

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
EXAMEN

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

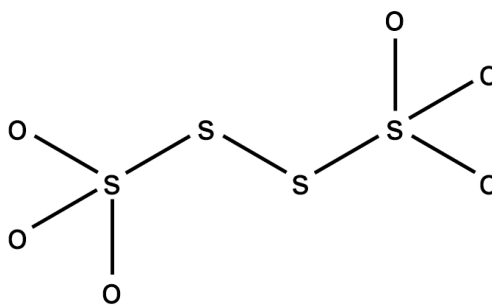
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1 (35 Puntos)

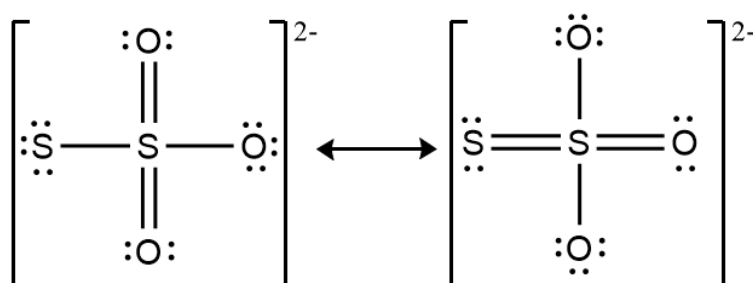
Empleando la técnica “Difracción de Rayos X” (DRX), se determinaron los valores experimentales para diferentes distancias de enlace en diferentes compuestos azufrados. La tabla que se presenta a continuación condensa la información obtenida:

Especie	d(S-S) / Å	d(S-O) / Å
Na ₂ S ₂ O ₃	2,01	1,47
S ₂	1,89	-
S ₈	2,04	-
Na ₂ SO ₄	-	1,49
BaS ₄ O ₆	2,02 / 2,1	1,46
H ₂ SO ₄	-	1,42 / 1,58

- (a) Construye estructuras de Lewis para las moléculas de S₂ y S₈ y explica por qué la distancia de enlace S–S es menor para S₂ respecto a la hallada en S₈. Ten en cuenta que la molécula S₈ es cíclica (los ocho azufres forman un ciclo de ocho miembros).
- (b) ¿Por qué para el ácido sulfúrico se informan dos distancias de enlace distintas S–O?
- (c) El ion tetrionato, [S₄O₆]²⁻ presenta la siguiente conectividad:

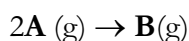


- i. Describe la estructura electrónica del mismo mediante estructuras de Lewis. En caso de que corresponda, dibuja al menos 2 estructuras resonantes.
 - ii. Describe los enlaces en esta molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia.
 - iii. ¿Por qué en esta molécula se presentan dos tipos de valores diferentes para los enlaces S-S? Indica en la estructura de la molécula qué distancia esperas para cada enlace.
- (d) A continuación, se presentan dos (de las muchas) estructuras resonantes propuestas para el anión tiosulfato, $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$. ¿Esperas que ambas estructuras posean el mismo “peso relativo” en el híbrido de resonancia? Justifica claramente tu respuesta. Ayuda: analizar el valor de $d(\text{S}-\text{S})$ para esta especie puede serte de utilidad.



Ejercicio 2 (35 Puntos)

El 1,3-butadieno (**A**) dimeriza en fase gaseosa para dar 4-vinil-ciclohexeno (**B**):



- (a) Dibuja la fórmula química del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno. Ten en cuenta que el grupo “vinil” corresponde a $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$.
- (b) Dibuja la fórmula química de algún isómero estructural del 4-vinil-ciclohexeno. Si no pudiste resolver el ítem anterior, dibuja algún isómero estructural del ciclopenteno.

- (c) Las entalpías estándar de combustión a 350°C del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno valen -2540 y -4930 kJ/mol respectivamente. Calcula, para el proceso de dimerización, los valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ y $\Delta U^\circ_{\text{rxn}}$ a 350°C.
- (d) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS° a 350°C para este proceso?

Para el proceso de dimerización, se propone un **mecanismo de un único paso** que involucra **una colisión reactiva** de dos moléculas de 1,3-butadieno para formar el producto.

- (e) Determina la expresión de la Ley de Velocidad para la reacción de dimerización, siendo consistente con el mecanismo propuesto. Indica el orden de reacción en 1,3-butadieno y 4-vinil-ciclohexeno.

Se midió la constante de velocidad del proceso a diferentes temperaturas:

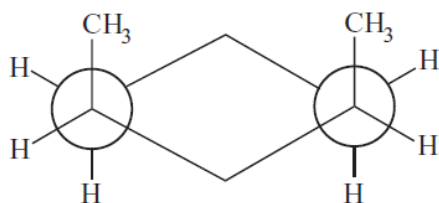
T / °C	k / M ⁻¹ s ⁻¹
326	0,0150
388	0,6500

- (f) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso de dimerización.
- (g) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso inverso, es decir, la descomposición del 4-vinil-ciclohexeno en 1,3-butadieno. Si no pudiste los ítems anteriores, asume los siguientes valores: $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}(350^\circ\text{C}) = 100$ kJ/mol, $\Delta U^\circ_{\text{rxn}}(350^\circ\text{C}) = 105$ kJ/mol, y $E^{\text{act}} = 150$ kJ/mol.

