moléculas:



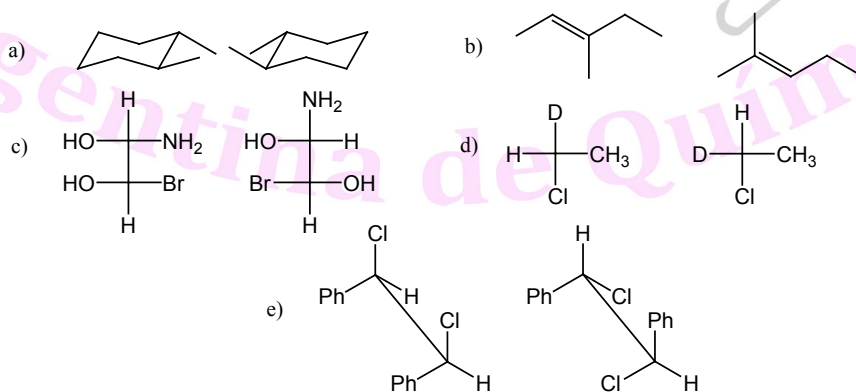
(b) Dibuja representaciones tridimensionales de cada uno de los siguientes estereoisómeros:

i) (R)-2-bromopentano ii) (R)-2-cloro-2-fluorobutano iii) (1R, 2S)-1-bromo-2-fluorociclohexano

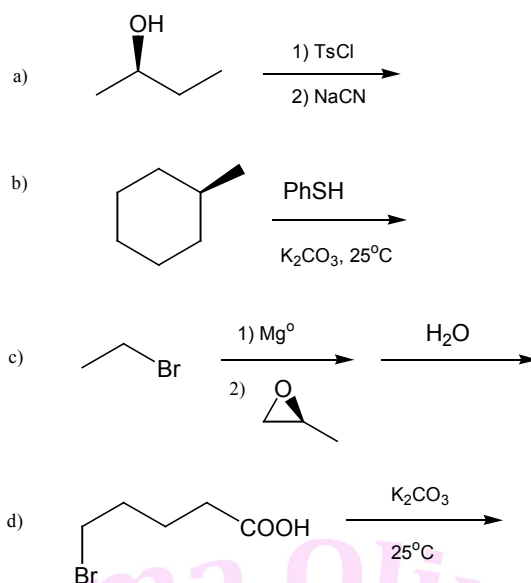
Ejercicio 28. Dibuja en proyección de Fischer cada uno de los siguientes compuestos:

- (a) *meso*-2,3-dihidroxiбутano
 (b) (R)-3-metilheptano
 (c) *cis*-1,3-dimetilciclohexano

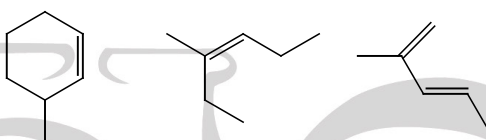
Ejercicio 29. Identifica la relación de estereoisomería que existe entre los siguientes pares de compuestos:



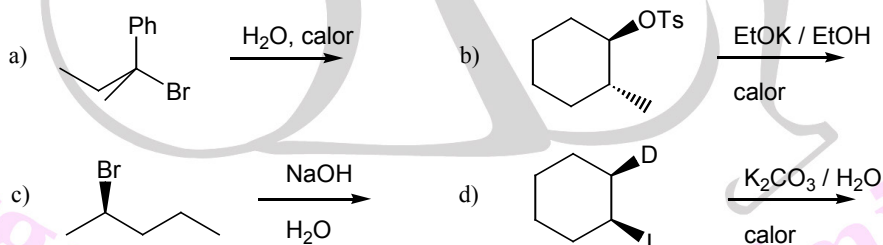
Ejercicio 30. Indica los productos que se obtendrían en las siguientes reacciones químicas considerando la estereoquímica:



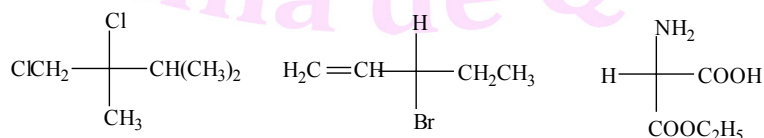
Ejercicio 31. Sugiere un halogenuro de alquilo a partir del cual se podría sintetizar cada uno de los siguientes compuestos por reacción de eliminación:



Ejercicio 32. Indica el producto principal esperado en cada una de las reacciones.



Ejercicio 33. Designa como R o S la configuración de los siguientes compuestos quirales:

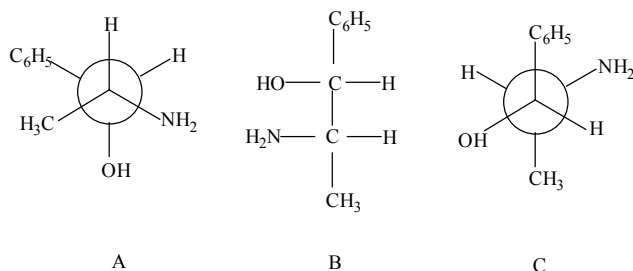


Ejercicio 34. El ácido tartárico (ácido 2,3-dihidroxitbutanodioico) ha tenido un papel fundamental en el desarrollo de la estereoquímica. Representa los estereoisómeros de este compuesto en proyección de Fischer, asigne las configuraciones absolutas e indica la relación entre las mismas. Explica si pueden separarse por sus propiedades físicas el ácido *meso*-tartárico y el ácido (*d,l*) tartárico (mezcla racémica).

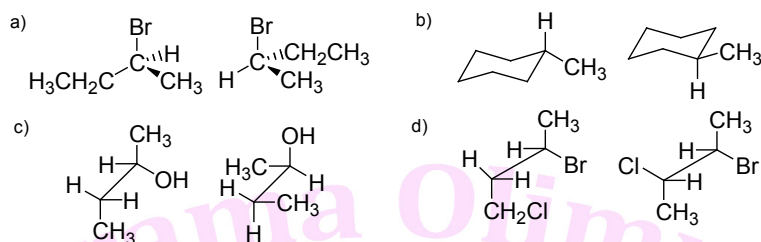
Ejercicio 35. Determina todos los estereoisómeros posibles que existen del ácido 2-amino-3-hidroxitbutanoico (treonina) y la relación de estereoisomería que guardan entre ellos.

Ejercicio 36.

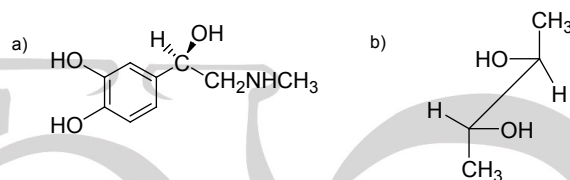
(a) Indica la relación de estereoisomería que existen entre los siguientes compuestos.



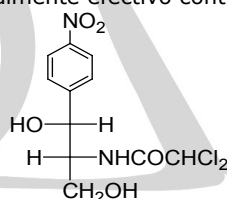
(b) Dados los siguientes pares de fórmulas estructurales, indica cuáles representan especies moleculares idénticas, conforméromos, isómeros estructurales o enantiómeros.



(c) Determina la configuración de cada centro estereogénico en :



(d) El cloranfenicol es un antibiótico especialmente efectivo contra la fiebre tifoidea. Su estructura es:



Determina los estereoisómeros posibles, su configuración absoluta y las relaciones que guardan entre ellos.

Ejercicio 37. Escribe la fórmula estructural de los siguientes compuestos e indica si presentan isomería geométrica.

- 2-buteno
- 2-metil-2-buteno
- 1,2-dibromopropeno
- cloruro de alilo
- 1,4-dibromo-2-buteno
- 3-ciano-2-penteno

Ejercicio 38. Dibuja la estructura de los siguientes compuestos:

- trans*-1,2-difenil-eteno
- (2*Z*,4*Z*)-hexadieno
- ácido (*E*)-3-fenil-2-butenoico
- cis*-1-cloro-2-metil-ciclohexano
- trans*-1,2-dimetilciclohexano

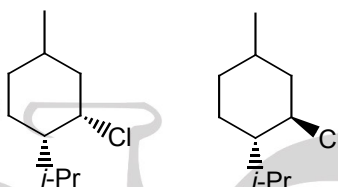
Ejercicio 39. Relaciona los mecanismos (S_N1 , S_N2 , E1, E2) que sean consistentes con cada una de las siguientes afirmaciones:

- Los haluros de metilo reaccionan con etóxido de sodio en etanol solamente por este mecanismo.

- (b) Los haluros primarios no impedidos reaccionan con etóxido de sodio en etanol solamente por este mecanismo.
- (c) El producto principal de sustitución obtenido por solvólisis del bromuro de *tert*-butilo en etanol se logra por este mecanismo.
- (d) Estos mecanismos de reacción presentan procesos concertados.
- (e) Las reacciones que proceden por este mecanismo son estereoespecíficas.
- (f) Estos mecanismos de reacción implican la formación de carbocationes intermedios.

Ejercicio 40.

- (a) Indica los productos que se forman en las siguientes reacciones y muestra claramente la estereoquímica en cada caso.
- i. (R) -1-bromo-1-feniletano + EtONa/EtOH \longrightarrow
- ii. (R) -1-bromo-1-feniletano + EtOH/ Δ \longrightarrow
- (b) El cloruro de *tert*-butilo se transforma en *tert*-butanol por simple calentamiento con agua en un disolvente adecuado (por ej. THF). Indica el tipo de mecanismo de esta reacción. Si la reacción se hace con solución acuosa de NaOH en lugar de agua, el *tert*-butanol pasa a ser un producto minoritario. ¿Cuál es el producto mayoritario en esta reacción? ¿Por cuál mecanismo transcurre dicha reacción?

Ejercicio 41. Las fórmulas de los estereoisómeros del cloruro de mentilo se muestran a continuación:

Cuando a uno de ellos se lo trata con NaOH en dimetilsulfóxido a 25°C, éste reacciona rápidamente dando dos alquenos: **A** (75%) y **B** (25%). El otro estereoisómero produce un solo alqueno (**C**) cuando se lo trata en las mismas condiciones experimentales.

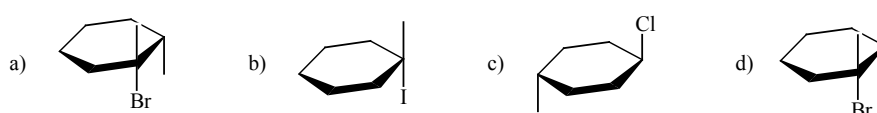
- (a) ¿Cuál de los dos estereoisómeros da la reacción rápidamente? ¿Por qué?
- (b) Dibuja las estructuras de **A** y **B**. Justifica brevemente.
- (c) Dibuja la estructura de **C**. Justifica brevemente.

Ejercicio 42.

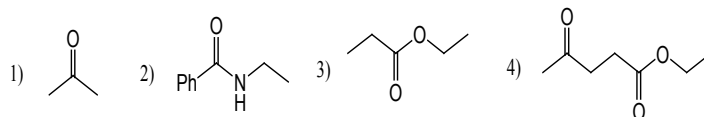
- (a) Sugiere reactivos para preparar cada uno de los siguientes compuestos mediante una reacción de tipo S_N2 .



