

# **QUIMICA ORGANICA I**

## **GUIA DE SEMINARIOS Y TRABAJOS PRACTICOS**

**Elaborada por:**

**Dr. Edgardo Calandri  
Dra. Florencia V. Grasso  
Ing. Patricia A. Montoya**

**- 2021 -**

**PROGRAMA ANALITICO**

El presente programa se ajusta a los objetivos y contenidos mínimos aprobados en 2005 para el curso de Química Orgánica I de la carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (U.N.C.).

#### UNIDAD I

##### INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LA QUIMICA DEL CARBONO

- 1.1- Química Orgánica: concepto y definición
- 1.2- Ubicación del carbono en la tablas periódica
- 1.3- Estabilidad de los compuestos derivados del carbono
- 1.4- Fuente de productos químicos orgánicos

#### UNIDAD II

##### HIBRIDACION Y ENLACES

- 2.1- Hibridación y orbitales híbridos
- 2.2- Teoría de orbitales moleculares de enlace en química orgánica
- 2.3- Formación de enlaces
- 2.4- Efecto inductivo y polaridad de enlace
- 2.5- Polaridad de las moléculas. Influencia de la polaridad en las propiedades físicas de las moléculas

#### UNIDAD III

##### DISPOSICION ESTRUCTURAL DE LAS MOLECULAS

- 3.1- Conformación de moléculas
- 3.2- Isomería estructural
- 3.3- Estereoisomería: Isomería geométrica - Isomería óptica
- 3.4- Estructura y actividad

#### UNIDAD IV

##### TERMODINAMICA APLICADA A LA QUIMICA ORGANICA

- 4.1 - Primera ley de la termodinámica: conservación de la energía.
- 4.2 - Termoquímica: Entalpía de reacciones orgánicas.
- 4.3 - Energías de enlace. Relaciones con la estructura molecular.
- 4.4 - Segunda ley de la termodinámica: espontaneidad de las reacciones orgánicas.
- 4.5 - Entropía como medida del orden de sistemas orgánicos.
- 4.6 - Energía Libre de Gibbs y relación con el equilibrio químico.
- 4.7 - Limitaciones de la Termodinámica.

#### UNIDAD V

##### REACTIVIDAD QUIMICA

- 5.1- Descripción de reacciones químicas
- 5.2- Reactantes y productos
- 5.3- El estado inicial y final de una reacción. El estado de transición
- 5.4- Energía química. La barrera energética. Energía de activación
- 5.5- Velocidad de reacciones químicas
- 5.6- Efecto de temperatura. Equilibrio químico

#### UNIDAD VI

##### GRUPOS FUNCIONALES

- 6.1- Nomenclatura
- 6.2- Estructura. Propiedades generales
- 6.3- Hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Heterociclos
- 6.4- Concepto de aromaticidad
- 6.5- Compuestos con sitios de alta densidad electrónica: hidrocarburos insaturados y aromáticos
- 6.6- Compuestos con sitios de baja densidad electrónica: compuestos halogenados - alcoholes - éteres - aminas - aldehidos - cetonas - ácidos y derivados - nitrilos
- 6.7- Factores electrónicos que afectan la reactividad: efecto inductivo - efecto de resonancia

## **PROGRAMA DE TRABAJOS PRACTICOS DE LABORATORIO**

### **EJE TEMATICO Nº 1: PROPIEDADES FISICAS**

#### **Trabajo Práctico Nº1: DESTILACIÓN**

- 1.1 Fundamento teórico: Comportamiento de soluciones: ideales, reales. Construcción e interpretación de diagramas de composición. Clasificación de tipos de destilación. Criterios de utilización. Aplicaciones tecnológicas.
- 1.2 Destilación simple. Desarrollo. Descripción práctica.
- 1.3 Destilación fraccionada. Desarrollo. Descripción práctica.
- 1.4 Destilación por arrastre con vapor. Desarrollo. Descripción práctica.
- 1.5 Resolución de problemas.

#### **Trabajo Práctico Nº2: PUNTO DE FUSION. SUBLIMACION**

- 2.1 Fundamento teorico.
- 2.2 Desarrollo experimental de identificación del punto de fusión
- 2.3 Desarrollo experimental de punto de fusión mixto.
- 2.4 Desarrollo experimental del fenómeno de sublimación
- 2.5 Resolución de problemas

#### **Trabajo Práctico Nº3: VISCOSIDAD**

- 3.1 Fundamento teórico. Concepto. Comparación de viscosidad con composición en aceites. Importancia tecnológica.
- 3.2 Desarrollo experimental de identificación de la viscosidad de aceites con viscosímetro Ostwald.

#### **Trabajo Práctico Nº4: EXTRACCIÓN LIQUIDO-LIQUIDO. CRISTALIZACION**

- 4.1 Fundamento teórico de extracción líquido-líquido discontinua.
- 4.2 Técnicas de manipulación.
- 4.3 Fundamento teórico de cristalización
- 4.4 Desarrollo experimental de cristalización. Conclusiones de resultados
- 4.5 Resolución de problemas

EJE TEMATICO Nº 2: ANALISIS ORGANICO

**Trabajo Práctico Nº5: ANALISIS ELEMENTAL CUALITATIVO. ANALISIS ORGANICO FUNCIONAL**

- 5.1 Introducción a la identificación y caracterización de sustancias orgánicas
- 5.2 Análisis elemental cualitativo, tratamiento de muestras.
- 5.3 Ensayo de ignición. Interpretación de resultados.
- 5.4 Fusión de compuestos orgánicos. Fusión con metales. Fusión con sodio.
- 5.5 Reconocimiento de azúfre. Reacciones.
- 5.6 Reconocimiento de Nitrógeno. Reacciones.
- 5.7 Reconocimiento de Halógenos. Reacciones.
- 5.8 Reconocimiento de Fósforo. Reacciones.
- 5.9 Reacciones características de grupos funcionales: aldehídos y cetonas, ésteres, insaturaciones. Reacciones.
- 5.10 Marcha de solubilidad

**Bibliografía**

Específica

- Allinger, N - Química Orgánica. Ed. Reverté. (1984).
- Brewster, R; VanderWert, C y Mc Ewen, W - Curso Práctico de Química Orgánica. Ed. Alhambra. (1979).
- Carey, F. Química Orgánica. 4ta. Edición (2001)
- Chang, R - Físicoquímica con Aplicaciones a Sistemas Biológicos. Ed. Cecsá. (1986).
- Mc Murry, J. Química Orgánica. 6ta.Edición(2004).
- Morrison, W y Boyd, R - Química Orgánica. Fondo educativo interamericano. (2000).
- Noller, C - Química de los compuestos orgánicos. Ed. Ateneo (1978).
- Wade, L - Química Orgánica. Ed. Prentice Hall. 6ta.Edición(2004)
- Bailey, P y Bailey, C - Química Orgánica. Conceptos y Aplicaciones. Ed. Prentice Hall. (1998).
- Streiwieser, A - Química Orgánica. Ed. McGraw Hill. (1990).
- Wade, L. G. Química Orgánica. 6ta. Edición (2006).

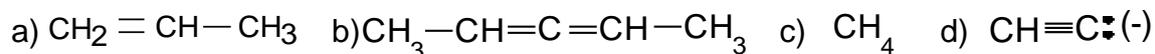
Consultada

- McCabe ,W ; Smith, J y Harriot, P - Operaciones Básicas de Ingeniería Química. Ed. McGraw Hill. (1992).
- Perry., R y Chilton, C - Manual del Ingeniero Químico. Vol II. 5º Ed. Mc Graw Hill.
- Lange, N - Handbook of Chemistry. Ed. Mac Graw Hill.
- Shriner, R; Fuson, R y Curtin, D. - Systematic Identification of Organics Compounds. De. Johnson y Pasto.
- Maroto, B y Camusso, C - Interpretación de Propiedades Físicas. Viscosidad. IX Reunión de Educadores en Química. Salta 1998.
- Maroto, B; Camusso, C; Minchiotti, M; Cismondi, M y Sosa, D - Análisis Químico Orgánico Elemental: Un Trabajo Práctico Cooperativo. III Jornadas de la Enseñanza Universitaria de la Química. Córdoba 1997.
- Fountain, C; Jennings, J; Mc Kie, C; Oakman, P y Fetterolf, M - Viscosity of Common Seed and Vegetable Oils. J. Chem. Educ. Vol 74 (2) 224-27 (1997).

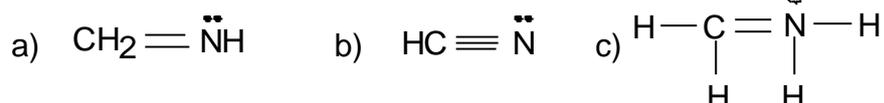
**Tema:**

Hibridación - enlace – geometría - polaridad

1) Prediga la geometría aproximada para cada una de las siguientes moléculas(R)



2) Discuta la geometría de las siguientes moléculas o iones:

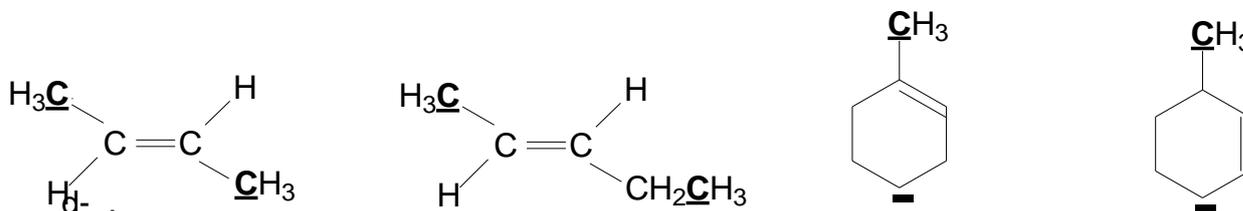


3) ¿Qué clase de hibridación ocurre aproximadamente si el ángulo de enlace interorbital es: a)  $107^\circ$ , b)  $118^\circ$ , c)  $165^\circ$  y cuáles serán las estructuras de las moléculas que poseen dichos ángulos?

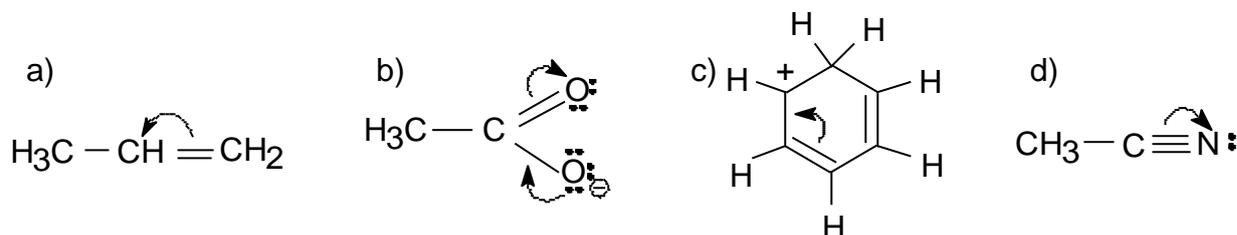
4) Proponga estructuras para moléculas que cumplan con las descripciones siguientes:

- a- Contiene dos carbonos con hibridación  $\text{sp}^2$  y dos carbonos con hibridación  $\text{sp}^3$ .
- b- Sólo contiene cuatro carbonos, todos con hibridación  $\text{sp}^2$ .
- c- Contiene dos carbonos con hibridación  $\text{sp}$  y dos carbonos con hibridación  $\text{sp}^2$

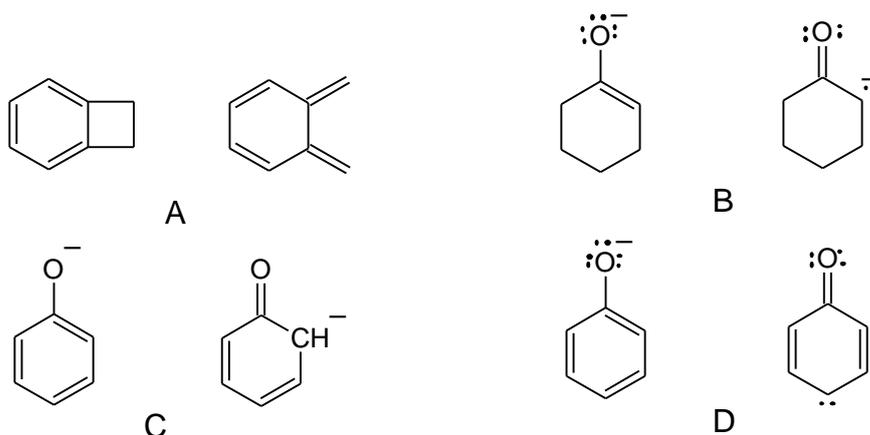
5) Indicar si los carbonos  $\text{sp}^2$  y los átomos señalados de las siguientes moléculas se encuentran en el mismo plano (R):



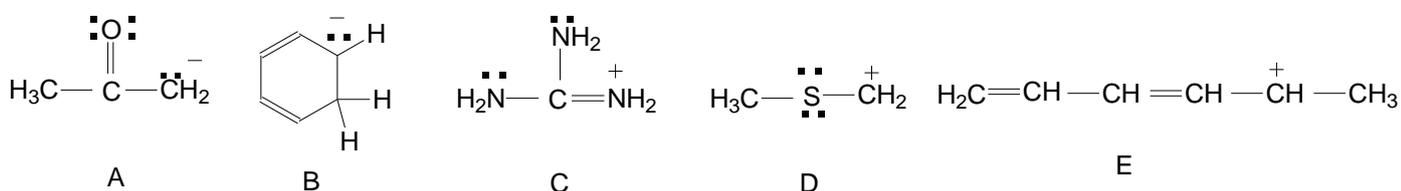
6) Escriba la segunda estructura que resulta del movimiento electrónico indicado (R):



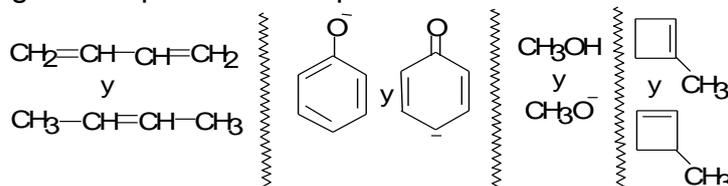
7) ¿Cuál de los siguientes pares de estructuras representa formas de resonancia?