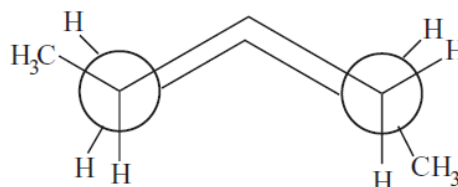
Ejercicio 3 (30 Puntos)

1- La mayoría de los compuestos con actividad farmacológica son moléculas flexibles con la capacidad de adoptar diferentes conformaciones mediante la rotación sobre enlaces simples. El análisis conformacional es un paso importante en el modelado molecular, ya que permite reducir el tiempo empleado en la selección de compuestos potencialmente activos.

Observa las siguientes estructuras y responde a las siguientes preguntas:



A



B

(a) Indica en qué conformación se encuentran las moléculas **A** y **B** (silla, semisilla, etc.):

La molécula A se encuentra en la conformación

La molécula B se encuentra en la conformación

(b) Marca con una cruz la estructura que presenta importantes interacciones 1,3-diaxiales?

A	☐	B	☐
----------	--------------------------	----------	--------------------------

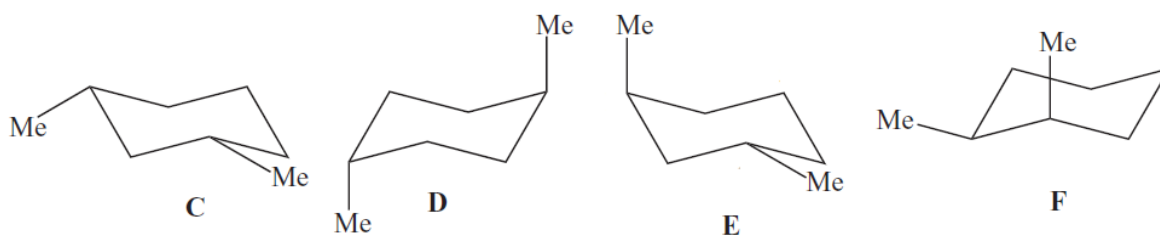
(c) ¿A cuál de las dos estructuras la denominarías cis?

A	☐	B	☐
----------	--------------------------	----------	--------------------------

(d) ¿Representan A y B distintas conformaciones de un mismo compuesto?

SI	☐	NO	☐
-----------	--------------------------	-----------	--------------------------

Observa las siguientes estructuras y responde:



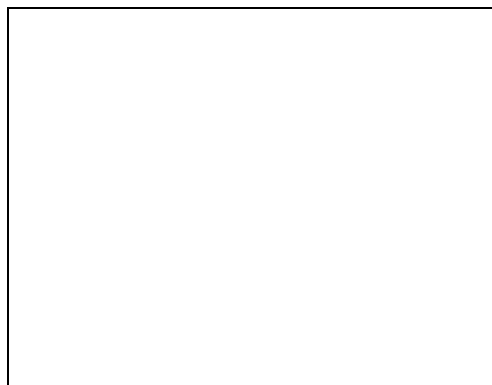
(e) ¿Cuál de ellas corresponde al compuesto **A** de la pregunta (a)?

C	☐	D	☐	E	☐	F	☐	ninguna	☐
----------	--------------------------	----------	--------------------------	----------	--------------------------	----------	--------------------------	---------	--------------------------

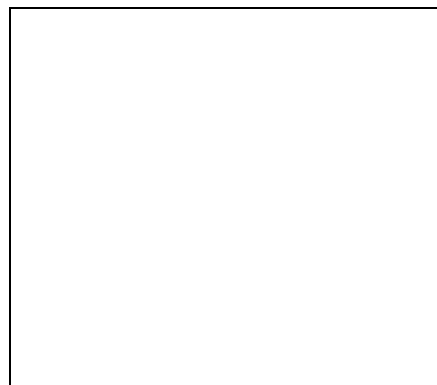
(f) ¿Cuál de ellas corresponde al compuesto **B** de la pregunta (a)?

C	☐	D	☐	E	☐	F	☐	ninguna	☐
----------	--------------------------	----------	--------------------------	----------	--------------------------	----------	--------------------------	---------	--------------------------

- (g) La conformación más estable del 2-aminoetanol es distinta de la del n-butano. Dibuje las proyecciones de Newman de las conformaciones más estables de ambas moléculas.



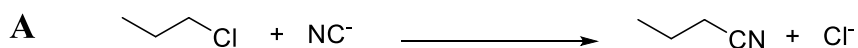
n-butano



2-aminoetanol

2- Los mecanismos de reacción describen los pasos sucesivos a nivel molecular que tienen lugar en una reacción química. Las reacciones químicas pueden ser complejas y la existencia de reacciones competitivas complica la obtención de resultados. Entender los mecanismos que tienen lugar en los pasos de reacción elementales permite empezar a comprender cómo influir en el resultado global.