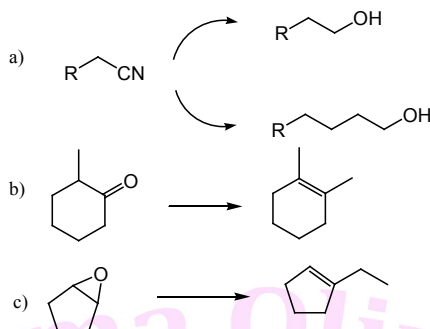
- (b) ¿Cuál será el producto mayoritario cuando a los siguientes compuestos se los trata con K_2CO_3 / H_2O a 25°C?

**Ejercicio 43.**

- (a) Propón una secuencia de reacciones y los reactivos apropiados que sirvan para llevar a cabo las conversiones siguientes. Especifica las condiciones especiales o los disolventes necesarios.
- i. Cloruro de bencilo a bencil-litio
- ii. Tolueno a bromuro de bencilmagnesio
- iii. Alcohol bencílico a dibencilcuprato de litio
- (b) ¿Qué producto esperarías obtener si se trata al bromuro de bencilmagnesio con:

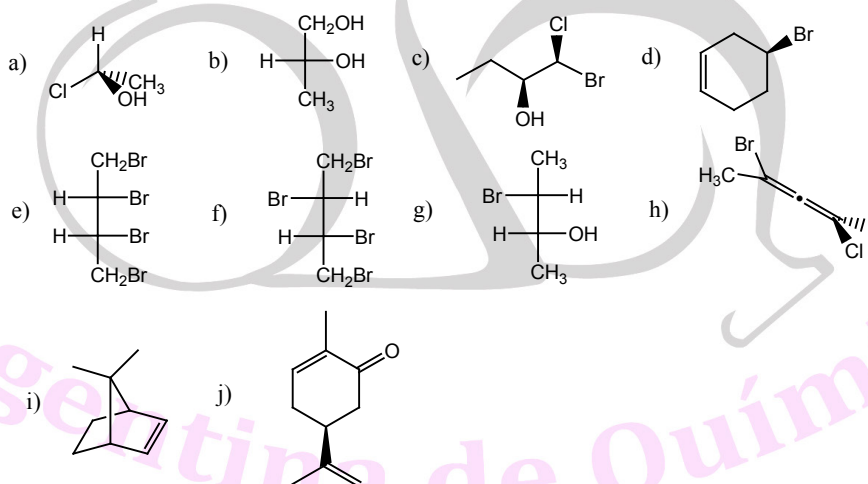


Ejercicio 44. Determina qué reactivo organometálico se requiere para cada una de las siguientes transformaciones químicas.



Ejercicio 45. Para cada una de las siguientes estructuras,

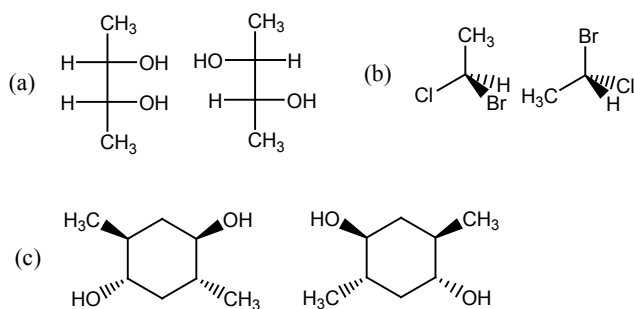
- i. marca con un asterisco todos los átomos de carbono quirales;
- ii. indica la configuración absoluta de los centros estereogénicos;
- iii. identifica si la molécula es quiral o aquiral;
- iv. identifica todas las estructuras *meso*.



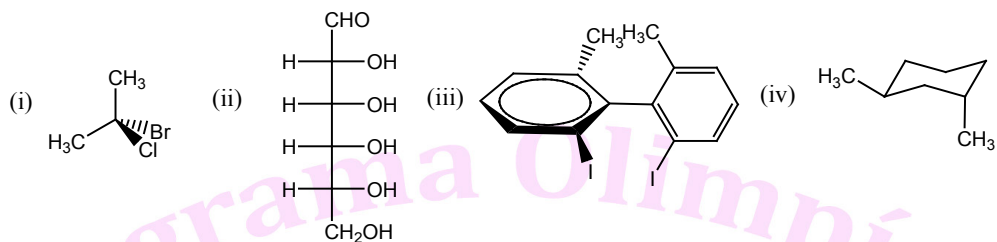
Ejercicio 46. Representa en proyección de Fischer las siguientes moléculas.

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| (a) (S)-2-clorobutano | (b) (R)-1,1,2-trimetilciclohexano |
| (c) (2R,3S)-2,3-dibromohexano | (d) <i>meso</i> -3,4-hexanodiol |
| (f) (3S, 4R)-3,4-dihidroxiciclohexeno | |

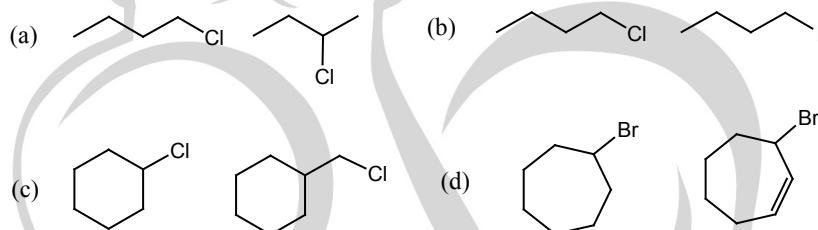
Ejercicio 47. Indica la relación de estereoisomería que existe entre los siguientes pares isómeros.



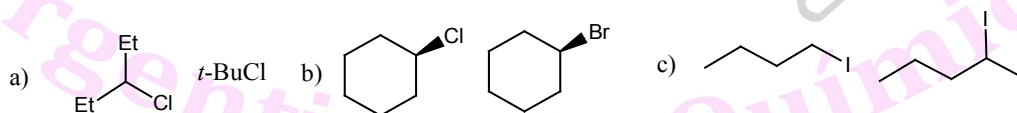
Ejercicio 48. Representa el enantiómero, si es que lo hay, de cada una de las siguientes estructuras.



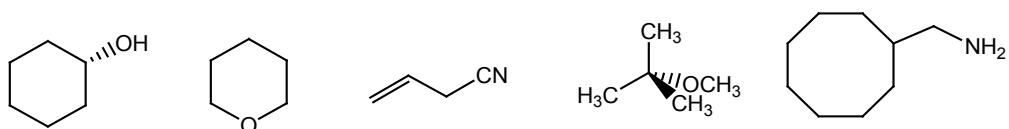
Ejercicio 49. Predice qué compuesto, de cada par que se indica, reaccionará más rápidamente cuando se lleva a cabo una reacción S_N2 .



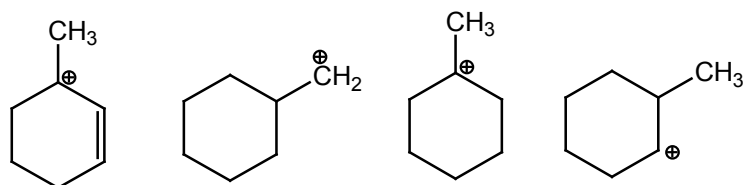
Ejercicio 50. Predice cuál miembro de cada par de compuestos siguientes reaccionará más rápidamente en una reacción de solvolisis (medio de reacción: mezcla equimolar de etanol y agua).



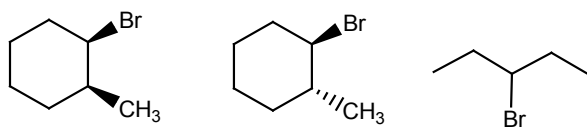
Ejercicio 51. Indica cómo sintetizarías los siguientes compuestos a partir del halogenuro correspondiente.



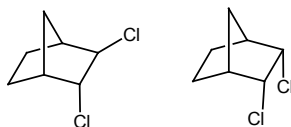
Ejercicio 52. Lista los carbocationes siguientes en orden creciente de estabilidad.



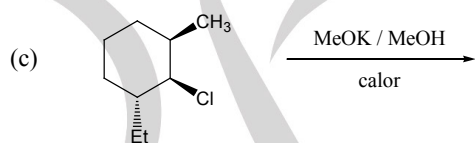
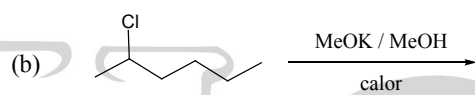
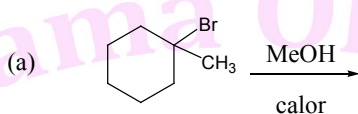
Ejercicio 53. Predice los productos que se obtendrán al tratar los siguientes halogenuros de alquilo con KOH / DMF a 70 °C.



Ejercicio 54. Justifica por qué uno solo de los dos dicloronorbornanos reacciona rápidamente con *t*-BuOK / *t*-BuOH a 55 °C para dar el alqueno esperado.

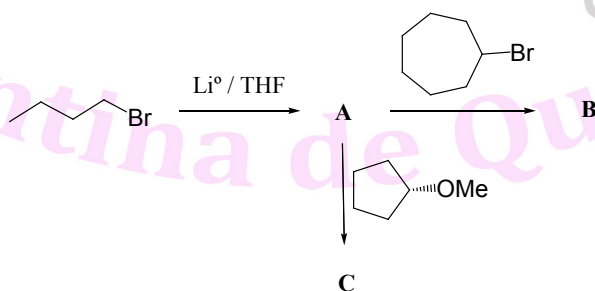


Ejercicio 55. Predice los productos que se forman en las siguientes reacciones:



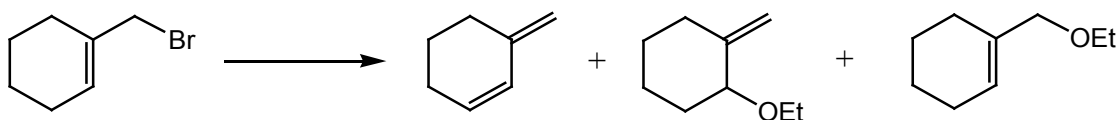
Para cada reacción justifica los productos formados mediante el mecanismo de reacción.

Ejercicio 56. Indica los intermediarios y los productos que se forman en el siguiente esquema de reacción.



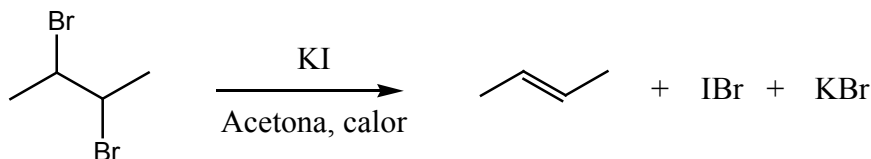
Ejercicio 57. Dibuja todos los estereoisómeros del 2,3,4-tribromopentano en proyección de Fischer: Identifica en cada una de las estructuras los centros estereogénicos. Determina cuáles de los estereoisómeros serán ópticamente activos y cuáles no.