8) Trace todas las estructuras de resonancia posibles para estas especies:



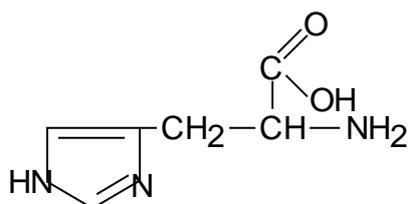
9) Dados los siguientes pares de compuestos



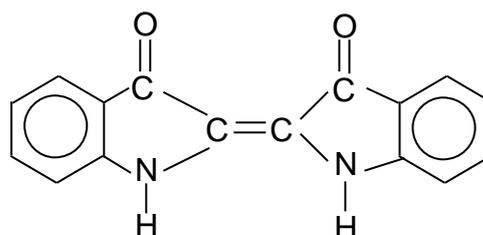
Indique en el orden en que se presentan, si son diferentes compuestos o estructuras resonantes:

- resonantes, resonantes, diferentes, resonantes.
- diferentes, resonantes, diferentes, diferentes.
- resonantes, diferentes, diferentes, resonantes.
- resonantes, diferentes, diferentes, diferentes.
- diferentes, resonantes, diferentes, resonantes

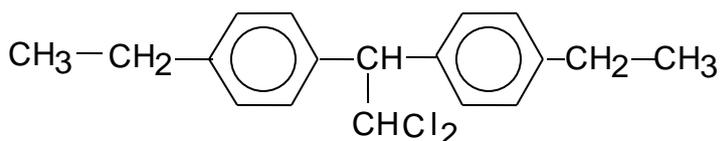
10) Discuta sobre la geometría de las siguientes moléculas en función de la hibridación de sus átomos.



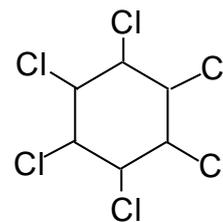
Histidina (aminoácido)



Indigo (colorante)



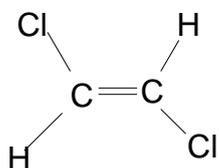
Perthane (insecticida)



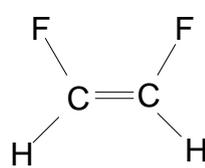
Gamexane

11) La presencia de dipolos es una condición necesaria pero no suficiente para que un compuesto químico sea polar. Es necesario considerar también la geometría de la molécula. Teniendo en cuenta esto, cómo se explica el hecho de que el agua sea polar y que moléculas como CO<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> y trinitrobenceno sean apolares.

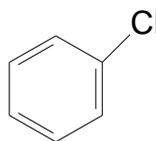
12) ¿Cuál de estas moléculas tiene momento dipolar? Indique la dirección esperada de cada momento.



A



B



C



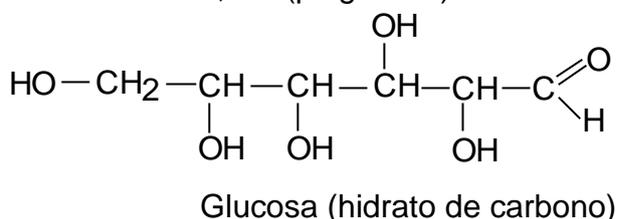
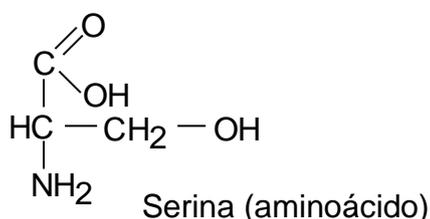
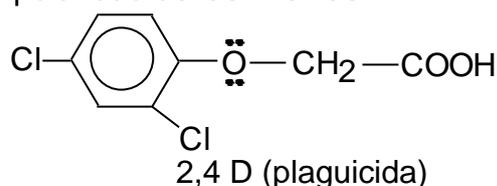
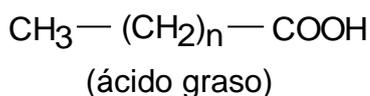
D

13) El fluorometano (CH<sub>3</sub>F,  $\mu = 1,81$  D) tiene menor momento dipolar que el clorometano (CH<sub>3</sub>Cl,  $\mu = 1,87$  D) aun cuando el flúor es más electronegativo que el cloro. Explique.

14) a - Aunque la molécula de HCl (1,27 Å) es más larga que la de HF (0,92 Å), tiene un momento dipolar menor (1,03 D contra 1,75 D). ¿Cómo se explica este hecho?

b - El momento dipolar de CH<sub>3</sub>F es de 1,84 D, y el de CD<sub>3</sub>F, 1,858 D. (D es <sup>2</sup>H, deuterio.) Comparando con el enlace C—H, ¿Cuál es la dirección del dipolo C—D? (R)

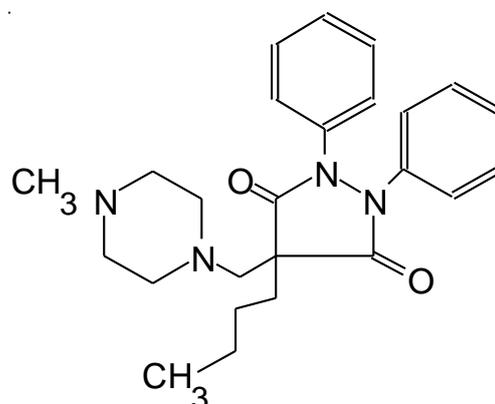
15) En las siguientes moléculas analice la polaridad de las mismas.



16) En el siguiente plaguicida, analice:

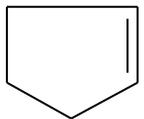
a - Geometría de la molécula en base a la hibridación de sus átomos.

b - Polaridad



17) La distancia del enlace C-N en una proteína (enlace peptídico) es inesperadamente más corto que el enlace C-N en otra molécula (por ejemplo en una amina alifática primaria). Explique esta afirmación.

18) Explique porqué será difícil sintetizar el ciclopentino que se representa a continuación:



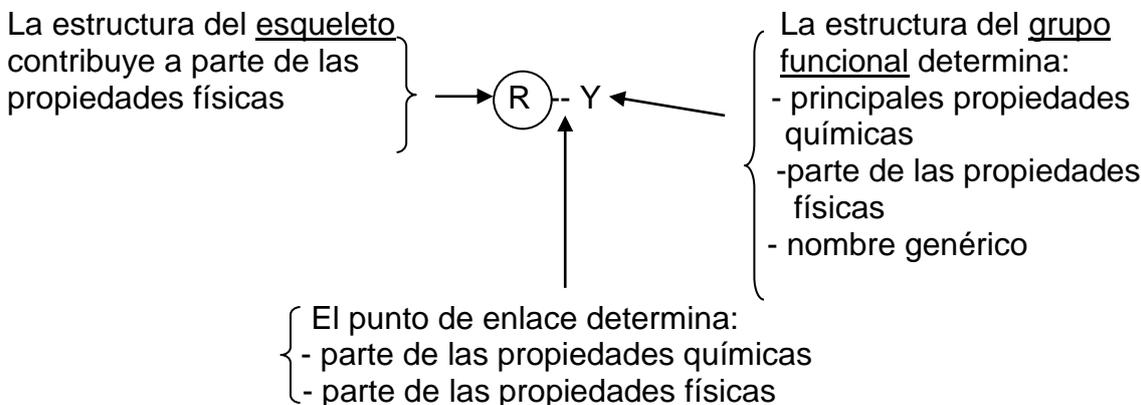
19) Explique porqué la longitud del enlace C-Cl decrece en la serie cloruro de etilo, cloruro de vinilo y cloroacetileno.

20) ¿Por qué la distancia C≡C (1,24 Å) es más corta que C=C (1,32 Å) y que C-C (1,53 Å)?

21) Si el nitrógeno presentara hibridación  $sp^2$  ¿Qué momento dipolar cabe esperar para el amoníaco? ¿Cuál es el momento dipolar para el amoníaco? Si el nitrógeno empleara orbitales  $p$  para los enlaces ¿cómo compararía los momentos dipolares del amoníaco y del trifluoruro de nitrógeno? ¿En qué son comparables?

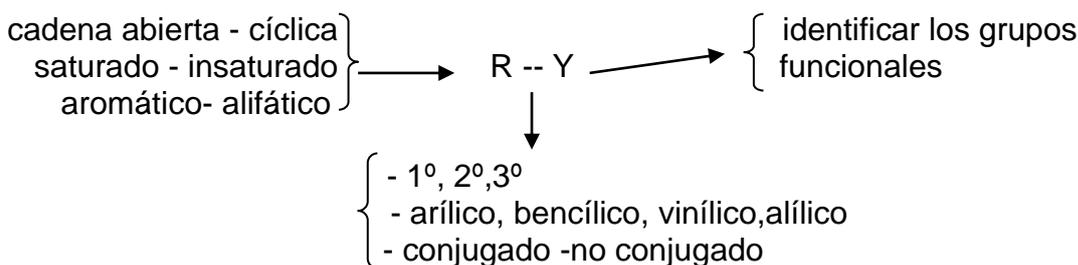
**SEMINARIO 2: Grupos funcionales**

Cuando escribimos un compuesto orgánico, por ejemplo R-Cl, R-OH, etc., en él podemos distinguir dos partes: el esqueleto (R) y el grupo funcional (-Cl, -OH). Esta diferenciación es importante porque permite la justificación de las propiedades de la molécula.

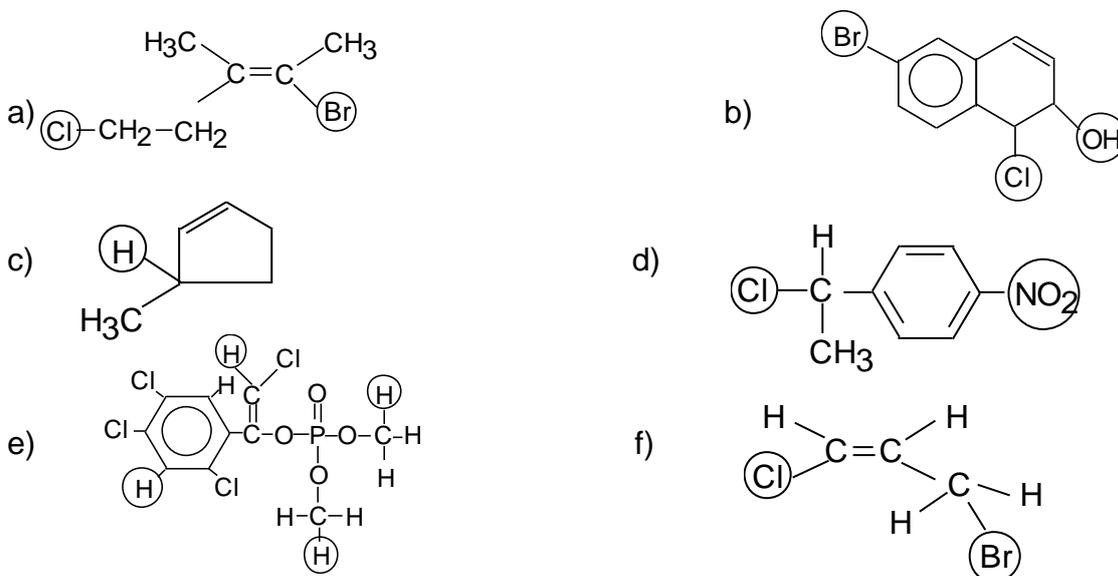


Estructura completa , determina: propiedades fisiológicas..., etc.