Responde a las siguientes preguntas acerca de los mecanismos de las reacciones **A** y **B**.



- (a) Marca con una cruz el tipo de mecanismo por el que ocurre la reacción **A**:

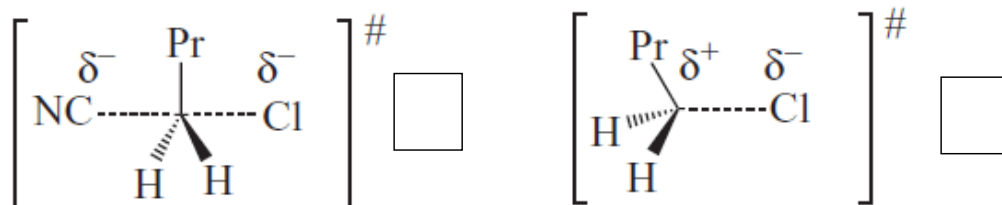
$\text{S}_{\text{N}}1$ ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$ ☐ $\text{E}1$ ☐ $\text{E}2$ ☐

- (b) Indica cuál es la ecuación de velocidad del proceso **B**:

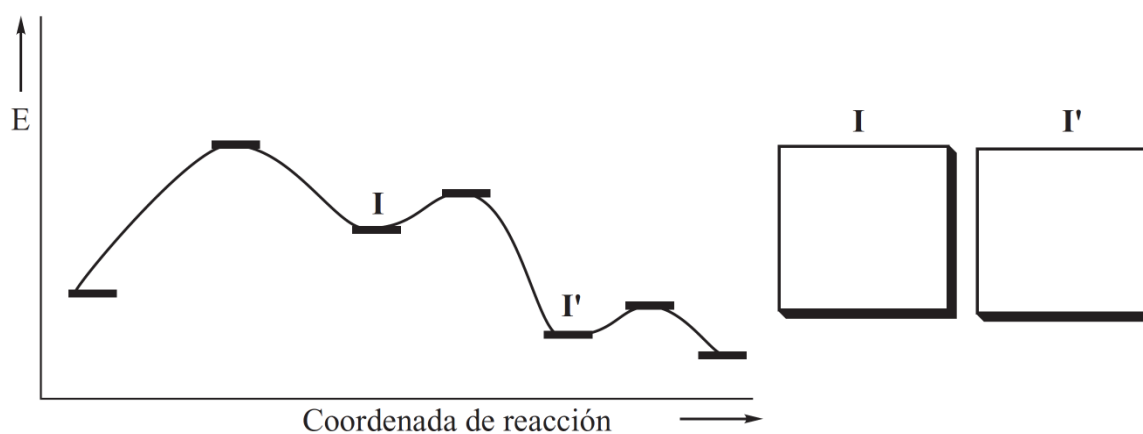
$V = k [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]$ ☐ $V = k [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ ☐

$V = k [\text{HO}^-]$ ☐ $V = k [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]^2$ ☐

(c) ¿Señala cuál de los siguientes esquemas representan mejor al estado de transición de la etapa determinante de la velocidad del proceso **A**?



(d) Completa el diagrama energético de la reacción **B** indicando en los recuadros las estructuras de los intermediarios **I** y **I'**.



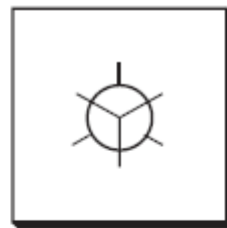
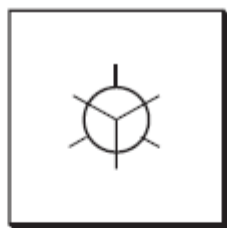
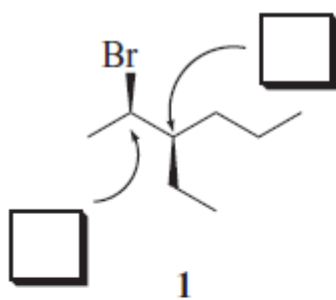
3- El compuesto **1** reacciona con EtONa/EtOH para dar una mezcla de alquenos **A** y **B**.

(a) Asigna la configuración de los carbonos 2 y 3.

(b) Dibuja la proyección de Newman a lo largo del enlace C₂-C₃ en la conformación más favorable para la reacción.

(c) Dibuja las estructuras de los productos **A** y **B**.

(d) Marca con una cruz cuál es el producto mayoritario de la reacción.



+



A

B



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$ $1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$P_{\text{TOTAL}} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$
$P_i = x_i P_T$	$pV = nRT$	$P_i = x_i P_i^*$
$G = H - TS$	$q = m \times C_p \Delta T$	$H = U + PV$
Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$		$k = A \exp\left(\frac{-E_{\text{act}}}{RT}\right)$

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:

orden cero

$$[A(t)] = [A]_0 - akt$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

orden uno

$$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$$

orden 2

$$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

$$x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son