Ejercicio 58. Cuando se trata al 1-bromometilciclohexano con etanol acuoso a 45°C se obtienen los siguientes productos:

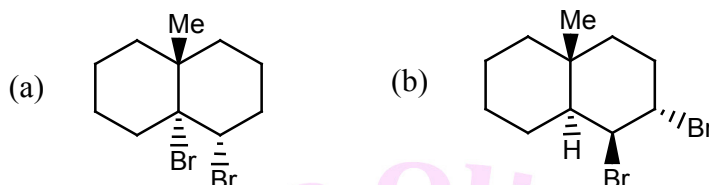


Justifica mediante el mecanismo de reacción la formación de dichos productos.

Ejercicio 59. Los dihalogenuros presentan la siguiente reacción química:



Predice los productos que se formarían al tratar a los siguientes compuestos con KI/acetona y calor:

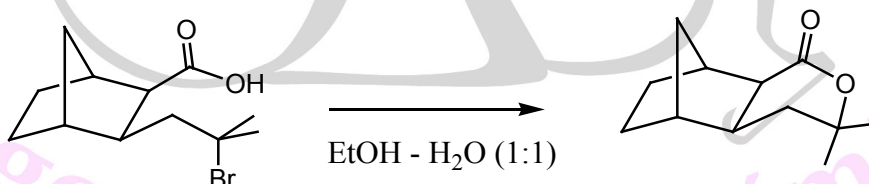


Ejercicio 60.

- (a) Propón 2 (dos) métodos alternativos para la síntesis de etilisopropiléter y explica cuál de ellos es el mejor método.
- (b) Propón un método sintético para la obtención de tetrahidrofurano (A).

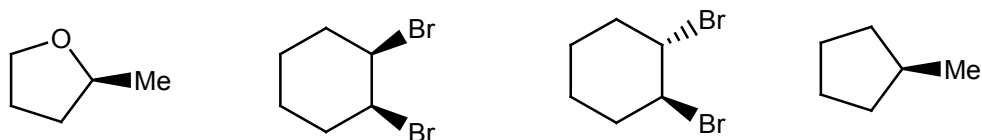


Ejercicio 61. Las reacciones de sustitución nucleofílica SN2 o SN1 suelen ser útiles en síntesis orgánica para realizar reacciones de ciclación. Un ejemplo del potencial sintético de estas reacciones se ilustra a continuación:



Propón un mecanismo de reacción para el proceso de ciclación en las condiciones experimentales indicadas. Si las condiciones experimentales fueran EtOH – solución acuosa básica y calor, ¿qué producto se obtendría? Dibújalo.

Ejercicio 62. ¿Cuáles de las siguientes moléculas son quirales?



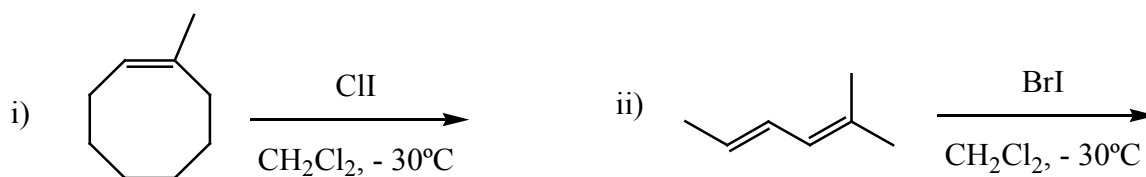
Ejercicio 63. Los alquenos reaccionan rápidamente con los halógenos (X_2 ; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) en diclorometano a 0°C para dar como productos los dihaloalcanos.

- (a) Escribe el mecanismo de reacción de la adición electrofílica de Br_2 al 2-metil-2-buteno, indicando la estereoquímica del producto.
- (b) ¿Qué producto esperarías obtener al hacer reaccionar al 3-metil-2-penteno con Br_2 en presencia de un exceso de NaCl ? Escribe el mecanismo de reacción indicando la estereoquímica.

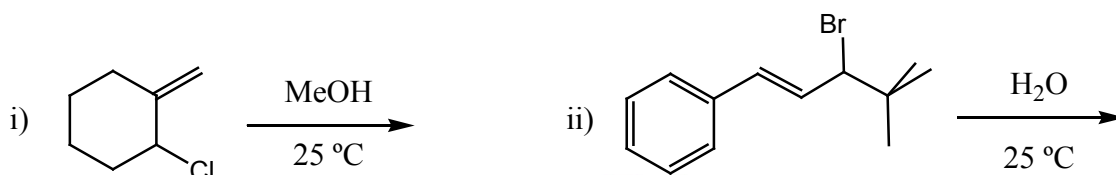
Los interhalógenos también reaccionan eficientemente con los alquenos. Estos reactivos son: $\text{ClBr} - \text{ClI}$ y BrI .

- (c) Identifica cuál es el electrófilo y el nucleófilo en los interhalógenos. Justifica tu respuesta.

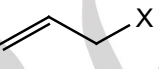
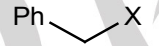
(d) ¿Qué productos esperarías obtener en las siguientes reacciones? Justifica tu respuesta mediante el mecanismo de reacción e indica la estereoquímica de los productos que se forman.



Ejercicio 64. ¿Qué productos esperarías obtener para las siguientes reacciones?



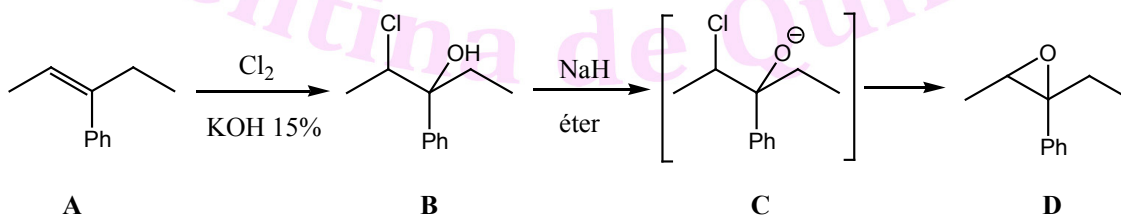
Ejercicio 65. En base al mecanismo de reacción S_N2 , justifica los valores de las constantes de velocidades relativas (k_{rel}) que se muestran en la siguiente tabla.

Halogenuro de alquilo	k_{rel}
MeX	30
EtX	1
<i>i</i> -PrX	0,03
	40
	120

Ejercicio 66. El 1,2-dibromo-1,2-difeniletano presenta dos estereocentros.

- (a) Dibuja en proyección de Fischer todos los isómeros ópticos de dicho compuesto.
(b) Predice la estereoquímica de los productos de la reacción del 1,2-dibromo-1,2-difeniletano con EtOK / EtOH a 70°C.

Ejercicio 67. La formación de halohidrinas es útil en síntesis orgánica ya que permite obtener posteriormente el grupo funcional epóxido, por ejemplo, el compuesto **D**.



- (a) ¿Cuántos estereoisómeros presenta el compuesto **A**? Nombrarlos según la IUPAC.
(b) La transformación química de **A** a **B** tiene lugar con una dada estereoquímica. Plantear el mecanismo de reacción de dicha transformación y dibuja los estereoisómeros de **B** que se obtienen. Asignar la configuración absoluta de todos los centros estereogénicos de los estereoisómeros del compuesto **B**.

El ion hidruro "H⁻" es una excelente base y abstrae fácilmente protones débilmente ácidos como el del grupo alcohol del compuesto **B** para dar un intermediario **C** muy reactivo.

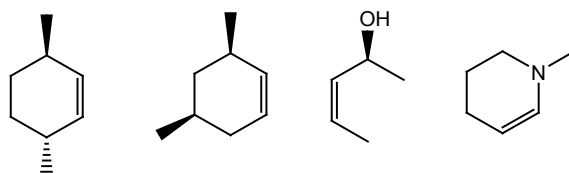
- (c) La transformación de **C** a **D** ocurre a través de un mecanismo de reacción de tipo:

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> Sustitución bimolecular | <input type="checkbox"/> Sustitución electrofílica Aromática |
| <input type="checkbox"/> Adición Electrofílica | <input type="checkbox"/> Sustitución Unimolecular |

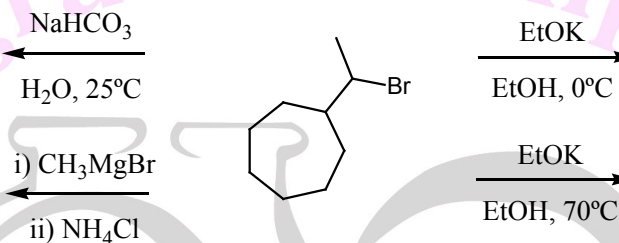
Marca con una cruz (X) la respuesta que se considere correcta en el casillero correspondiente.

- (d) Mediante el uso de flechas, mostrar el movimiento de electrones en la reacción de **C** a **D**.
(e) ¿Cuántos estereoisómeros se obtienen en la reacción de **C** a **D**? Dibujarlos en proyección de caballete.

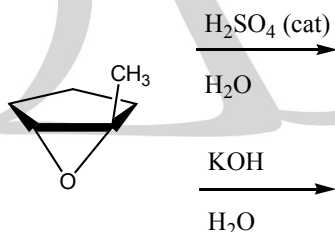
Ejercicio 68. Dibuja todos los estereoisómeros que presentan los siguientes compuestos.



Ejercicio 69. Predice los productos que se forman en las siguientes reacciones químicas.



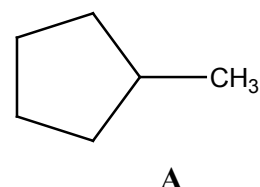
Ejercicio 70. Dada la siguiente reacción,



- (a) Dibuja los productos que se obtienen cuando la reacción se lleva a cabo bajo catálisis ácida y básica.
(b) Escribe el mecanismo de reacción para ambos procesos.
(c) Analiza la estereoselectividad de la reacción.
(d) ¿Qué producto se obtiene si se hace reaccionar al epóxido con un reactivo de Grignard?

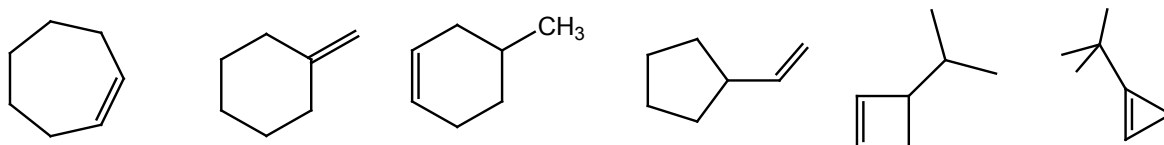
Ejercicio 71. Tanto el cloro como el bromo reaccionan con un alcano presentando la siguiente reactividad:

	R_3CH	R_2CH_2	RCH_3
velocidad relativa de la cloración	5,2	3,9	1
velocidad relativa de la bromación	1640	82	1

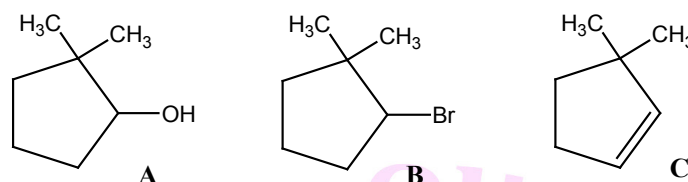


- (a) ¿Qué productos esperarías obtener si se hace reaccionar al compuesto **A** con Cl_2 y luz? Dibújalos.
(b) ¿Qué productos esperarías obtener si se hace reaccionar al compuesto **A** con Br_2 y luz? Dibújalos.
(c) ¿Cómo explicarías esta diferente selectividad de la reacción?