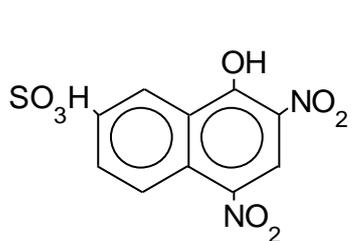
Este esquema se discutirá teniendo en cuenta lo siguiente:



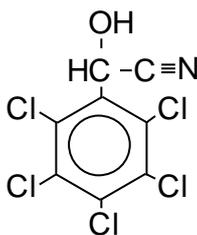
1) Indique la localización del átomo o grupo marcado tan completamente como sea posible (1º, 2º, 3º, 4º, vinílico, arílico, alílico o bencílico) (R)



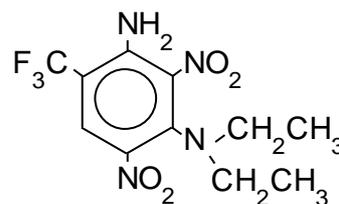




Amarillo naftol (Colorante)

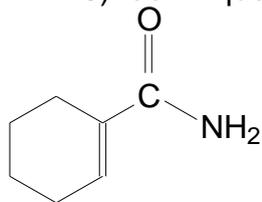


Orizon (Pesticida)

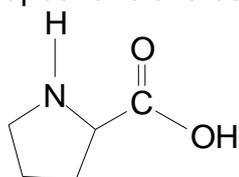


Cobex (Herbicida)

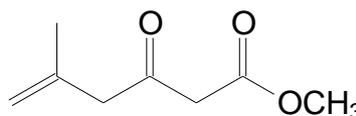
5) Identifique los grupos funcionales y punto de unión de las siguientes moléculas



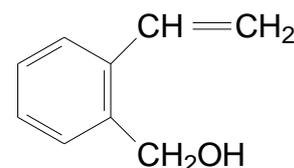
A



B



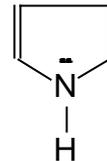
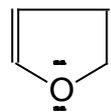
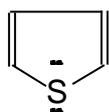
C



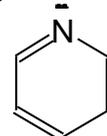
D

6) El benceno es una molécula plana con ángulos de enlace de  $120^\circ$ . Todos los enlaces tienen una longitud idéntica de  $1,39 \text{ \AA}$ . ¿Es el benceno lo mismo que el 1,3,5-ciclohexatrieno?

7) Explique la aromaticidad de las siguientes moléculas (R)

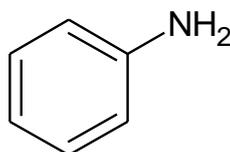
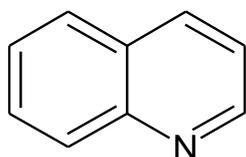


8) Explique la razón de la aromaticidad de la piridina, una estructura plana con ángulos de enlace de  $120^\circ$ .

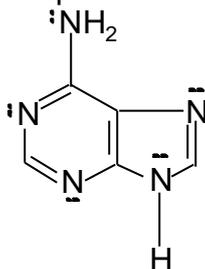


piridina

9) Analice la aromaticidad de las siguientes moléculas:

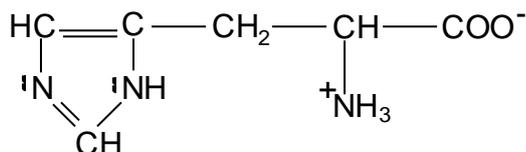


10) En los últimos años se ha profundizado la investigación científica acerca del origen de la vida en nuestro planeta. En experimentos con distintos modelos de atmósferas se obtuvo Adenina (R):



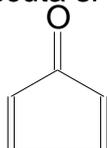
¿A qué atribuye la estabilidad de esta molécula?

11) La histidina es un aminoácido con un núcleo heterociclo en su molécula.

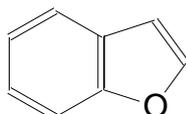


Explique si se puede considerar aromático a dicho núcleo.

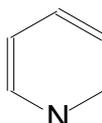
12) Discuta si los siguientes compuestos son aromáticos



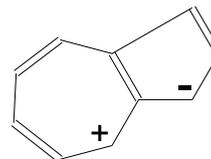
A



B



C



D

- 13) Sean los siguientes compuestos (R):
- 1

2

3

4

5

6
- Todos los aniones cíclicos anteriores son aromáticos.
  - Todos los cationes cíclicos anteriores son aromáticos.
  - Independientemente de su carga, todos los aniones cíclicos son aromáticos.
  - Las especies 2, 3 y 5 son moléculas aromáticas.
  - Las especies 1, 4 y 6 son moléculas aromáticas.

14) Dibuje los siguientes compuestos.

- Una molécula nitrogenada insaturada
- Una molécula oxigenada con enlaces conjugados
- Una molécula con sustituyente vinílico, bencílico y terciario
- Una molécula halogenada no polar

15) Dibuje los siguientes compuestos:

- éster aromático.
- cetona asimétrica.
- éter alifático.
- alcohol secundario.
- ácido carboxílico de cadena acíclica insaturada.
- amina alifática saturada.
- aldehído cicloalifático.
- halogenuro alílico.
- éter alquil-arílico.
- hidrocarburo insaturado terminal.
- nitrocompuesto arílico.
- alcohol secundario.
- amida derivada del ácido acético.

16) Dibuje los siguientes compuestos:

a - Un anillo bencénico con un grupo aldehído.

b - Un anillo de ciclohexano con un grupo hidroxilo.

c - Una cetona cíclica de cinco miembros.

d - Un éter de seis carbonos.

e - La amina primaria de menor peso molecular.

f - Un éster del ácido acético.

**SEMINARIO 3: Propiedades físicas**

1) Ordene los siguientes hidrocarburos de acuerdo a sus puntos de ebullición decrecientes (de mayor a menor temperatura) sin referirse a tablas (R).

a - 3,3-dimetilpentano      c - 2-metilheptano      e - 2-metilhexano  
 b - *n*-hexano      d - *n*-pentano

2) Los alcoholes indicados a continuación son líquidos a temperatura ambiente. Explique la tendencia creciente en los puntos de ebullición cuando se agrega un grupo -CH<sub>2</sub>- a una molécula de alcohol.

	<u>p. de Eb., °C</u>
CH <sub>3</sub> -OH	64,7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	78,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	97,2

3) Explique el porqué de las diferencias en los puntos de ebullición de estos tres compuestos con PM prácticamente iguales:

CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>
etano, -89°	metanol, 65°	metilamina, -6,3°

5) Siendo los ésteres derivados de los ácidos carboxílicos sus propiedades deberían ser similares, pero los ésteres de bajo peso molecular son más volátiles (menor punto de ebullición) que los ácidos de los que derivan. Explique este hecho.

6) La trimetilamina hierve a 3 °C y la propilamina a 49 °C, aunque ambas tienen el mismo PM. Explique las diferencias en los puntos de ebullición.

7) ¿Cuál tiene mayor punto de ebullición: *n*-propilamina o *n*-propanol? Explique.

8) El tetraflúorometano, CF<sub>4</sub>, tiene un punto de ebullición (-129 °C) mucho más bajo que el hexano, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, (68 °C), a pesar de que ambos compuestos son no polares y tienen aproximadamente el mismo peso molecular. Explique.

9) Compare y describa diferencias entre un halogenuro de alquilo RX y su alcano matriz RH en lo referente a: i) polaridad de la molécula, ii) punto de ebullición, iii) densidad, iv) solubilidad en agua. (R)

10) Defina como son comparativamente la densidad, punto de ebullición, punto de fusión y solubilidad en agua del *n*-butanol y el *tert*-butanol (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH. (R)

11) Explique por qué:

- el propanol hierve a una temperatura más alta que el hidrocarburo correspondiente.
- el propanol, a diferencia del propano o el butano, es soluble en agua.
- el éter dimetílico y el alcohol etílico tienen el mismo peso molecular, aunque el éter tiene un punto de ebullición más bajo (-24 °C) que el alcohol (78 °C).

12) Sabiendo que las propiedades físicas de las moléculas dependen de la intensidad de las fuerzas intermoleculares, explique:

- La disolución de un hidrocarburo de peso molecular considerable en n-hexano pero no en etanol.
- El NaCl se disuelve en agua pero no en n-hexano.
- El aceite mineral es una mezcla de hidrocarburos de alto peso molecular. Se disuelve en n-hexano pero no en agua o en alcohol etílico.

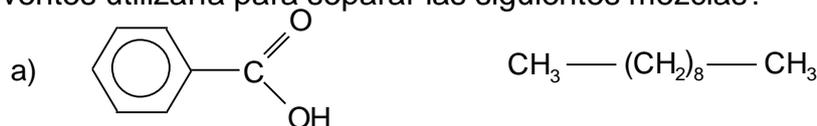
15) Si la destilación es un método que permite separar compuestos de distinto punto de ebullición, explique porqué es posible separar el alcohol etílico del éter isómero.

16) Pronosticar cuáles de los siguientes compuestos son líquidos *asociados*.

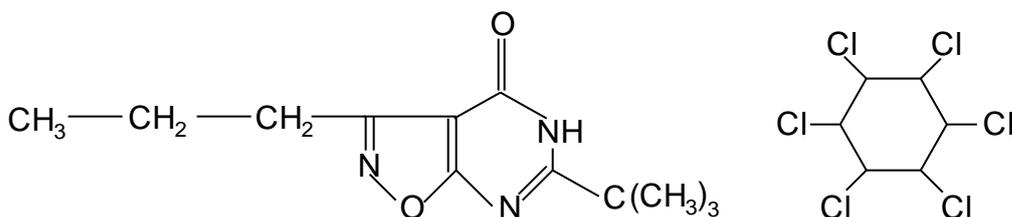
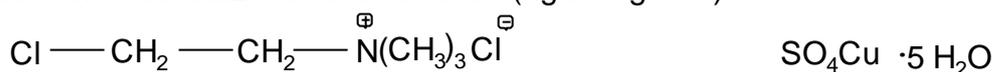
- a) CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>   b) CH<sub>3</sub>F   c) CH<sub>3</sub>Cl   d) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>  
 e) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH   f) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N

Dibujar estructuras para indicar los puentes de hidrógeno esperados.

17) Un alcohol será soluble si posee un hidroxilo cada 4 – 6 carbonos. Así, el butanol es soluble en agua mientras que el octanol no lo es. La presencia de un grupo iónico tal como un anión carboxilato (-COO<sup>-</sup>) generalmente vuelve soluble al compuesto que lo posee. La mayoría de los compuestos monofuncionales neutros son solubles en solventes orgánicos e inmiscibles en agua. Teniendo en cuenta lo enunciado anteriormente, ¿qué solventes utilizaría para separar las siguientes mezclas?



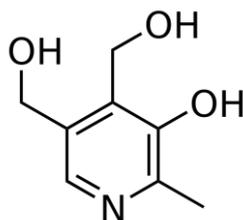
18) Suponiendo que deban prepararse soluciones de los siguientes plaguicidas, explique qué solventes utilizaría en cada caso (agua o gasoil).



19) Como la mayoría de las sales inorgánicas, el cloruro de amonio es insoluble en solventes no polares. Si los hidrógenos de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> son reemplazados por grupos -CH<sub>3</sub>, la sal resultante presenta una solubilidad apreciable en estos solventes.

- ¿Cómo explicaría este contraste?
- ¿Cómo podría aumentar la solubilidad más aún?

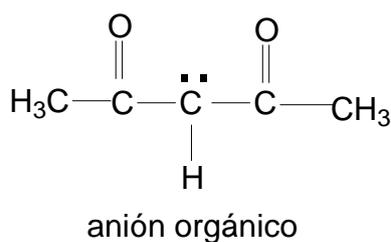
20) Las vitaminas pueden clasificarse como solubles en agua o hidrosolubles y solubles en grasas o liposolubles. En qué grupo incluiría a la vitamina B6. J.S.R.



21) En comparación con el tolueno, el fenol: a) tiene un punto de ebullición más alto, b) es más soluble en agua. Explique.