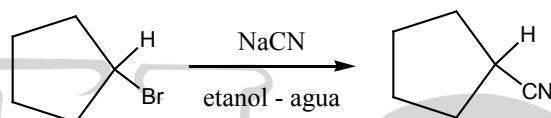
Ejercicio 72. Dibuja el halogenuro de alquilo de fórmula molecular $C_7H_{10}Br$ que dé origen a los siguientes alquenos como **único producto** de reacción a través de un mecanismo E_2 .



Ejercicio 73. Tu cuentas con los compuestos **A** y **B**. Además, se desea preparar el compuesto **C**. ¿Qué compuesto **A** o **B** elegirías para preparar **C** y cuál sería el reactivo que permitiría dicha transformación?

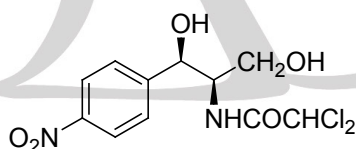


Ejercicio 74. La reacción de bromuro de ciclopentilo con cianuro de sodio para formar cianuro de ciclopentilo procede más rápido si se agrega una pequeña cantidad de yoduro de sodio a la mezcla de reacción.



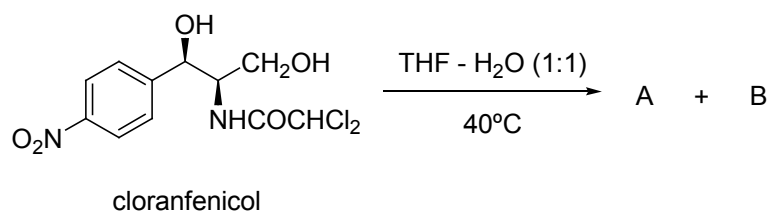
Plantea un mecanismo de reacción para explicar la función catalítica del yoduro de sodio.

Ejercicio 75. El cloranfenicol es un poderoso antibiótico que fue aislado en 1949 a partir de la bacteria *Streptomyces venezuelae*. Dicho antibiótico es muy activo contra un amplio espectro de infecciones bacterianas y en particular contra la fiebre tifoidea.



cloranfenicol

- Asigne las configuraciones absolutas de todos los centros estereogénicos presentes en la molécula del antibiótico.
- Dibuya en proyección de Fischer al enantiómero y a un diastereómero del antibiótico.
- El tratamiento de cloranfenicol con un ácido mineral a $40^\circ C$ en agua - THF (1:1) da dos productos A y B.



cloranfenicol

- ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre ellos? Dibuya las estructuras de A y B.
- ¿A través de qué mecanismo de reacción ocurre la reacción?
- Dibuya el intermediario de reacción y explica la diferente reactividad que existe entre el grupo hidroxilo primario y el grupo hidroxilo secundario bencílico presentes en el antibiótico.

Nota: THF es un éter cíclico y un solvente polar soluble en agua y se nombra tetrahidrofurano.

Ejercicio 76. Se ha observado que el *meso*-1,2-dibromo-1,2-difeniletano al tratarlo con KOH en etanol a 70°C da como único producto al isómero geométrico *E* mientras que si se lleva a cabo la misma reacción partiendo del (1*S*,2*S*)-1,2-dibromo-1,2-difeniletano se obtiene al isómero *Z* como único producto. Nombra según la nomenclatura IUPAC los isómeros *E* y *Z*. Mediante el mecanismo de reacción explica los resultados experimentales.

Ejercicio 77.

- (a) Calcula el pH de la solución formada por:
- i- 250 mL de HCl 0,1 M mezclados con 150 mL de NaOH 0,2 M.
 - ii- 125 mL de HNO₃ 0,3 M mezclados con 200 mL de KOH 0,15 M.
 - iii- 15 mL de Ba(OH)₂ 0,1 M mezclados con 50 mL de Ca(OH)₂ 0,15 M.
- (b) ¿Qué volumen de ácido nítrico 0,1 M neutraliza a una mezcla de 0,5 g de hidróxido sódico y 0,8 g de hidróxido potásico? (Datos: Mr: NaOH=40 KOH=56).
- (c) Se mezclan 50 mL de ácido nítrico 0,1 M y 60 mL de hidróxido de calcio 0,1 M. ¿Qué volumen de ácido clorhídrico 0,05 M se necesitarán para neutralizar esta mezcla?

R: (a) i- 12,1; ii- 1,6; iii- 13,4; (b) 0,268 L; (c) 0,14 L.

Ejercicio 78.

- (a) Ordenar por fuerza ácida creciente las especies: H₂SO₃ (pK_{a1} = 1,81), HCOOH (ácido fórmico) (pK_a = 3,75) y NH₄⁺ (pK_a = 9,24).
- (b) Se preparan soluciones acuosas de igual concentración de cada una de las siguientes sustancias: ácido acético, ácido cianhídrico, ácido nitroso, hidróxido de sodio y ácido nítrico. Ordenarlas de mayor a menor pH, razonando la respuesta. (Datos: constantes de acidez de ácidos: acético = 2 x 10⁻⁵; cianhídrico = 6,3 x 10⁻¹⁰; nitroso = 5 x 10⁻⁴; nítrico = ∞)
- (c) La metilamina (CH₃NH₂) (pK_b = 3,3), y el amoníaco (NH₃) (pK_b = 4,74) son bases. Escribe reacciones que lo pongan de manifiesto y explica cuál será el ácido conjugado más fuerte.
- (d) El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración 5.10⁻³ M es 2,7. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razona la respuesta.

R: (a) NH₄⁺ < HCOOH < H₂SO₃; (b) NaOH > HCN > CH₃COOH > HNO₂ > HNO₃; (c) NH₄⁺; (d) débil.

Ejercicio 79. Discute la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- (a) En una solución diluida de un ácido fuerte HA, las concentraciones de los iones H⁺, A⁻ y HA son aproximadamente iguales.
- (b) En dos soluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos HA y HB, se comprueba que [A⁻] es mayor que [B⁻]:
- i- El ácido HA es más fuerte que el ácido HB.
 - ii- El valor de la constante de disociación del ácido HA (K_a HA) es menor que el valor de la constante de disociación de HB (K_a HB).
 - iii- El pH de la solución del ácido HA es mayor que el pH de la solución del ácido HB.
- (c) Para una disolución acuosa 0,1 M del ácido débil HA, la concentración del ion A⁻ es 0,1 M y, por lo tanto, el pH es 1.
- (d) A un ácido fuerte, le corresponde una base conjugada muy débil.

R: (a) falso; (b) i- verdadero, ii- falso, iii- falso; (c) falso; (d) verdadero.

Ejercicio 80.

- (a) Indica el carácter ácido, básico o neutro de las siguientes soluciones acuosas:
- i- NH₄Cl (cloruro de amonio); ii- Na₂CO₃ (carbonato de sodio); iii- NaCl (cloruro de sodio); iv- NaCN (cianuro de sodio); v- CsCl (cloruro de cesio); vi- HF (ácido fluorhídrico).
- (b) Explica por qué al mezclar 50 mL de solución 0,5 M de HF y 50 mL de solución 0,5 M de NaOH la solución resultante no es neutra (es decir, su pH es distinto de 7). Indica si el pH será menor o mayor que 7.

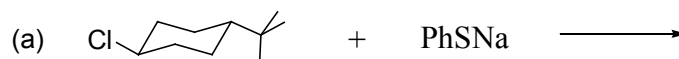
R: (a) i- ácido, ii- básico, iii- neutro, iv- básico, v- neutro, vi- ácido; (b) se forma NaF, y el F⁻ es una base débil, pH > 7.

Ejercicio 81.

- (a) Se dispone de tres soluciones acuosas. Una de ellas contiene cloruro de amonio, otra nitrato de potasio y la tercera nitrito de sodio. Si los recipientes que las contienen están sin etiquetar, indica cómo podrías distinguirlas con la ayuda de la medición del pH de cada una de ellas. Escribe las reacciones necesarias para el razonamiento.
(Ayuda: el amonio es un ácido débil, el nitrato una base muy débil y el nitrito una base débil)
- (b) Se dispone de dos soluciones de la misma concentración. Una contiene hidróxido de sodio y la otra amoníaco. Indica, razonando la respuesta, cuál de las dos tendrá un pH más alto.
- (c) Se tiene un ácido débil HX en solución acuosa. Indica qué le sucederá al pH de la solución:
i- al añadirle agua; ii- al añadirle un dado volumen de un ácido fuerte.

R: (a) cloruro de amonio pH < 7, nitrato de potasio pH = 7, nitrito de sodio pH > 7; (b) NaOH, porque es base fuerte; (c) i- pH aumenta, ii- pH disminuye.

Ejercicio 82. Se han llevado a cabo las siguientes reacciones:



El producto de la reacción (a) es un isómero del producto de la reacción (b).

- i- Dibuja las estructuras de los productos de ambas reacciones.
ii- Indica de qué tipo de isómeros se tratan ambos productos.
iii- Indica y discute el mecanismo de reacción involucrado en ambas reacciones.

Ejercicio 83. Indica la relación de estereoisomería que existe entre cada uno de los siguientes pares de compuestos. Determina además la configuración absoluta de los centros estereogénicos.



Ejercicio 84.

- (a) De las siguientes especies químicas: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2O , NH_3 y NH_4^+ explica, según la teoría de Brönsted - Lowry:
i- ¿cuáles pueden actuar sólo como ácidos?
ii- ¿cuáles pueden actuar solo como bases?
iii- ¿cuáles como ácidos y bases?
- (b) ¿Qué se entiende por hidrólisis de una sal? Deduce la expresión de la constante de hidrólisis para una sal formada a partir de un ácido débil y una base fuerte.
- (c) Se preparan soluciones acuosas de las siguientes sustancias: amoníaco, nitrato de sodio, cloruro de amonio y cianuro de sodio. Escribe las reacciones ácido-base correspondientes y, basándote en ellas, indica si el pH será ácido, básico o neutro. (Datos: $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a \text{ HCN} = 4 \times 10^{-10}$).

R: (a) i- H_2CO_3 y NH_4^+ ; ii- CO_3^{2-} y NH_3 ; iii- HCO_3^- y H_2O ; (c) amoníaco: pH básico, nitrato de sodio: pH neutro, cloruro de amonio: pH ácido, cianuro de sodio: pH básico.

Ejercicio 85. Discute la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- (a) Cuando se mezclan volúmenes iguales de soluciones de ácido acético ($\text{p}K_a = 4,75$) e hidróxido de sodio de igual concentración, el pH de la solución resultante está entre 7 y 13.
- (b) Una solución acuosa de cloruro de amonio ($\text{p}K_a \text{ NH}_3 = 4,75$) tiene un pH = 7.
- (c) En 2 vasos, A y B, se tienen dos soluciones de la misma concentración. El vaso A contiene 25 mL de una solución de NaOH y el vaso B 25 mL de una solución de amoníaco.
i- Las dos soluciones básicas tienen el mismo pH inicial.
ii- Las dos soluciones básicas necesitan el mismo volumen de una solución de HCl para su neutralización.

iii- El pH en el punto de equivalencia para A es igual a 7.