22) El  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  se puede aislar luego de un tratamiento de grasas y aceites naturales. ¿En cuál de los siguientes solventes se solubiliza mejor? Agua, Metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Acetato de propilo  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

23) ¿Qué sugieren las diferencias entre las propiedades del acetilacetato de litio (p.f. muy elevado, insoluble en cloroformo) y del acetilacetato de berilio (p.f.  $108^\circ\text{C}$ , p.e.  $270^\circ\text{C}$ , soluble en cloroformo) acerca de sus estructuras? (R)



**SEMINARIO 4: Acidez – Basicidad**

1) En la Química Orgánica nos ocupamos frecuentemente de la acidez de las sustancias que no enrojecen al tornasol ni neutralizan bases acuosas, sin embargo tienen tendencia, aunque pequeña, a perder un ión hidrógeno. (R)



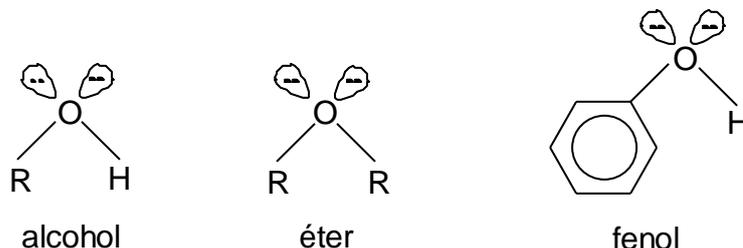
¿Podría la teoría de orbitales moleculares explicar el siguiente ordenamiento de acuerdo a la acidez creciente? Explique.

2) Sean los siguientes compuestos: El orden creciente de liberación de los H marcados es



- A - A, B, C, D
- b - D, C, B, A
- c - C, B, D, A
- d - B, C, D, A
- e - A, B, D, C

3) Los alcoholes, fenoles y éteres pueden ser considerados como derivados orgánicos del agua. (R)



De acuerdo a la teoría de ácidos y bases de Lewis, estos compuestos tendrían propiedades básicas.

- a) Si  $\text{R} = \text{CH}_3$ , qué modificaciones propondría ud. hacer sobre este grupo, en un alcohol y en un éter, para que la basicidad disminuya. JSR
- b) Con qué átomo/grupo de átomos se podría reemplazar algún átomo de hidrógeno del anillo aromático del fenol para obtener otro fenol de mayor basicidad. JSR

4) Pronosticar la acidez relativa de (R):

- a) alcohol metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )
- b) alcohol metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y metanotiol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ )
- c)  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{NH}_4^+$

5) ¿Cuál es el ácido más fuerte de cada par:

- a)  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{H}_2\text{O}$                               b)  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{NH}_3$
- c)  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{HS}^-$                                   d)  $\text{H}_2\text{O}$  u  $\text{OH}^-$

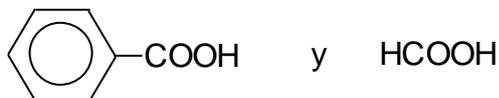
¿Qué relación hay entre carga y acidez? (R)

6) Emplee el efecto inductivo para explicar las diferencias de acidez en los siguientes pares:

- a)  $\text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$                               b)  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH}$
- c)  $\text{FCH}_2\text{COOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH}$                               d)  $\text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

7) Utilizando el concepto de resonancia explique por qué RCOOH ( $pK_a=5$ ) es más ácido que ROH( $pK_a=15$ ) (R)

8) Describa el efecto electrónico del grupo fenilo sobre la acidez, si las fuerzas ácidas de



son respectivamente  $6,3 \cdot 10^{-5}$  y  $1,7 \cdot 10^{-4}$ . (R)

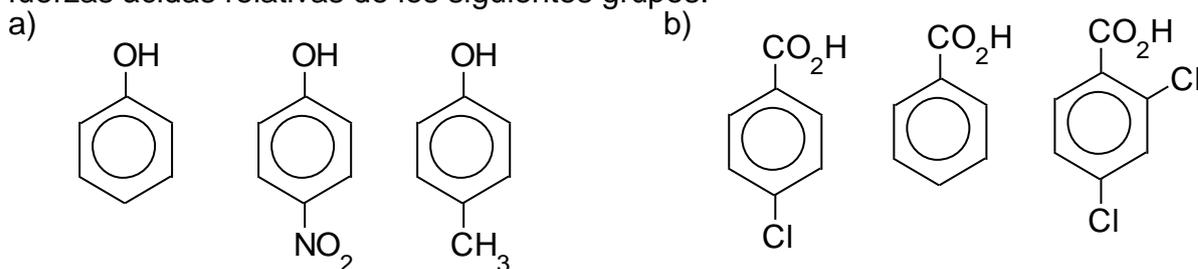
9) Las constantes de acidez del ácido benzoico, del ácido p-nitrobenzoico y del ácido p-hidroxibenzoico son respectivamente:  $6,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $40 \cdot 10^{-5}$  y  $2,9 \cdot 10^{-5}$ . Explique ésto.

10) Explique la razón por la cual la fuerza ácida del fenol ( $pK_a=10$ ) es considerablemente mayor que la de un alcohol ( $pK_a=18$ ). (R)

11) ¿Cuál es el efecto sobre la fuerza ácida de los fenoles cuando tienen:

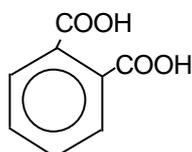
- sustituyentes que atraen electrones
- sustituyentes que liberan electrones

12) Asigne números desde 1 para el menor hasta 3 para el mayor a fin de indicar las fuerzas ácidas relativas de los siguientes grupos:



12) ¿Cuál es el ácido de Lowry-Brønsted en a - HCl disuelto en agua; b - HCl (no ionizado) disuelto en benceno? c - ¿Qué solución es la más ácida?

13) El ácido ftálico es un ácido aromático dicarboxílico. El primer grupo ácido ioniza con un  $pK_a = 2,98$  y subsiguientemente el segundo con  $pK_a = 5,28$ . (R)



Explique la diferencia entre estos dos valores.

14) Explíquese por qué prácticamente todo compuesto orgánico que contiene oxígeno se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y frío para dar una solución de la cual puede recuperarse el compuesto por dilución con agua.

15) Marque el orden de acidez creciente para los siguientes compuestos: fenol, ác. acético, etanol, p-metilfenol, trimetilacético, trifenilmetano.

- ác. acético < ác. trimetilacético < fenol < p-metilfenol < etanol < trifenilmetano.
- trifenilmetano < fenol < etanol < p-metilfenol < ác. acético < ác. trimetilacético.
- trifenilmetano < p-metilfenol < fenol < etanol < ác. trimetilacético < ác. acético.

d – trifenilmetano < etanol < p-metilfenol < fenol < ác. trimetilacético < ác. acético.  
 e - trifenilmetano < p-metilfenol < fenol < etanol < ác. acético < ác. trimetilacético.

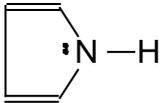
16) Disponer los componentes de cada grupo por orden de basicidad:

a)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$       b)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$       c)  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$

¿Qué relación hay entre carga y basicidad?

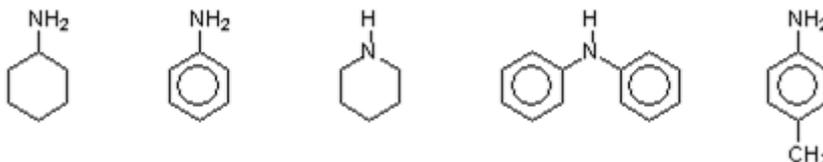
17) El carbono central de la acetona, ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), es atacado por especies ricas en electrones, tales como el ion hidróxido. Sugiera dos explicaciones.

18) Pronosticar la basicidad relativa del fluoruro de metilo ( $\text{CH}_3\text{F}$ ), alcohol metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ).

19) Explique porqué la siguiente molécula:  no es básica.

20) Justifique el siguiente orden decreciente de basicidad:  $\text{RNH}_2 > \text{RN}=\text{CHR} > \text{RC}\equiv\text{N}$

21) Ordene en forma creciente de basicidad las siguientes aminas. Justifique su respuesta:



**SEMINARIO 5: Isomería estructural - Confórmeros**

1) Traslade cada una de las siguientes fórmulas condensadas a estructuras desarrolladas (R).

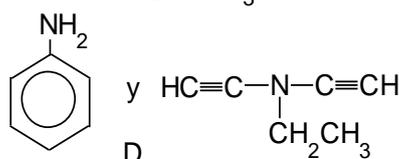
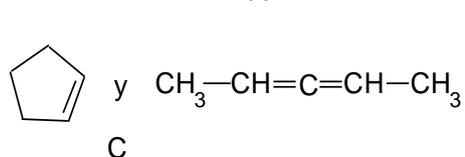
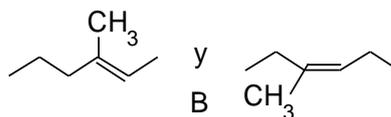
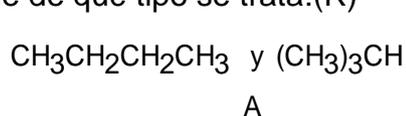
- a)  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$       b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$   
 (aminoácido)
- c)  $\text{CH}_3\text{COCHO}$       d)  $\text{CH}_3\text{OCHCHCCCOCH}_3$
- e)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHCHCOR}$       f)  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$   
 (Hidrato de carbono)
- g)  $\text{R}_2\text{C}(\text{OBr})\text{CO}_2\text{H}$

2) Entre los compuestos listados a continuación, ¿existen isómeros estructurales? Si los hay, ¿cuáles son? Indique tipo de isomería.

- a)  $\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$       b)  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- c)  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$       d)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
- e)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$       f)  $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- g)  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$       h)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

3) Dibuje la estructura de todos los dicloroderivados posibles de: a - *n*-butano; b - isobutano.

4) De los siguientes pares de compuestos, seleccione los que son isómeros estructurales e indique de qué tipo se trata:(R)

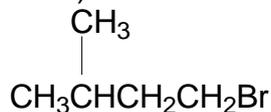


- a- Cadena, posición, función, función  
 b- Ningún par es isomérico  
 c- Cadena, cadena, función, función

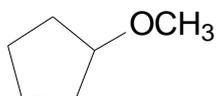
- d- Posición, Posición, cadena, función  
 e- Posición, posición, función, posición

5) Desarrolle los siete isómeros constitucionales con fórmula  $C_4H_{10}O$ .

6) Para cada una de las siguientes estructuras escriba un isómero estructural



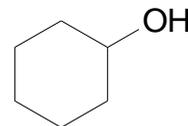
A



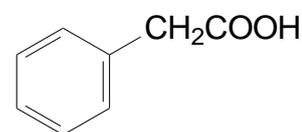
B



C



D



E

8) El conformero más estable del cloruro de *n*-propilo,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ , es el oblicuo. ¿Qué indica esto en relación a la interacción entre  $\text{—CH}_3$  y  $\text{—Cl}$ ? ¿Cómo se explica esta interacción?

9) Dibuje las conformaciones silla del *cis*-1,2-diclorociclohexano (R).

a- ¿Son superponibles éstos conformeros?

b- ¿Cuál es su relación estereoquímica?

c- Explique porqué es imposible obtener el *cis*-1,2-diclorociclohexano en forma ópticamente activa.

10) Dado un par de isómeros conformacionales, marque la opción correcta:

a – Es posible aislar uno de otro mediante un método físico de separación.

b – Es posible aislar uno de otro mediante métodos químicos de separación.

c – Tienen propiedades físicas distintas.

d – Representan estructuras moleculares distintas.

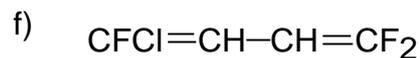
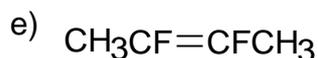
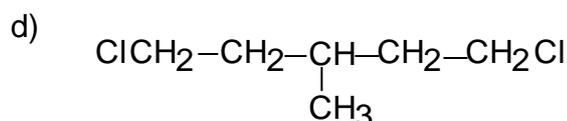
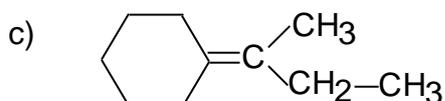
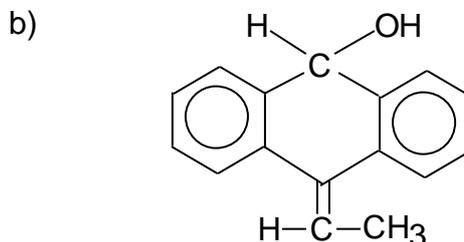
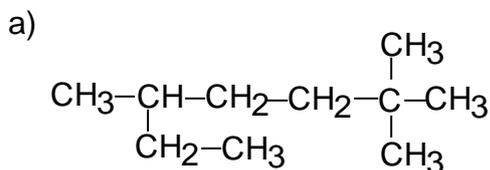
e – Ninguna es correcta.

11) El 1,2-dibromoetano tiene momento dipolar nulo mientras que el etilenglicol tiene momento dipolar medible. Explique. (R)

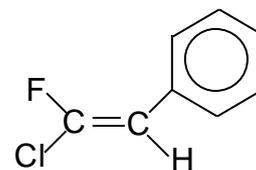
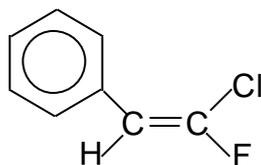
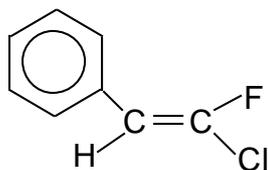


**SEMINARIO 5: Estereoisomería - Isomería geométrica - Isomería óptica.**

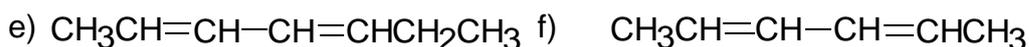
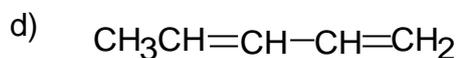
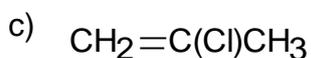
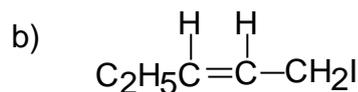
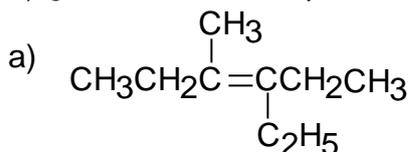
1) Identifique con un circulo las moléculas que son capaces de existir en dos formas estereoisoméricas distintas (R).



2) ¿Cuáles son estructuras que tienen la misma configuración y cuáles distintas?



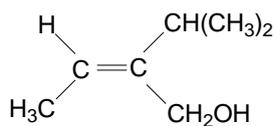
3) ¿Cuáles de los alquenos siguientes presentan isomería geométrica?



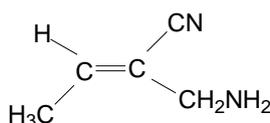
4) Dibuje la estructura cis 1,2 de un ciclohexano dihalogenado.

5) Dibuje la estructura cis 1,3 de un ciclohexano dihalogenado.

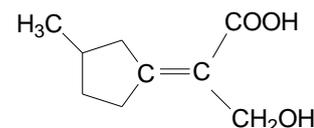
6) Asigne la configuración E o Z a los siguientes alquenos



A

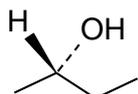


B

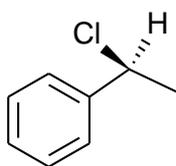


C

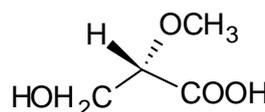
7) Asigne la configuración absoluta (R, S) a las siguientes estructuras:



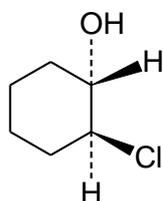
a



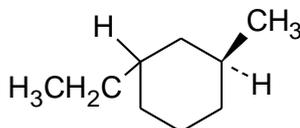
b



c



d

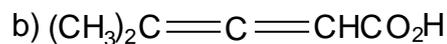


e

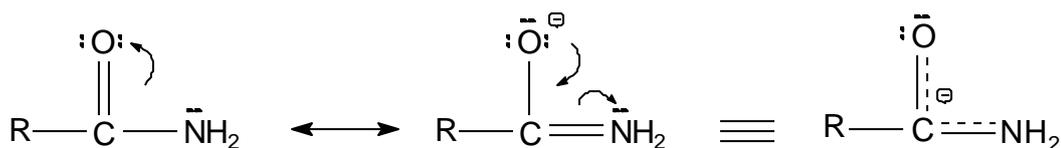


f

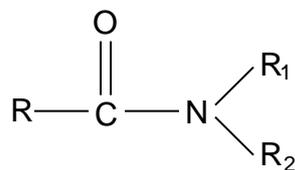
8) Dibuje los isómeros geométricos de las siguientes moléculas:



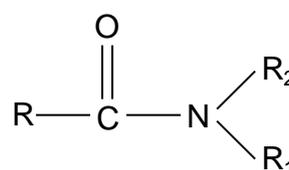
9) Las amidas no aceptan ni donan protones, por lo tanto son sustancias neutras. Las siguientes estructuras de resonancia de un grupo amido nos explican porqué no es un compuesto básico. Los electrones del átomo de nitrógeno se deslocalizan sobre tres átomos.



Estas estructuras le permitirán a Ud. explicar porqué la siguiente amida (A) no se transforma fácilmente en su isómero (B).

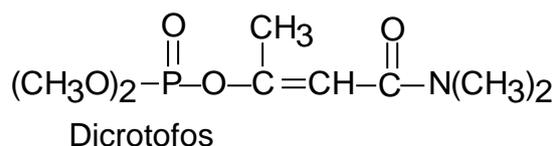
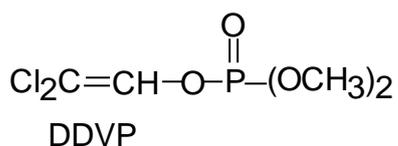


(A)

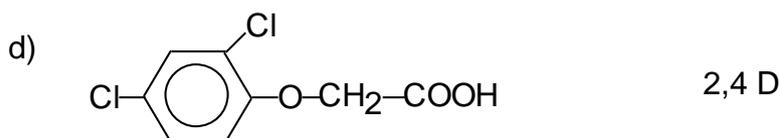
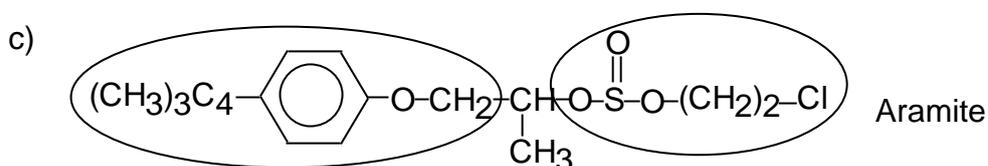
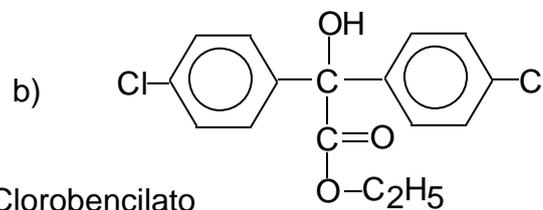
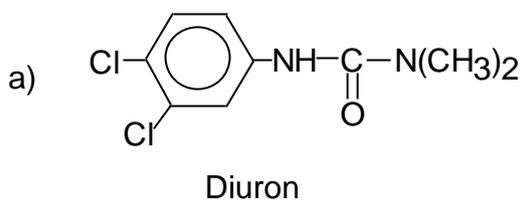


(B)

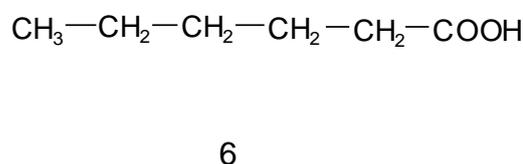
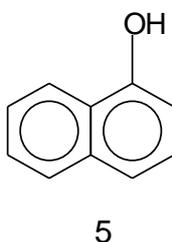
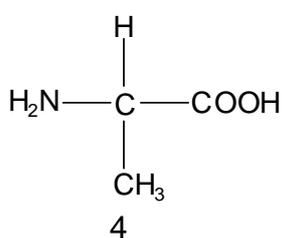
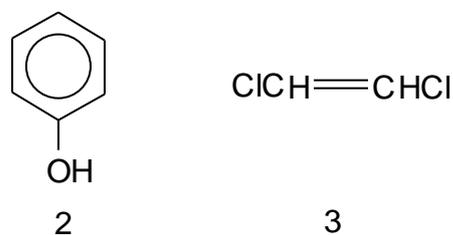
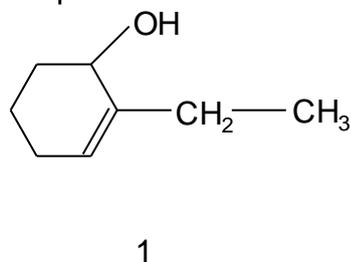
11) Se sabe que en el depósito se tiene un tambor de insecticida DDVP y un tambor de insecticida Dicrotofós. Luego de un tiempo, se alteran los rótulos y solamente se lee en uno de ellos "mezcla de isómeros". ¿Cómo podría determinar qué insecticida contiene este último tambor?



12) Si  $\alpha_d^{25^\circ}$  medido para el compuesto X en una solución adecuada tiene un valor de  $-45,5^\circ$  ¿Cuál de los siguientes plaguicidas será posiblemente X?

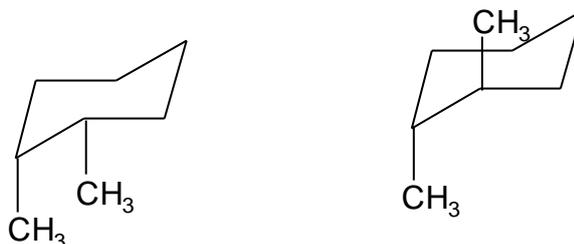


13) El polarímetro es un instrumento que permite medir la actividad óptica de los compuestos químicos. Dados los siguientes compuestos, ¿Cuáles tendrán  $[\alpha] \neq 0$ ?

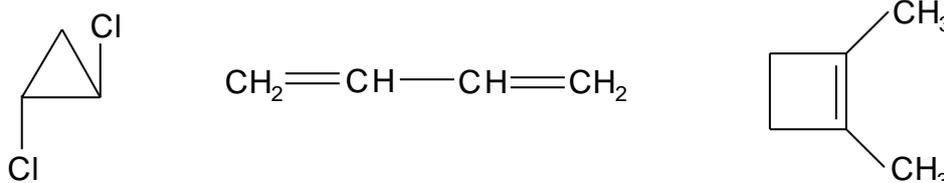


14) Explique si las siguientes consignas son verdaderas o falsas:

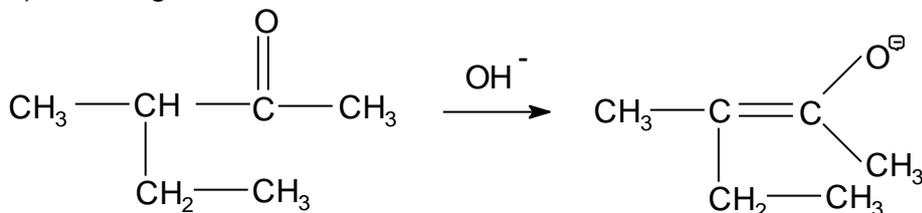
a) El trans 1,2-dimetil-ciclohexano es más estable que el cis 1,2-dimetil-ciclohexano.



b) Los siguientes compuestos presentan isomería geométrica.



c) En la siguiente reacción:



El reactante es ópticamente inactivo y el producto es ópticamente activo.

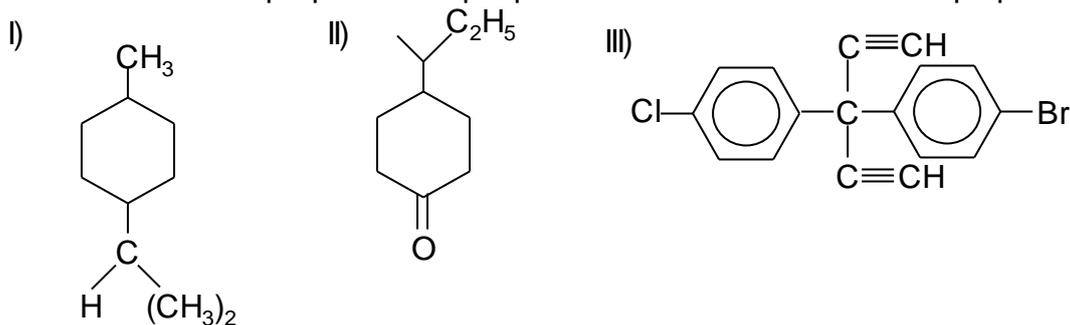
15) Una de las siguientes estructuras presenta un  $\alpha \neq 0$

a - ¿Cuál es la molécula a la que nos referimos?

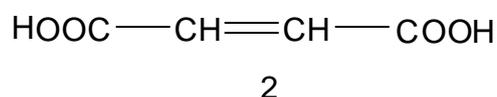
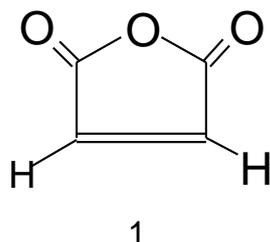
b - Dibuje el isómero correspondiente.

c - ¿Puede predecir el valor de  $\alpha$  de dicho isómero?

d - Son idénticas las propiedades que presentan dichos isómeros. Explique.