(d) Si se tiene una solución de ácido acético, el pH disminuye al agregarle una pequeña cantidad de una solución de ácido clorhídrico.

R: (a) verdadero; (b) falso; (c) i- falso; ii- verdadero; iii- verdadero; (d) verdadero.

Ejercicio 86.

(a) Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

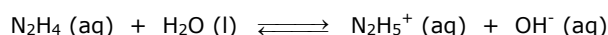
i- 4,7 g de ácido nitroso en 100 mL de solución ($K_a \text{HNO}_2 = 5 \times 10^{-4}$).

ii- Ácido acético 0,5 M ($\text{p}K_a \text{HAc} = 4,75$).

iii- H_2SO_4 (ácido sulfúrico) 0,09 M. (Ayuda: El ácido sulfúrico es un ácido diprótico, siendo muy fuerte en su primera disociación, mientras que en la segunda tiene una $K_{a2} = 0,0126$).

iv- 2 mL de amoníaco 30% p/p y densidad 0,894 g/mL llevados a 100 mL finales con agua destilada ($K_b \text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$).

(b) La hidracina es una base débil ($K_b = 2 \times 10^{-6}$) que hidroliza en agua según:

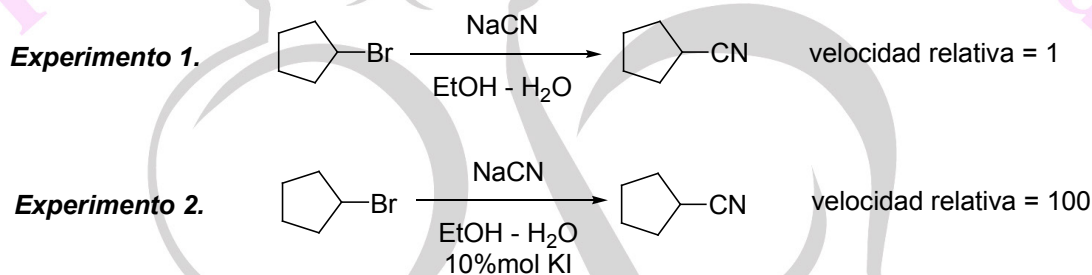


Calcula el pH y la concentración del ion hidracinio (N_2H_5^+), en una solución 0,2 M de hidracina en agua.

(c) Una solución 0,1 M de ácido propanoico tiene un pH = 2,95. Calcula la constante de acidez de dicho ácido.

R: (a) i- pH = 1,66; ii- pH = 2,53; iii- pH = 1; iv- 11,38; (b) pH = 10,80 y $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 6,31 \times 10^{-4} \text{ M}$; (c) $K_a = 1,27 \times 10^{-5}$.

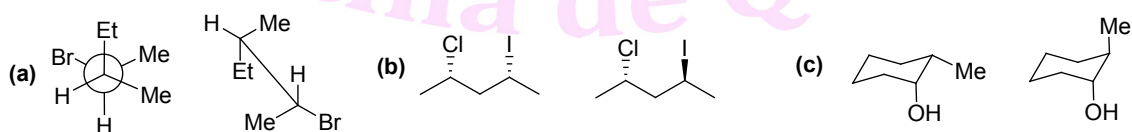
Ejercicio 87. Se ha observado el siguiente hecho experimental:



En el experimento 2 se adiciona al sistema una **cantidad catalítica** de KI aumentando la velocidad de reacción. Plantee un mecanismo de reacción que pueda explicar dicho hecho experimental.

Nota: busca el significado de catalizador y por qué se usan en cantidades "catalíticas" y no estequiométricas.

Ejercicio 88. Indica la relación de estereoisomería que existe entre cada uno de los siguientes pares de compuestos. Determina además la configuración absoluta de los centros estereogénicos. Nómbralos según IUPAC.



Ejercicio 89.

(a) Dadas las especies NH_3 , CN^- , HI , HS^- , H_2O : escribe las reacciones químicas que justifiquen su carácter ácido o básico, en disolución acuosa, e identifica en cada reacción los pares ácido-base conjugados.

(b) Ordena por fuerza ácida creciente las especies: H_2SO_3 ($\text{p}K_{a1} = 1,81$), HCOOH ($\text{p}K_a = 3,75$) y NH_4^+ ($\text{p}K_a = 9,24$).

(c) Se preparan soluciones acuosas de las siguientes sustancias: cloruro de sodio (NaCl), metilamina (CH_3NH_2), ácido nitroso (HNO_2), cloruro de amonio (NH_4Cl) y fluoruro de sodio (NaF). Escribe las reacciones ácido-base correspondientes y, basándote en ellas, indica si el pH será ácido, básico o neutro. (Datos: $\text{p}K_b \text{CH}_3\text{NH}_2 = 3,3$; $K_a \text{HNO}_2 = 5 \times 10^{-4}$; $\text{p}K_a \text{NH}_4^+ = 9,24$; $\text{p}K_a \text{HF} = 3,2$).

R: (a) NH_3 : base, CN^- : base, HI : ácido, HS^- : ácido y base (anfótero), HNO_2 : ácido, H_2O : ácido y base (anfótero); (b) $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{HCOOH} < \text{H}_2\text{SO}_3$; (c) NaCl : pH neutro, CH_3NH_2 : pH básico, HNO_2 : pH ácido, NH_4Cl : pH ácido, NaF : pH básico.

Ejercicio 90. Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

- (a) 2,0 g de ácido cloroso en 250 mL de solución ($K_a \text{ HClO}_2 = 1,1 \times 10^{-2}$).
 (b) NH_3 0,1 M ($K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$).
 (c) NH_4NO_3 0,02 M ($K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$).
 (d) 1 L de ácido acético 0,5 M ($\text{p}K_a \text{ HAc} = 4,75$), al cual se le han agregado 0,02 moles de ácido nítrico sin variación de volumen.
 (e) 100,0 mL de una solución de ácido acético (HAc, $\text{p}K_a \text{ HAc} = 4,75$) 0,100 M a los cuales se les ha añadido 50,0 mL de otra solución que contiene 0,40 g de NaOH.

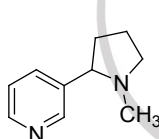
R: (a) pH = 1,51; (b) pH = 11,13; (c) pH = 5,48; (d) pH = 1,69; (e) pH = 8,78.

Ejercicio 91.

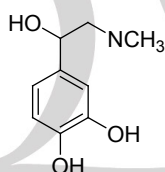
- (a) Halla el pH y las concentraciones finales de todas las especies presentes en el equilibrio, en una solución 0,8 M de nitrito de calcio ($K_a \text{ HNO}_2 = 4 \times 10^{-4}$).
 (b) ¿Cuál debe ser la concentración analítica de una solución de ácido metanoico ($K_a = 1,77 \times 10^{-4}$) para que el pH medido sea igual a 3?
 (c) Determina el "grado de acidez" del vinagre (gramos de ácido acético en 100 mL de vinagre), si en la titulación de 10 mL del mismo se requieren 9,00 mL de Ca(OH)_2 0,5 M para el viraje de la fenolftaleína (es decir, para alcanzar el punto final de la titulación).
 (d) Se necesita disponer de una solución cuyo pH sea 11,50. Para ello se disuelven en agua 18,4 g de una base débil BOH hasta alcanzar un volumen de 1,0 L. Si el Mr de la base es 160 g/mol, calcula su constante de basicidad K_b .

R: (a) pH = 8,80; $[\text{H}^+] = 1,58 \times 10^{-9}$ M; $[\text{OH}^-] = 6,32 \times 10^{-6}$ M; $[\text{Ca}^{2+}] = 0,8$ M; $[\text{NO}_2^-] = 1,6$ M; $[\text{HNO}_2] = 6,32 \times 10^{-6}$ M; (b) [ác. metanoico] = $6,65 \times 10^{-3}$ M; (c) grado de acidez del vinagre = 5,4 %; (d) $K_b = 8,93 \times 10^{-5}$.

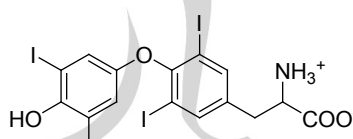
Ejercicio 92. Dados los siguientes compuestos naturales, marca con un asterisco todos los centros estereogénicos. Dibuja los estereoisómeros de cada uno de dichos compuestos.



Nicotina



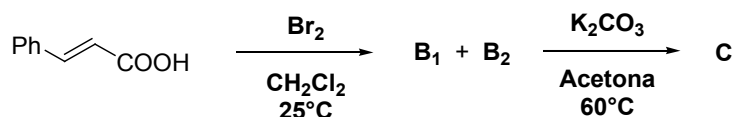
Adrenalina



Tiroxina

Los signos (+) y (-) se usan en la nomenclatura IUPAC para designar si un compuesto es levorotatorio o dextrorotatorio. ¿Se puede relacionar directamente la designación (+/-) con la configuración (R/S)? Justifica tu respuesta.

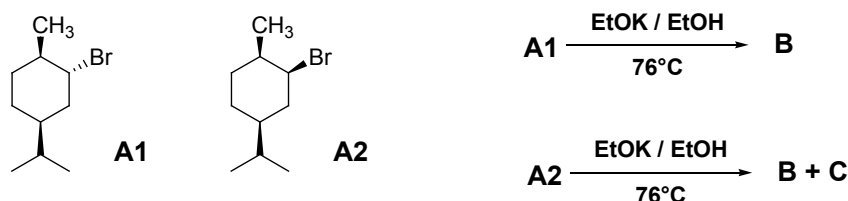
Ejercicio 93. En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo la siguiente secuencia de reacciones, partiendo del ácido *E*-cinámico.



- (a) Dibuja en proyección de caballero las estructuras de los compuestos **B1** y **B2**.
 (b) ¿Qué relación de estereoisomería presentan dichos compuestos?
 (c) ¿Cuál es la estructura del compuesto **C**? Dibújalo.
 (d) ¿Cuál es el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **B1** + **B2** en **C**? Escríbelo e indica el estado de transición involucrado.
 (e) Si en lugar de usar acetona como solvente se usa MeOH o bien una mezcla MeOH - H₂O (1:1), qué producto/s se obtiene/n?
 (f) ¿Cuál sería el producto **C** que se obtiene si la misma secuencia se realiza a partir del ácido *Z*-cinámico? Dibújalo.

Ejercicio 94. El químico orgánico Sir Derek Barton ha estudiado las reacciones de eliminación bimolecular (E_2) de compuestos cíclicos simples y fusionados y ha demostrado que la conformación del ciclo es la fuerza impulsora de la reacción, promoviendo una estereoselectividad de la misma.

Dados los siguientes estereoisómeros **A1** y **A2** y las reacciones practicadas sobre dichos compuestos,



- (a) Dibuja las estructuras de los compuestos **B** y **C**.
 (b) ¿Cuáles son las conformaciones involucradas en los estados de transición de las reacciones de **A1** y de **A2**? Dibújalas.
 (c) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre **A1** y **A2**?