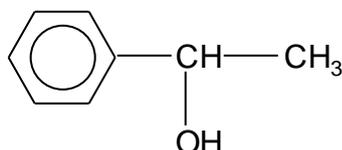


16) El siguiente compuesto (1):



se obtiene por la deshidratación (eliminación de una molécula de agua por calentamiento) del ácido 2-buteno-dioico (2). Explique cuál de los isómeros geométricos del diácido conducirá a tal compuesto y cuál no. J.S.R.

17) Cuando se examinó una muestra de 1-feniletanol adquirida a un proveedor de productos químicos, el plano de luz polarizada del polarímetro no giró. Explique esta aparente falta de actividad óptica.



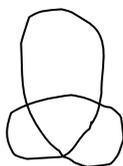
18) Dibuje todos los estereoisómeros posibles de los compuestos siguientes. Marque pares de enantiómeros y compuestos meso. ¿Cuáles serán ópticamente activos?

- |                                   |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| a - 1,2-dibromopropano            | e - 1,2,3,4-tetrabromobutano  |
| b - 3,4-dibromo-3,4-dimetilhexano | f - 2-bromo-3-clorobutano     |
| c - 2,4-dibromopentano            | g - 1-cloro-2-metilbutano     |
| d - 2,3,4-tribromohexano          | h - 1,3-dicloro-2-metilbutano |

19) Compare las formas dextrógira y levógira del alcohol *sec*-butírico,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ , con respecto a: punto de ebullición; punto de fusión; rotación específica; solubilidad en agua; densidad relativa.

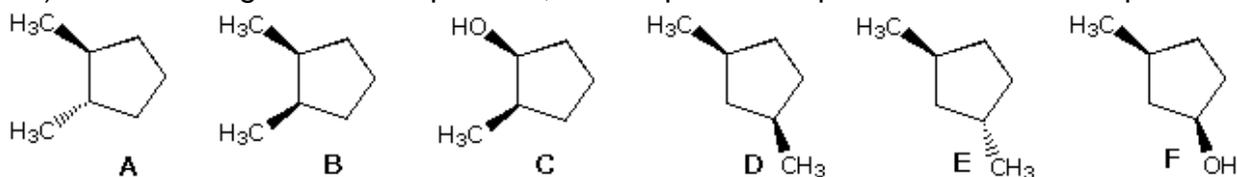
20) Dibuje los cuatro isómeros ópticos del 1-metil-2-etil-ciclobutano. Indique cuáles son enantiómeros. (R)

21) Cadenas de cincuenta o más átomos de carbono debieran poder existir en forma de nudos:



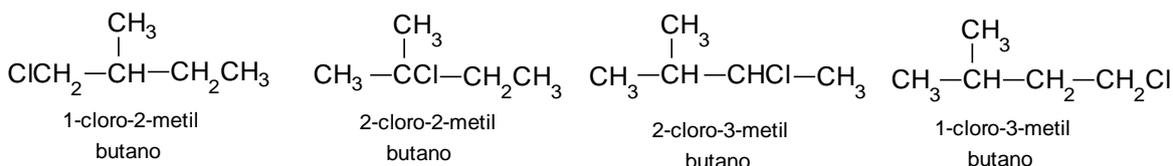
¿Esperaría Ud. que tal nudo fuese ópticamente activo?

22) Dados los siguientes compuestos, identifique cuáles presentan actividad óptica



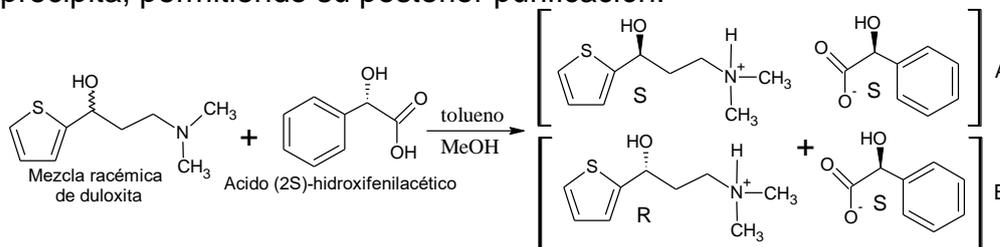
- a – todos presentan actividad óptica
- b – ninguno presenta actividad ya que todos presentan planos de simetría
- c – B y D son inactivos porque presentan planos de simetría internos
- d – sólo C y F son activos porque tienen centros quirales con distintos sustituyentes
- e – C, E, y F son activos porque presentan centros quirales con distintos sustituyentes

23) Los siguientes compuestos son los isómeros estructurales del monocloroisopentano

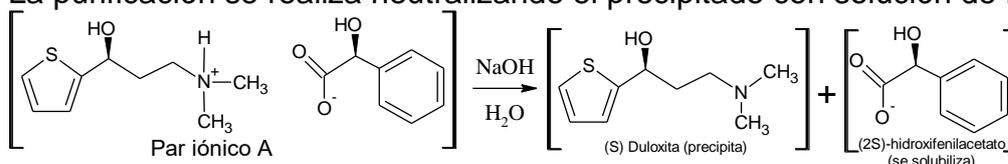


- a - Todos los isómeros estructurales presentan actividad óptica.
- b - Ninguno de los isómeros estructurales presenta actividad óptica.
- c - Sólo el 1-cloro-2-metilbutano es ópticamente activo.
- d - El 1-cloro-2-metilbutano y el 2-cloro-3-metilbutano son ópticamente activos.
- e - Sólo el 2-cloro-3-metilbutano dará una rotación específica medible.

24) La duloxita es un medicamento antidepresivo. Sólo el enantiómero S es farmacológicamente activo pero durante su síntesis se produce una mezcla racémica. Para obtener el medicamento, se hace reaccionar la mezcla con ácido (2S)-hidroxifenilacético, obteniéndose dos pares iónicos: A y B. A es insoluble en tolueno y precipita, permitiendo su posterior purificación.



La purificación se realiza neutralizando el precipitado con solución de NaOH:

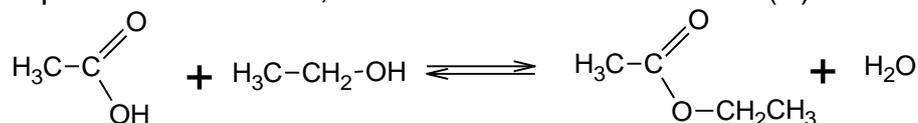


Explique:

- ¿Qué diferencia existe entre A y B para que el primero sea insoluble en tolueno y el segundo no?
- ¿Por qué, luego de tratar el precipitado de B con NaOH acuoso, queda duloxita como precipitado y sólo se disuelve el (2S)-hidroxifenilacetato?

**SEMINARIO 6: Termodinámica y Equilibrio químico**

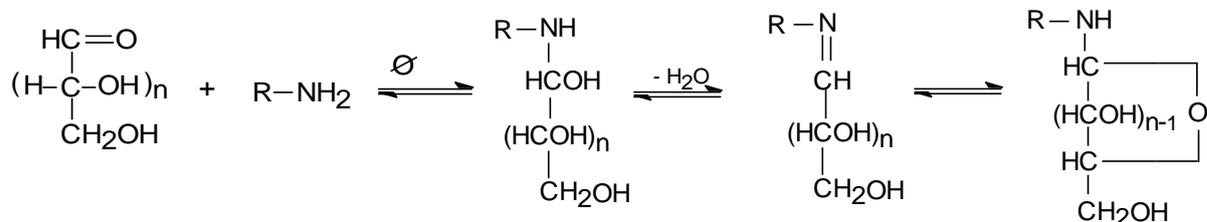
- 1) Cuando reaccionan 1 mol de etanol y 1 mol de ácido acético a 25 °C, al alcanzar el equilibrio se forman 0,667 moles de acetato de etilo. (R)



Calcule:

- El valor de la  $K_{eq}$ .
- ¿Qué efecto tendría en su valor el agregado de una pequeña cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
- ¿Qué sucedería si se incrementa la presión?
- ¿Cuál sería su resultado si se remueve el agua?
- ¿Qué efecto tendría la adición de  $\text{NaOH}$ ?

- 2) El pardeamiento de los alimentos ocurre por reacciones químicas durante su proceso de elaboración o de almacenamiento, con la consiguiente disminución del valor económico y nutricional, siendo la reacción principal la siguiente:

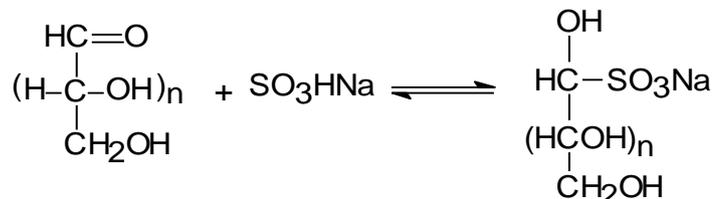


$$V_i = k_i[\text{Pa}]$$

$$V_d = k_d[\text{Az}][\text{P}]$$

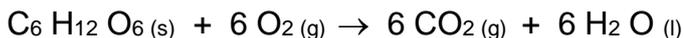
$$V_d/V_i = k_d[\text{Az}][\text{P}] / k_i[\text{Pa}]$$

Por otra parte sabemos que los sulfitos reaccionan con los azúcares según la siguiente reacción:



Discuta, en base a lo expuesto, el efecto que tendría sobre la reacción de pardeamiento la aplicación de los siguientes recursos: a) refrigerado; b) adición de sulfitos; c) disminución de la concentración de proteínas.

- 3) La combustión de la  $\alpha$ -D glucosa es un proceso biológico importante: (R)



A partir de las entalpías normales de formación que se proporcionan, calcúlese la entalpía de reacción.

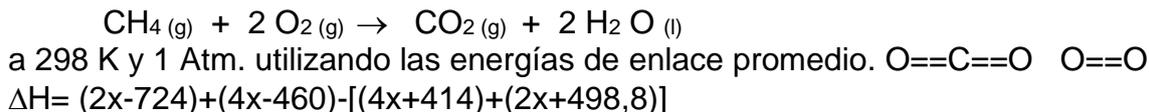
$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,84 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1274,45 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

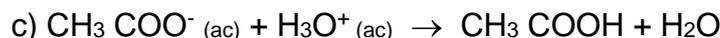
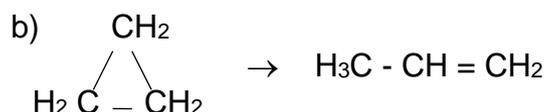
$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$$

- 4) Estímese la entalpía de combustión del metano:

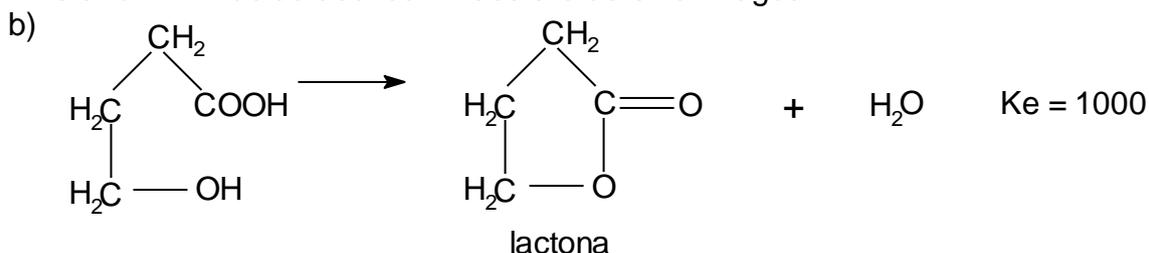
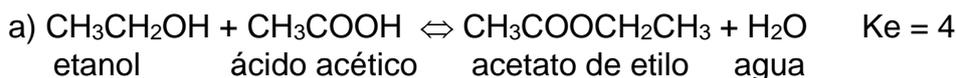


5) Indique si las siguientes ecuaciones tienen una  $\Delta S$  positiva o negativa:



6) Prediga el estado más estable del agua (vapor, líquido o hielo) en términos de a-entalpía; b-entropía y c-energía libre de Gibbs.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

7) A 25 °C las siguientes reacciones tienen los valores de  $K_e$  que se indican:

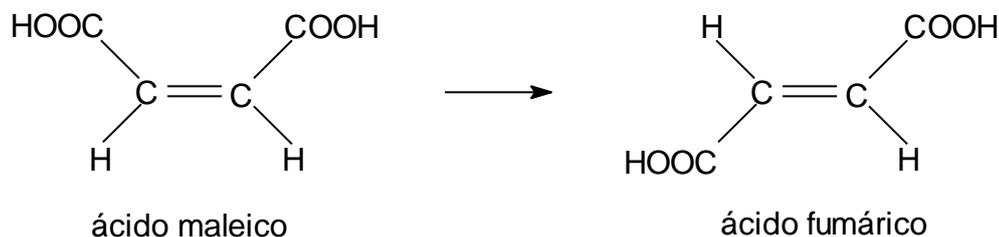


Dado que los cambios producidos en los enlaces en ambas reacciones son similares, los dos procesos tienen aproximadamente el mismo  $\Delta H$ . Utilice las funciones termodinámicas para explicar la gran diferencia que existe entre las constantes de equilibrio.