Ejercicio 95. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- (a) Para una solución acuosa de un ácido fuerte HX de concentración 1 M, la concentración en el equilibrio del ion X^- es 1 M.
 (b) En una solución acuosa del ácido fuerte HX de concentración analítica 1 M, la concentración de la especie HX en el equilibrio vale 0,5 M.
 (c) En una solución acuosa del ácido débil HA de concentración analítica 0,1 M, el pH vale 1.
 (d) Para una solución acuosa del ácido débil HA, se observa que en el equilibrio $[H^+] = [A^-]$.
 (e) Una solución de acetato de sodio tiene un pH < 7.

R: (a) verdadero; (b) falso; (c) falso; (d) verdadero; (e) falso.

Ejercicio 96.

- (a) Se desean preparar 500 mL de una solución de amoníaco 1,20 M a partir de una solución de 27,3 % p/p y de 0,900 g/mL de densidad. Calcula:
 i- El volumen que hay que tomar de la solución de concentración 27,3 % p/p.
 ii- El pH de la solución preparada.
 Dato: $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$.
 (b) Si a 25,0 mL de una solución 0,1 M de un ácido monoprótico débil, de constante $K_a = 3,5 \times 10^{-8}$, se le agregan 300,0 mL de agua destilada, calcula la variación de pH observada.
 (c) El pH de una solución de acetato de sodio es 8,35. Calcula la concentración de dicha solución si la K_a del ácido acético es $1,8 \times 10^{-5}$.

R: (a) i- $V = 41,5 \text{ mL}$; ii- $\text{pH} = 11,67$; (b) $\Delta\text{pH} = 0,55$; (c) $[\text{NAC}] = 9,03 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Ejercicio 97.

- (a) El ácido sulfúrico, H_2SO_4 , es un ácido diprótico, siendo muy fuerte en su primera disociación, mientras que en la segunda tiene una $K_{a2} = 0,0126$. Determina el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en una solución de H_2SO_4 0,09 M.
 (b) El grado de disociación de un ácido HA, α_{HA} , se define como:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{analítica}}}$$

Donde $[A^-]_{\text{eq}}$ corresponde a la concentración de A^- en el equilibrio, mientras que $[HA]_{\text{analítica}}$ corresponde a la concentración total del ácido ($[HA]_{\text{eq}} + [A^-]_{\text{eq}}$).

- i. Determina el pH y el grado de disociación (α_{HA}) de una solución de ácido acético 0,5 M.
 ii. Si a 1 L de dicha solución se le agregan 0,02 moles de HNO_3 (sin variación de volumen), determina ahora el grado de disociación y el pH resultante.

Dato: $\text{pK}_a \text{ ác. acético} = 4,7$.

- (c) Se cuenta con 200,0 mL de una solución de NaOH 0,2 M, a la cual se le agrega un dado volumen de una solución 0,4 M de un ácido débil monoprótico, HA, de $K_a = 4 \times 10^{-6}$. Determina el pH resultante si se agregan:

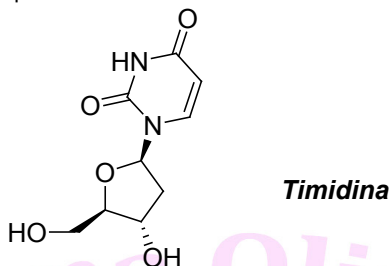
- i. 100,0 mL de la solución ácida.
- ii. 300,0 mL de la solución ácida.

Supón en ambos casos volúmenes aditivos.

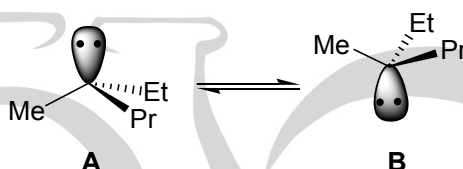
R: (a) pH = 1; $[H^+] = 0,1 \text{ M}$; $[HSO_4^-] = 0,08 \text{ M}$; $[SO_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}$; (b) i- pH = 2,5; $\alpha_{HA} = 0,00632$; ii- pH = 1,7; $\alpha_{HA} = 0,001$; (c) i- pH = 9,26; ii- pH = 5,09.

Ejercicio 98.

- (a) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta la timidina?

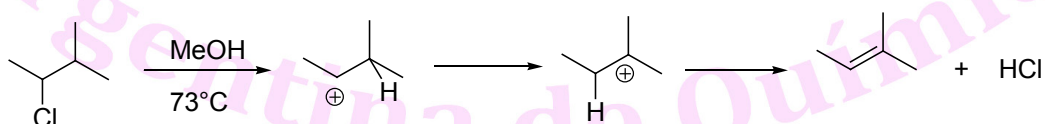


- (b) Determina la configuración absoluta de cada centro estereogénico de la timidina.

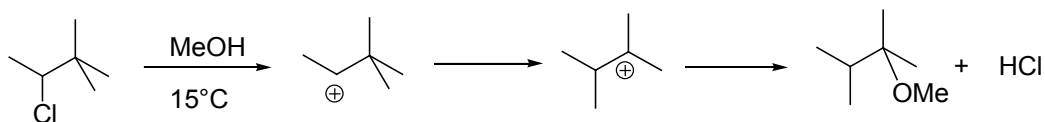
Ejercicio 99. La etilmetilpropilamina existe como un equilibrio de las estructuras **A** y **B** con una $K = 1$.

- (a) ¿Son **A** y **B** un par de enantiómeros?
- (b) ¿Puede ser el $[\alpha]_D$ de la etilmetilpropilamina igual a 0° ?
- (c) ¿Cómo explica que **A** se convierte en **B**? Plantee un mecanismo para su justificación.

Ejercicio 100. Los carbocationes suelen trasponerse eficientemente cuando en posición α hay un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo para generar un nuevo carbocatión más estable. Por ejemplo, en las reacciones de tipo E_1 ,

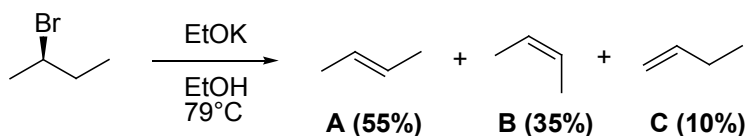


y en las reacciones de tipo S_N1 .



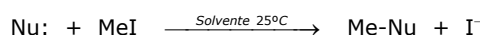
Plantea el estado de transición que justifique que la trasposición ocurra en ambos casos. (Dato: dibuja los orbitales involucrados durante la trasposición).

Ejercicio 101. Se llevó a cabo la siguiente reacción, obteniéndose los productos **A**, **B** y **C** con los rendimientos químicos que se indican.



Dibuja los rotámeros que son responsables de dar los productos **A** y **B** y explica por qué el compuesto **A** es el producto mayoritario.

Ejercicio 102. Se estudió la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) del ioduro de metilo con una serie de nucleófilos en dos solventes diferentes.



Para ello, se calcularon los valores de la energía libre de activación (ΔG^\ddagger) del proceso y los datos obtenidos se muestran en la siguiente Tabla.

Nucleófilo	ΔG^\ddagger (Kcal.mol ⁻¹)	
	DMF	MeOH
CN⁻	14.0	21.8
CH₃COO⁻	15.7	25.1
N₃⁻	16.8	23.0
Cl⁻	16.9	25.0
Br⁻	17.3	23.0
Me₂S	21.8	23.6

¿Cómo explicas este hecho experimental? Justifica tu respuesta.

Ejercicio 103. Escribe detalladamente el mecanismo de reacción de las siguientes transformaciones químicas e indica de qué tipo de reacción se tratan.



Ejercicio 104. Ordena por fuerza ácida creciente a las siguientes sustancias, en base a la información suministrada: NH_3 ($pK_b = 4,75$); HNO_3 ($K_a = \infty$); ácido cloroacético (CH_2ClCOOH , $K_a = 1,40 \times 10^{-3}$); ácido acético (CH_3COOH , $pK_a = 4,75$); piridina ($pK_b = 8,80$)

R: $\text{NH}_3 < \text{piridina} < \text{ácido acético} < \text{ácido cloroacético} < \text{ácido nítrico}$.

Ejercicio 105. Determina el pH de las siguientes soluciones:

- (a) H_2SO_4 0,01 M (la primera disociación es fuerte, la segunda tiene una $pK_a = 1,70$)
- (b) NH_3 0,05 M ($K_b = 1,78 \times 10^{-5}$)
- (c) Acetato de sodio 0,015 M (NaAc , K_a ácido acético = $1,78 \times 10^{-5}$)
- (d) Cloruro de piridonio 0,10 M (PyCl , K_b piridina = $1,58 \times 10^{-9}$)

R: (a) $\text{pH} = 1,81$; (b) $\text{pH} = 10,97$; (c) $\text{pH} = 8,46$; (d) $\text{pH} = 3,10$

Ejercicio 106.

- (a) Una solución 0,05 M de una base desconocida tiene una $[\text{OH}^-] = 2,50 \times 10^{-4}$ M. Determina la K_b de dicha base.
- (b) Si a 50,00 mL de una solución de ácido acético 0,01 M se le agregan 25,00 mL de una solución de KOH 0,02 M, determina el pH de la solución resultante. (Dato: $pK_a \text{ HAC} = 4,75$)
- (c) Si ahora a los 50,00 mL de la solución de ácido acético 0,01 M se le agregan 75,00 mL de solución de KOH 0,02 M, determina el pH de la solución resultante

R: (a) $K_b = 1,26 \times 10^{-6}$; (b) $\text{pH} = 8,29$; (c) $\text{pH} = 11,90$

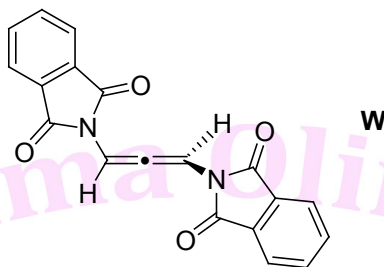
Ejercicio 107. La constante de disociación del ácido láctico (HL) es $1,4 \times 10^{-4}$. Calcula el grado de disociación (α) y la concentración de HL sin disociar en una solución:

(a) 1 M; (b) 0,01 M; (c) 0,01 M a la cual se le han agregado 0,05 moles por litro de HCl.

Discute los resultados obtenidos.

R: (a) $\alpha = 0,01176$ y $[\text{HL}] = 0,988$ M; (b) $\alpha = 0,1115$ y $[\text{HL}] = 8,88 \times 10^{-3}$ M; (c) $\alpha = 2,79 \times 10^{-3}$ y $[\text{HL}] = 9,97 \times 10^{-3}$ M.

Ejercicio 108. ¿Por qué la molécula **W** es quiral si no presenta centros estereogénicos? Justifica su respuesta.



Ejercicio 109. Uno de los estereoisómeros del 1,3-dimetilciclohexano es una forma *meso*. ¿Cuál es? Dibuja todas las estructuras de dichos estereoisómeros.

Ejercicio 110. Cuando se lleva a cabo la reacción de (*R*)-3-buten-2-ol con un perácido se obtienen dos estereoisómeros **A** y **B** en proporción 60:40, respectivamente. Los perácidos son reactivos que permiten obtener epóxidos a partir de alquenos a través de una adición electrofílica.



Dibuja las estructuras de ambos estereoisómeros. ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre ambos compuestos **A** y **B**? Justifica su respuesta.

Ejercicio 111. Determina el pH de cada una de las siguientes soluciones acuosas:

- (a) Ácido acético (HAc) 0,25 M ($\text{pK}_a = 4,75$).
- (b) Piridina (Py) 0,10 M ($K_b = 1,58 \times 10^{-9}$).
- (c) Cloruro de amonio $1,5 \times 10^{-2}$ M ($\text{pK}_a = 9,25$).
- (d) Cianuro de potasio 0,15 M (pK_a de HCN = 9,21).

R: (a) $\text{pH} = 2,68$; (b) $\text{pH} = 9,10$; (c) $\text{pH} = 5,54$; (d) $\text{pH} = 11,19$.

Ejercicio 112. Calcula cuál debe ser la concentración molar de cada uno de los siguientes ácidos para que el pH medido sea 3,90:

- (a) HCl; (b) HAc ($\text{pK}_a = 4,75$); (c) ácido bromoacético ($K_a = 1,25 \times 10^{-3}$); (d) HClO ($\text{pK}_a = 7,53$).

Discute los resultados obtenidos.

R: (a) $[\text{HCl}] = 1,26 \times 10^{-4}$ M; (b) $[\text{HAc}] = 1,02 \times 10^{-3}$ M; (c) $[\text{HBrAc}] = 1,39 \times 10^{-4}$ M; (d) $[\text{HClO}] = 0,538$ M.

Ejercicio 113. Para cada una de las siguientes soluciones de bases, todas ellas de concentración 9×10^{-3} M, determina la relación $[\text{base}] / C_{\text{analítica}}$ en el equilibrio.

- (a) NH_3 ($\text{pK}_b = 4,75$); (b) KCN (pK_a de HCN = 9,21); (c) formiato de sodio (pK_a de ácido fórmico = 3,74);
- (d) hidracina ($\text{pK}_b = 5,98$).

Discute los resultados obtenidos.

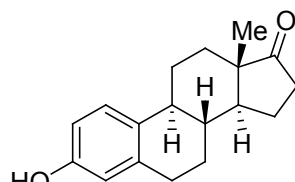
R: (a) 0,957; (b) 0,958; (c) 1; (d) 0,989.

Ejercicio 114. Determina el pH de cada una de las siguientes soluciones mezcla. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

- (a) 10,00 mL de HCl 0,10 M + 10,00 mL de NH₃ 0,10 M ($pK_b = 4,75$).
 (b) 20,00 mL de HAc 0,25 M ($pK_a = 4,75$) + 10,00 mL de NaOH 0,50 M.
 (c) 5,00 mL de ácido pirúvico 0,15 M ($pK_a = 2,48$) + 25,00 mL de NaOH 0,10 M.

R: (a) pH = 5,28; (b) pH = 8,99; (c) pH = 12,77.

Ejercicio 115. La estrona (E1) es una hormona estrogénica secretada por el ovario y el tejido adiposo. Marca con un asterisco todos los centros estereogénicos. Intenta dibujar a la estrona en conformación silla.



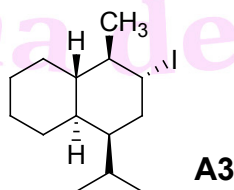
Estrona (E1)

Los signos (+) y (-) se usan en la nomenclatura IUPAC para designar si un compuesto es levorrotatorio o dextrorrotatorio. ¿Se puede relacionar directamente la designación (+/-) con la configuración (R/S)? Justifica tu respuesta.

Ejercicio 116. Dados los siguientes estereoisómeros **A1** y **A2** y las reacciones practicadas sobre dichos compuestos,



- (a) Dibuja las estructuras de los compuestos **B** y **C**.
 (b) ¿Cuáles son las conformaciones involucradas en los estados de transición de las reacciones de **A1** y de **A2**? Dibújalas.
 (c) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre **A1** y **A2**?
 (d) ¿Cuál es el producto que se obtiene cuando se hace reaccionar al compuesto **A3** en las condiciones arriba indicadas?



Ejercicio 117.

- (a) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y justifica adecuadamente tu respuesta
- El pH de una solución de acetato de sodio es básico (pK_a de HAc = 4,75).
 - La base conjugada de un ácido débil es una base fuerte.
- (b) Sin hacer cálculos, pero razonando la respuesta, ordena las siguientes soluciones (todas ellas de la misma concentración) según su pH creciente:
- ácido metanoico; ii- ácido perclórico; iii- ácido etanoico
- Datos: K_a ácido etanoico = $5,6 \times 10^{-10}$; K_a ácido metanoico = $2,0 \times 10^{-4}$; K_a ácido perclórico = ∞ .

R: (a) i- Verdadera; ii- Falsa; (b) pH iii- < pH i- < pH ii-.

Ejercicio 118.

- (a) Nos dan una solución que dice ser 0,020 M en ácido nitroso. ¿Cuál es la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio? ($K_a \text{ HNO}_2 = 4,5 \times 10^{-4}$).
- (b) Si se disuelven 1,08 g de ácido cloroso en agua, de tal manera que se obtienen 427 mL de solución, ¿cuál es el pH de dicha solución? ($K_a \text{ HClO}_2 = 1,1 \times 10^{-2}$).
- (c) El ácido acético extraído del vinagre tiene una concentración de protones de $1,77 \times 10^{-3}$ M. Sabiendo que la constante de disociación del ácido es $1,8 \times 10^{-5}$, calcula la concentración analítica del ácido.

R: (a) $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = 2,78 \times 10^{-3}$ M; $[\text{HNO}_2] = 1,72 \times 10^{-2}$ M; $[\text{OH}^-] = 3,6 \times 10^{-12}$ M; (b) pH = 1,81; (c) $[\text{HAC}]_{\text{analítica}} = 0,176$ M.

Ejercicio 119.

- (a) Si una solución de ácido acético (HAc) de concentración 0,2 M se disocia un 1,25 %, calcula:
- La concentración de todas las especies en el equilibrio.
 - La constante de disociación del ácido.
- (b) Una solución de ácido acético 0,1 M ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) tiene el mismo pH que otra solución de un ácido monoprótico HA de concentración 0,01 M.
- Determina la constante de acidez del ácido HA.
 - Calcula el pH de cada solución.
 - ¿Cuál es el grado de disociación de cada ácido?

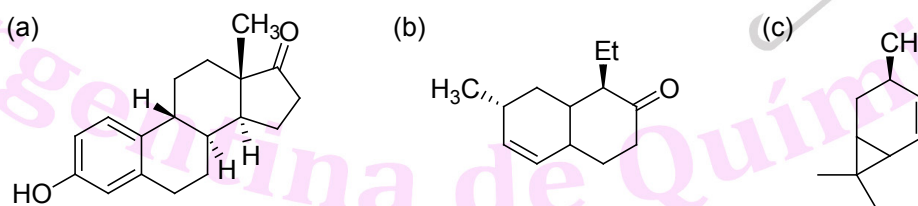
R: (a) i- $[\text{H}^+] = 2,50 \times 10^{-3}$ M; $[\text{Ac}^-] = 2,50 \times 10^{-3}$ M; $[\text{HAc}] = 0,198$ M; $[\text{OH}^-] = 4 \times 10^{-12}$ M; ii- $K_a = 3,16 \times 10^{-5}$; (b) i- $K_a = 2,07 \times 10^{-4}$; ii- pH HAc = pH HA = 2,87; iii- $\alpha_{\text{HAc}} = 0,0134$; $\alpha_{\text{HA}} = 0,134$.

Ejercicio 120. Determina el pH de cada una de las siguientes soluciones mezcla. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

- (a) 20,00 mL de NH_3 0,25 M ($\text{p}K_b = 4,75$) + 10,00 mL de HCl 0,50 M.
- (b) 5,00 mL de ácido fluorhídrico 0,15 M ($\text{p}K_a = 3,20$) + 7,5 mL de NaOH 0,10 M.

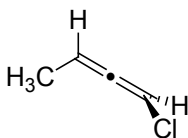
R: (a) pH = 5,01; (b) pH = 7,99.

Ejercicio 121. Indica cuántos centros estereogénicos presentan las siguientes moléculas y determina la configuración absoluta de cada uno de ellos.

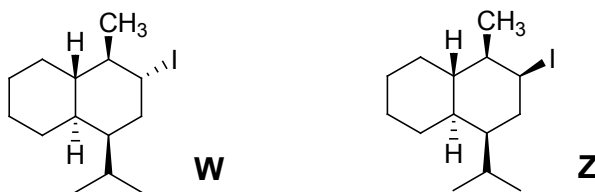


Intenta dibujar las conformaciones más estables de cada uno de los compuestos indicados arriba.

¿Por qué los alenos presentan actividad óptica? Dibuja las imágenes especulares y explica por qué un compuesto que carece de centros estereogénicos puede presentar actividad óptica.



Ejercicio 122. Dados los siguientes estereoisómeros **W** y **Z**,



- (a) Dibuja las estructuras de los productos que se forman al tratarlos con una solución de MeONa en MeOH a 72°C.
- (b) ¿Cuáles son las conformaciones involucradas en los estados de transición de las reacciones de **W** y de **Z**? Dibújalas.
- (c) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre **W** y **Z**?

Ejercicio 123.

- (a) Calcula la concentración de protones, de oxhidrilos, el pH y el pOH de una solución 0,35 M en amoníaco ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$).
- (b) ¿Cuál es el pH de una solución 0,060 M de un ácido monoprótico cuya K_a es $1,75 \times 10^{-6}$?
- (c) Calcula el pH de una solución de cianuro de sodio 0,02 M ($K_a \text{ HCN} = 6,5 \times 10^{-10}$).

R: (a) $[\text{H}^+] = 3,98 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 2,51 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH = 11,40; pOH = 2,60; (b) pH = 3,49; (c) pH = 10,74.

Ejercicio 124.

- (a) Sabiendo que la K_a del HNO_2 vale $4,5 \times 10^{-4}$, calcula la masa (en gramos) de este ácido que se necesita para preparar 100 mL de una solución donde la concentración de protones es $3,16 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- (b) En un laboratorio se tienen dos matraces. Uno de ellos contiene 150 mL de una solución de HCl 0,25 M y el otro igual volumen de solución de ácido acético (HAc) 0,25 M ($K_a \text{ HAc} = 1,8 \times 10^{-5}$).
- ¿Cuál de las dos soluciones es más ácida?
 - Calcula el pH de cada una de ellas.
 - ¿Qué volumen de agua se debe añadir a la solución más ácida para que la concentración de protones sea idéntica en las dos? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.
- (c) Si en 1 L de una solución que contiene 0,106 moles de NH_3 hay concentraciones iguales de NH_4^+ y de OH^- ($1,38 \times 10^{-3} \text{ M}$), calcula la constante K_b del NH_3 .

R: (a) 0,119 g; (b) i. la de HCl; ii. pH de HCl = 0,6; pH de HAc = 2,52; iii. 17,54 L; (c) $K_b = 1,82 \times 10^{-5}$.