8) La reacción:  $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$ , no transcurre tal como está escrita, porque el equilibrio está desplazado a la izquierda. Explíquelo en términos de energía de disociación de enlace. (R)

9)Cuál de los dos isómeros, alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) o dimetil éter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), tienen menor entalpía?

10) Las entalpías normales de combustión de los ácidos maleico y fumárico (para formar bióxido de carbono y agua) son de:  $-1359,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$  y  $-1336,0 \text{ KJ.mol}^{-1}$  respectivamente. Calcúlese la entalpía del proceso siguiente: (R)

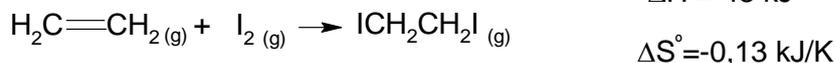


$$-1359,2 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \Delta H = 1336 - 1359,2 = -23,2 \quad \text{y} \quad -1336,0 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

11) El cis-1,2-dimetilciclopropano tiene mayor calor de combustión que el trans-1,2-dimetilciclopropano. Puede deducirse de la estabilidad relativa de estos compuestos.

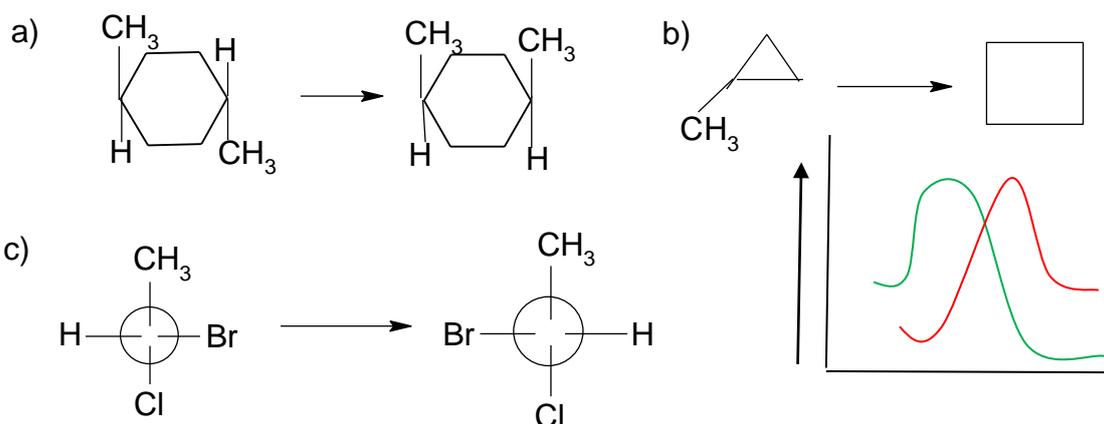
- El cis-1,2- dimetilciclopropano es más estable porque libera más energía durante la combustión.
- El trans-1,2-dimetilciclopropano es más estable porque libera menos energía durante la combustión.
- La consigna es incoherente porque no hay relación de calor de combustión con estabilidad molecular.
- La consigna es incoherente porque no hay relación de calor de combustión con isomería geométrica.
- La consigna es incoherente porque solamente admiten isomería geométrica los alquenos.

12) La yodación del etileno a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  se caracteriza por los valores termodinámicos mostrados



- El valor de  $\Delta G$  es positivo.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -9,26$
- La  $K_{eq}$  aumenta con el aumento de la temperatura.  $\Delta G = -48 - (373 \times -0,13) = 0,49$
- La  $K_{eq}$  disminuye con el aumento de la temperatura.
- El valor de  $\Delta S$  se hace positivo al aumentar la temperatura ya que se produce la rotación alrededor del enlace C-C en el producto.
- La energía libre de Gibbs define que la reacción inversa es la espontánea.

13) Dadas las siguientes isomerizaciones:



a – Todas las isomerizaciones son reacciones espontáneas y exotérmicas.

b – La única isomerización espontánea es la reacción b.

c – La isomerización a es endotérmica, la reacción b es exotérmica y la reacción c posee un  $\Delta H$  cercano a cero.

d – La isomerización c no es posible porque el reactivo y el producto no son formas estereoisoméricas diferentes.

e – La reacción b es endotérmica porque los ángulos de enlace del producto están más comprimidos.

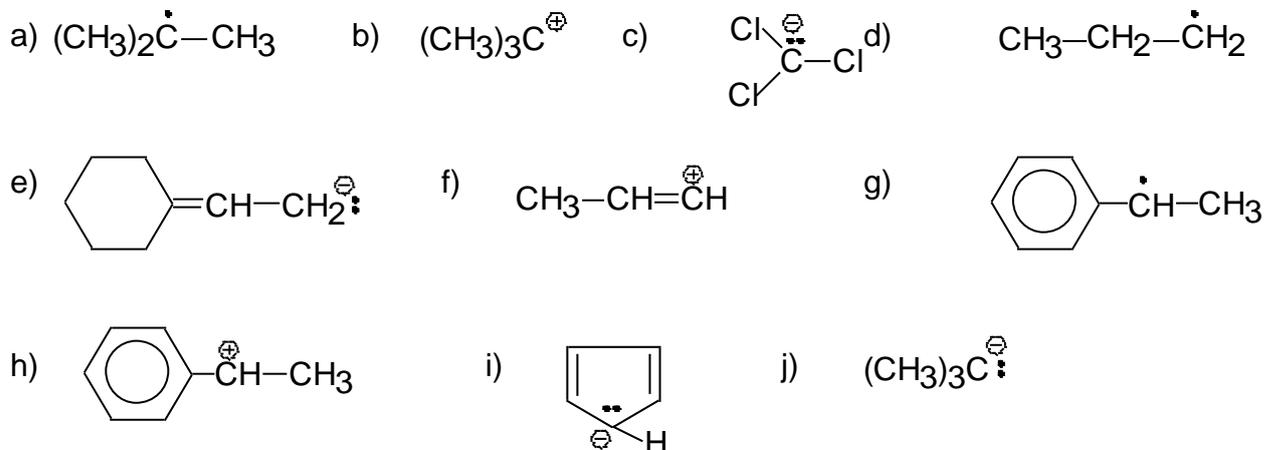
Tabla 1: Energías de enlace promedio a 298 K y 1 Atm.de presión.

Enlace	Energía de enlace*	Enlace	Energía de enlace*
H - H	436	C - S	255
H - N	393	C = S	477
H - O	460	N - N	393
H - S	368	N = N	418
H - P	326	N $\equiv$ N	941,4
H - F	562,2	N - O	176
H - Cl	430,9	N - P	209
H - Br	366,1	O - O	142
H - I	298,3	O = O	498,8
C - H	414	O - P	502
C - C	347	O = S	469
C = C	619	P - P	197
C $\equiv$ C	812	P = P	490
C - N	276	S - S	268
C = N	615	S = S	351
C $\equiv$ N	891	F - F	150,6
C - O	351	Cl - Cl	243
C = O	724	Br - Br	192,5
C - P	294	I - I	151
C - I	222		

\* en KJ.mol<sup>-1</sup>.

**SEMINARIO 6: Reactividad y cinética química**

1) Dadas las siguientes especies químicas:

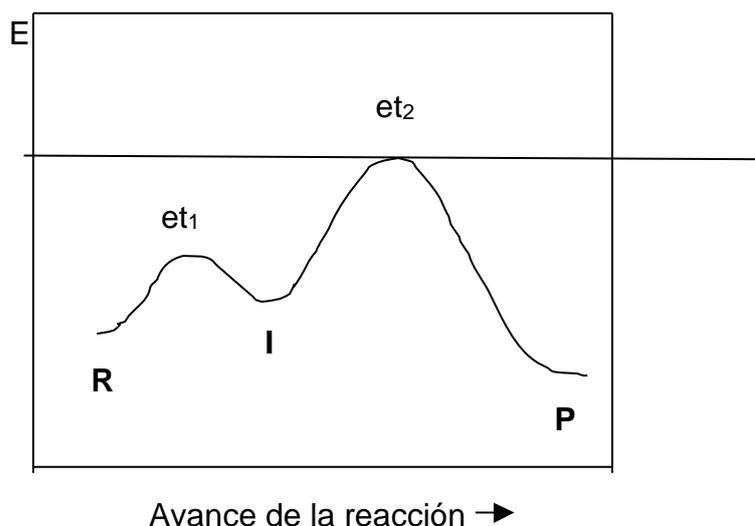


- Identifique cada especie como carbocatión, carbanión, radical libre ó átomo, según corresponda
- Discuta, para cada caso, si es posible la estabilización por resonancia

2) Escriba la fórmula para las especies que resultan de: a) ruptura homolítica y b) ruptura heterolítica, del enlace C-C en  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Clasifique dichas especies. (R)

3) Si la velocidad de una reacción química depende de la colisión entre las partículas X e Y. La ecuación para la reacción:  $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{Z}$  es:  $\text{Vel} = k \cdot [\text{X}] \cdot [\text{Y}]$ . Explicar qué ocurre cuando: a) se duplica la concentración de X. b) se duplica la concentración de Y. c) se duplica la concentración de Y y se disminuye a la mitad la concentración de X. (R)

4) Dado el siguiente diagrama para la siguiente reacción:  $\text{R} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{P}$

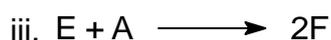
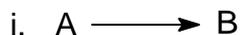


- ¿Cuál sería la distribución de especies esperable a baja temperatura?
- ¿Qué sucedería si se aumenta sustancialmente la temperatura del medio?

5) Dibuje un perfil de energía para una reacción en la cual la energía de activación es grande y la energía total de los productos es mayor que la energía de los reactantes. ¿De qué tipo de reacción se trata?

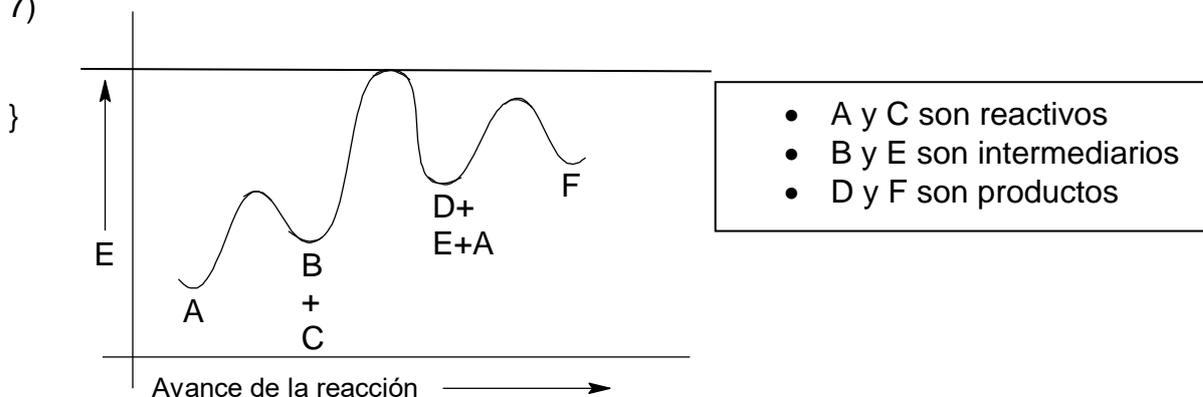
6) En el problema anterior, ¿qué ocurre con el diagrama si se adiciona un catalizador?

7) Considerando la siguiente secuencia de pasos: (R)



a. equilibrio.

7)

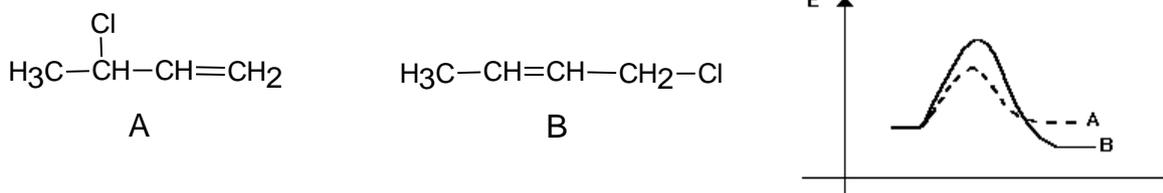


¿Cuál de las especies se puede describir como: sustancia reaccionante, intermediario o producto de la reacción? Ubique los pasos indicados en un diagrama de Energía vs. Avance de la reacción, suponiendo que se trata de una reacción endotérmica.