Ejercicio 125. Se desea preparar una solución acuosa de NH_3 ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) con pH = 11,11.

- (a) ¿Cuál debe ser la concentración molar de NH_3 ?
- (b) Determina el grado de disociación del NH_3 en dicha solución.

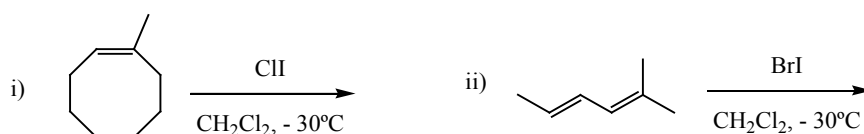
R: (a) $[\text{NH}_3] = 0,0935 \text{ M}$; (b) $\alpha = 0,014$.

Ejercicio 126. Los alquenos reaccionan rápidamente con los halógenos (X_2 ; X = Cl, Br) en diclorometano a 0 °C para dar como productos los dihaloalcanos.

- (a) Escribe el mecanismo de reacción de la adición electrofílica de Br_2 al 2-metil-2-buteno, indicando la estereoquímica del producto.
- (b) ¿Qué producto esperarías obtener al hacer reaccionar al 3-metil-2-penteno con Br_2 en presencia de un exceso de NaCl? Escribe el mecanismo de reacción indicando la estereoquímica.

Los interhalógenos también reaccionan eficientemente con los alquenos. Estos reactivos son: ClBr – ClI y BrI .

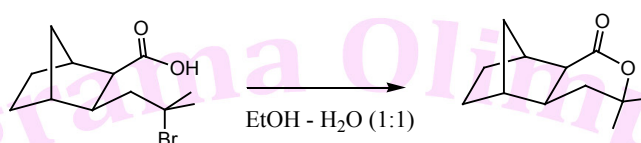
- (c) Identifica cuál es el electrófilo y el nucleófilo en los interhalógenos. Justifica tu respuesta.
- (d) ¿Qué productos esperarías obtener en las siguientes reacciones? Justifica tu respuesta mediante el mecanismo de reacción e indica la estereoquímica de los productos que se forman.



Ejercicio 127. En base al mecanismo de reacción S_N2 , justifica los valores de las constantes de velocidades relativas (k_{rel}) que se muestran en la siguiente tabla.

Halogenuro de alquilo	k_{rel}
MeX	30
EtX	1
<i>i</i> -PrX	0,03
	40
	120

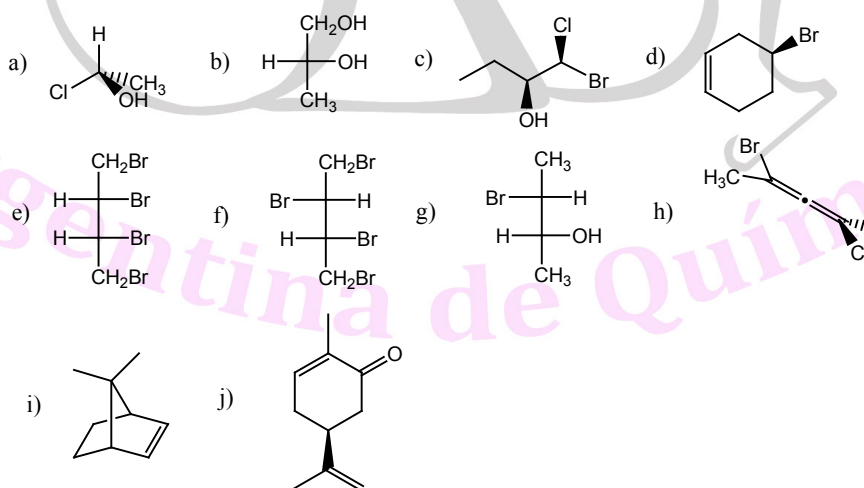
Ejercicio 128. Las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) o unimolecular (S_N1) suelen ser útiles en síntesis orgánica para realizar reacciones de ciclación. Un ejemplo del potencial sintético de estas reacciones se ilustra a continuación:



Escribe un mecanismo de reacción para el proceso de ciclación en las condiciones experimentales indicadas en el esquema. Si las condiciones experimentales fueran EtOK / EtOH y calor, ¿qué producto se obtendría? Dibújalo.

Ejercicio 129. Para cada una de las estructuras que se indican en el esquema,

- marca con un asterisco todos los átomos de carbono quirales;
- indica la configuración absoluta de los centros estereogénicos;
- identifica si la molécula es quiral o aquiral;
- identifica todas las estructuras *meso*.



Ejercicio 130.

- Calcula la concentración molar de todas las especies presentes en el equilibrio en 250,0 mL de una solución que contiene 4×10^{-3} moles de HAc (ácido acético) ($K_a = 1,78 \times 10^{-5}$).
- Se cuenta con 1 L de una solución de una dada base (BOH), cuyo pH es 11,50. Si la K_b de dicha base es $2,75 \times 10^{-5}$, ¿cuánto vale la concentración analítica de la base en esa solución?
- Calcula el pH de una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) 0,09 M ($pK_a \text{ HClO} = 7,53$).

R. (a) $[H^+] = 5,25 \times 10^{-4}$ M, $[OH^-] = 1,90 \times 10^{-11}$ M, $[HAc] = 1,55 \times 10^{-2}$ M, $[Ac^-] = 5,25 \times 10^{-4}$ M; (b) $[BOH] = 0,366$ M; (c) pH = 10,24.

Ejercicio 131. Para cada una de las siguientes soluciones de ácidos, determina la relación $[base] / C_{analítica}$ en el equilibrio.

(a) NH_4Cl 0,15 M ($pK_b NH_3 = 4,75$); (b) HBO_3 0,15 M ($pK_a HBO_3 = 9,24$); (c) ácido fórmico 0,15 M (pK_a ácido fórmico = 3,74); (d) ácido fórmico 0,0015 M (pK_a ácido fórmico = 3,74); (e) HNO_3 0,15 M.

Discute los resultados obtenidos.

R. (a) $6,12 \times 10^{-5}$; (b) $6,19 \times 10^{-5}$; (c) $3,42 \times 10^{-2}$; (d) 0,293; (e) 1.

Ejercicio 132.

(a) Si a 50,0 mL de una solución de ácido propanoico 0,050 M se le agregan 100,0 mL de una solución de NaOH 0,025 M, determina el pH de la solución resultante. ($pK_a HPr = 4,87$).

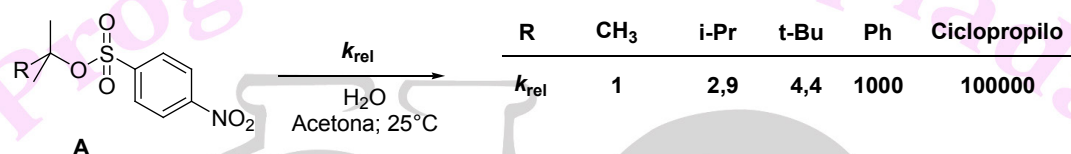
(b) Si ahora a los 50,0 mL de la solución de ácido propanoico 0,050 M se le agregan 150,0 mL de la solución de NaOH 0,025 M, determina el pH de la solución resultante.

R. (a) pH = 8,55; (b) pH = 11,80.

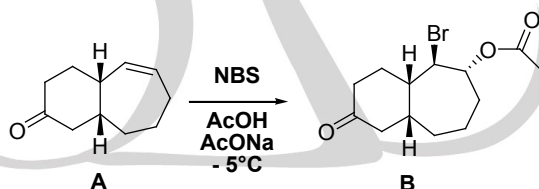
Ejercicio 133. En la reacción de solvolisis de los *p*-nitrobenzensulfonatos (**A**) se determinaron las constantes relativas de reacción (k_{rel}) que se muestran en la tabla de abajo.

(a) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción de solvolisis.

(b) Justifica los valores de las constantes obtenidas experimentalmente.



Ejercicio 134. Se llevó a cabo la siguiente reacción:



Justifica la estereoquímica observada en el producto **B** planteando el mecanismo de reacción (**NBS** es la N-bromosuccinimida)

Ejercicio 135. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

(a) Una solución acuosa de NH_3 0,1 M ($pK_b NH_3 = 4,75$) tiene un pH = 13.

(b) Cuando se mezclan volúmenes iguales de soluciones de amoníaco ($pK_b NH_3 = 4,75$) y HCl de igual concentración, el pH de la solución resultante es menor que 7.

(c) Se cuenta con 2 vasos rotulados como "A" y como "B" respectivamente. El vaso A contiene 50 mL de solución de ácido acético ($pK_a = 4,75$) y el vaso B contiene 50 mL de solución de HCl. Las concentraciones de ácido son idénticas en ambos vasos.

i- Las dos soluciones ácidas tiene el mismo pH inicial.

ii- Las dos soluciones ácidas necesitan el mismo volumen de una solución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia.

iii- El pH en el punto de equivalencia para la solución en el vaso "A" es mayor que el pH en el punto de equivalencia para la solución en el vaso "B".

R. (a) falsa; (b) verdadera; (c) i- falsa; ii- verdadera; iii- verdadera.

Ejercicio 136. Determina el pH de las siguientes soluciones:

(a) Ácido acético (HAc) 0,20 M ($pK_a HAc = 4,75$).

(b) H_2SO_4 0,05 M (la primer disociación es fuerte, la segunda tiene una $pK_a = 1,70$).

(c) NH_4Cl 0,15 M ($pK_b NH_3 = 4,75$).

(d) Piridina (Py) 0,10 M (pK_b Py = 8,80).

(e) 250 mL de una solución que se preparó con 5 mL de NH_3 0,5 M y llevando a volumen con agua destilada (pK_b NH_3 = 4,75).

R. (a) pH = 2,73; (b) = pH = 1,21; (c) pH = 5,04; (d) pH = 9,10; (e) pH = 10,62.

Ejercicio 137.

(a) Una solución 0,1 M de ácido propanoico tiene un pH = 2,95. Calcula la constante de acidez de dicho ácido.

(b) La constante de acidez del ácido fórmico (HFor) es $1,82 \times 10^{-4}$. Calcula el grado de disociación (α) y la concentración de HFor sin disociar en una solución: **i-** 1 M; **ii-** 1×10^{-3} M; **iii-** 1×10^{-3} M en HFor total y 0,05 M en HCl. Discute los resultados obtenidos.

(c) Si a 25,00 mL de una solución de NH_3 0,01 M se le agregan 12,50 mL de una solución de HCl 0,02 M, determina el pH de la solución resultante. (pK_a NH_4^+ = 9,25)

(d) Si ahora a los 25,00 mL de la solución de NH_3 0,01 M se le agregan 25,00 mL de solución de HCl 0,02 M, determina el pH de la solución resultante. (pK_a NH_4^+ = 9,25)

R. (a) $K_a = 1,27 \times 10^{-5}$; (b) **i-** $\alpha = 0,0134$, [HFor] = 0,987 M; **ii-** $\alpha = 0,345$, [HFor] = $6,55 \times 10^{-4}$ M; **iii-** $\alpha = 3,64 \times 10^{-3}$, [HFor] = $9,96 \times 10^{-4}$ M; (c) pH = 5,71; (d) pH = 2,30.