8) La velocidad de hidrólisis bacteriana del tejido muscular del pescado es el doble a 2,2 °C respecto de la correspondiente a -1,1 °C. Marque la opción correcta:

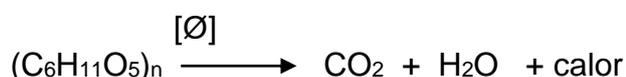
- a - La hidrólisis bacteriana del músculo de pescado es un proceso exotérmico.
- b - La hidrólisis bacteriana del músculo de pescado es un proceso endotérmico.
- c - La constante de velocidad de la hidrólisis aumenta en forma exponencial respecto de la temperatura.
- d - El almacenamiento refrigerado no influye sobre la conservación del pescado.
- e - Como se deduce de la influencia de la temperatura sobre la velocidad, el pescado se conserva mejor a temperaturas más altas.

9) Al igual que otros alquenos, los dienos conjugados sufren adición de reactivos electrofílicos y de radicales libres. La adición de bromuro de hidrógeno sobre  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  da como productos una mezcla del producto de adición 1,2 (A) y del producto de adición 1,4 (B). Observe el perfil de energía para dicha reacción y diga:



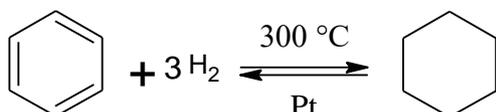
- ¿Qué se puede decir sobre las estabilidades relativas de A y B?
- ¿Qué producto se formará, preferentemente, a baja temperatura?

10) La reacción de combustión de un carbohidrato se representa por la ecuación siguiente: (R)



es una reacción exotérmica y continúa sin un suministro ulterior de energía. Por otra parte, las reacciones endotérmicas terminan si no existe un aporte constante de energía. Dé una explicación a estos hechos.

11) La adición de tres moles de  $\text{H}_2$  a benceno, se produce a temperatura ambiente en presencia de platino como catalizador. La reacción inversa transcurre a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Para la reacción de adición  $\Delta\text{H}$  y  $\Delta\text{S}$  son negativas. (R)



Explique en términos de funciones termodinámicas:

- ¿por qué  $\Delta\text{S}$  es negativa?
- ¿por qué la adición no tiene lugar a temperatura ambiente sin catalizador?
- ¿por qué se necesita una temperatura mucho mayor para la reacción inversa?

## SEMINARIO 7: Nomenclatura

Hay diferentes tipos de nomenclaturas tales como la sistemática, derivada, trivial o común. Por ejemplo, un compuesto simple como  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$  puede ser llamado propanona, dimetilcetona o acetona. Teniendo tres y algunas veces más nombres para el mismo compuesto este tema se torna confuso. Entonces, adoptaremos la nomenclatura sistemática de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). La lista siguiente es un resumen de las reglas generales para la nomenclatura sistemática:

1 - La cadena de carbono más larga determina la palabra raíz para nombrar los compuestos:

C1 = met	C4 = but	C7 = hepta	C10 = deca
C2 = et	C5 = penta	C8 = octa	C11 = undec

C3 = prop                      C6 = hexa                      C9 = noma                      C12 = dodeca

2 - Las raíces terminan con:

- a - ano: designa una estructura hidrocarbonada saturada.
- b - eno: designa una estructura con doble enlace o alqueno.
- c - ino: designa una estructura con triple enlace o alquino.
- d - il: designa un radical libre o grupo hidrocarbonado.

3 - Los compuestos cíclicos hidrocarbonados simples son designados con el prefijo ciclo seguido del nombre de raíz correcto.

4 - Los grupos funcionales en compuestos monofuncionales son designados por un sufijo secundario. Por ejemplo: ácido propanoico, etanal, propanonitrilo, metanol.

5 - En el caso de compuestos polifuncionales, los grupos funcionales se nombran según el siguiente orden (ver tabla).

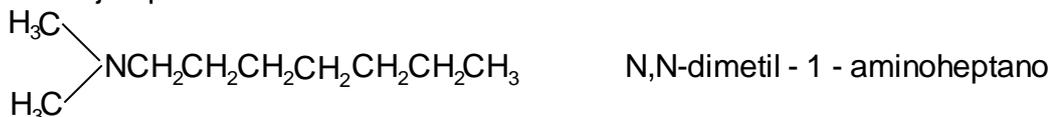
6 - Los siguientes grupos son nombrados usando el prefijo listado a continuación:

F = flúor	I = iodo	-OCH <sub>3</sub> = metoxi
Cl = cloro	NO <sub>2</sub> = nitro	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> = etoxi
Br = bromo	NO = nitroso	etc.

7 - Cuando un grupo funcional simple aparece dos o más veces en el mismo compuesto, la polifuncionalidad o la poliinsaturación es indicada por el prefijo numérico griego precediendo inmediatamente el prefijo del sustituyente.

8 - La posición del grupo sustituyente es asignada numerando los carbonos en el compuesto. La cadena es numerada de tal forma que el grupo funcional tenga el número menor.

9 - Cuando la posición de sustitución es sobre un átomo de nitrógeno en aminas o amidas, la posición es indicada por la letra N mayúscula precediendo el nombre del sustituyente. Ejemplo:



10 - Cuando los sustituyentes son grupo hidrocarbonados, estos son nombrados como sustituyentes del grupo principal y la posición indicada por números.

11 - Los hidrocarburos aromáticos son nombrados como derivados de, por ejemplo, benceno, naftaleno, etc.

112 - La posición de los sustituyentes en los grupos aromáticos es indicada por números excepto si sólo hay dos sustituyentes, donde las palabras orto (o), para (p) y meta (m) pueden ser usadas en lugar de 1,2-; 1,4- y 1,3-, respectivamente.

13 - Los grupos aromáticos pueden ser nombrados como sustituyentes. Por ejemplo: fenil, bencil, etc.

1) Dibuje la fórmula estructural para cada uno de los siguientes compuestos: (R)

- a - 1-heptino. g - 1,5-hexadieno-3-ino.  
 b - bromotriclorometano h - 1,3,5-trimetilbenceno  
 c - 2-etoxipropanonitrilo. i - 4(NN-dietil-1-amino)-1-nitrosobenceno  
 d - ác.6.amino-3-metilhexanoico. j - 4-amino-butanol.  
 e - trans-2-butenal. k - 1,10-decanodiol.  
 f - 3-metil-1-fenil-1-butanol. l - tetrafluoroetano.

2) Dé el nombre sistemático de los siguientes compuestos: (R)

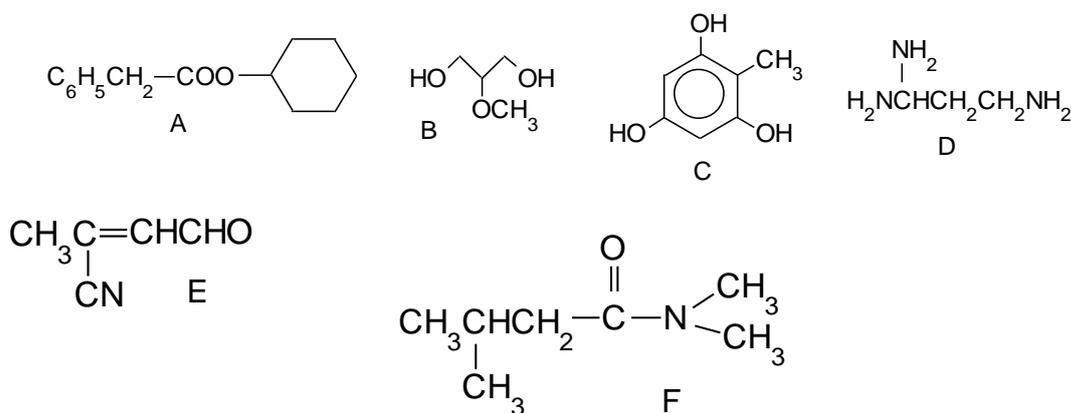
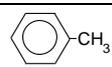
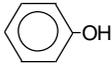
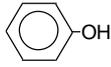
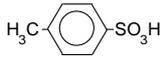


Tabla 1: Grupos Funcionales

NOMBRE DEL GRUPO FUNCIONAL	GRUPO FUNCIONAL	EJEMPLO	USO O PRESENCIA DEL EJEMPLO
<b>HIDROCARBUROS</b>			
Alcano	$\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C- \\   &   \end{array}$	$CH_3CH_2CH_3$	propano - gas rural
Alqueno	$\diagdown C = C \diagup$	$CH_2 = CH_2$	eteno - precursor del polietileno
Alquino	$-C \equiv C-$	$CH \equiv CH$	acetileno - gas para soldaduras
Aromático			tolueno - componente de las naftas
<b>ACIDOS CARBOXÍLICOS Y SUS DERIVADOS</b>			
Ac. carboxílico	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$	$H_3C-C(=O)-OH$	ác. acético - ácido del vinagre
Ester	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-O-C- \\   \end{array}$	$H_3C-C(=O)-OCH_2CH_3$	formiato de etilo - agente saborizante
Amida	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-N \end{array}$	$H_2N-C(=O)-NH_2$	urea - presente en la orina
<b>ALDEHÍDOS Y CETONAS</b>			
Aldehído	$\begin{array}{c} O \\    \\ -CH \end{array}$	$H-C(=O)-H$	formaldehído - conservador biológico
Cetona	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-C-C- \\   &   \end{array}$	$H_3C-C(=O)-CH_3$	acetona - removedor de barnices

<b>ALCOHOLES, FENOLES, ÉTERES Y ANÁLOGOS SULFURADOS</b>			
Alcohol	$\begin{array}{c}   \\ -C-OH \\   \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	etanol - alcohol de bebidas
Fenol			fenol - antiséptico
Eter	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-O-C- \\   \quad   \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	éter dietílico - anestésico general
Tiol	$\begin{array}{c}   \\ -C-SH \\   \end{array}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	propanotiol - en cebollas frescas
Sulfuro	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-S-C- \\   \quad   \end{array}$	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	sulfuro de alilo - sabor y olor de ajo.
(continuación de la página anterior)			
<b>NOMBRE DEL GRUPO FUNCIONAL</b>	<b>GRUPO FUNCIONAL</b>	<b>EJEMPLO</b>	<b>USO O PRESENCIA DEL EJEMPLO</b>
<b>COMPUESTOS ORGÁNICOS DE NITRÓGENO</b>			
Amina	$\begin{array}{c}   \\ -N- \\   \end{array}$	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	metilamina - olor a pescado
Nitrilo	-C≡N	CH <sub>2</sub> CHC≡N	acrilonitrilo - plásticos
Nitro	-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	nitrometano - combustible de autos de carrera
<b>COMPUESTOS ORGÁNICOS HALOGENADOS</b>			
Halogenuro	$\begin{array}{c}   \\ -C-X \\   \end{array}$	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	freón - refrigerante y propelente de aerosoles
<b>ACIDOS SULFÓNICOS Y SUS DERIVADOS</b>			
Ac. sulfónico	$\begin{array}{c}   \\ -C-SO_3H \\   \end{array}$		ác. p-toluensulfónico - detergentes

# Jerarquía de grupos funcionales



Grupo funcional	Nombre:	Nomenclatura:
-COOH	Grupo Carboxilo	ácido _____ oico
-COO <sup>-</sup>	Grupo Carboxilato	ácido _____ ato
-CONH <sub>2</sub>	Grupo Amida	_____ amida
-C≡N	Grupo Nitrilo	_____ nitrilo
-COH	Grupo Aldehído	_____ aldehído (al)
-CO-	Grupo Cetona	_____ ona
-OH	Grupo Alcohol	_____ hidroxí (ol)
-NH <sub>2</sub>	Grupo Amina	_____ amina
-O-	Grupo Éter	_____ eter (metoxi)
C≡C	Grupo Alquino	_____ ino
C=C	Grupo Alqueno	_____ eno
C-C	Grupo Alcano	_____ ano
-CH <sub>3</sub>	Grupo ___ Alquilo	_____ il(o)

**Nota:** los halógenos y el grupo nitro tienen igual jerarquía que los grupos alquilo. En caso de existir sólo éstos como sustituyentes, se numera según el orden alfabético.

# **TRABAJOS PRACTICOS DE LABORATORIO**

## TRABAJO PRACTICO Nº 1

**DESTILACIÓN**

La destilación es un método de purificación o separación de líquidos, basado en la diferencia de sus temperaturas de ebullición respectivas.

Cuando un líquido se introduce en un recipiente cerrado y vacío, se evapora hasta que dicho vapor alcanza una determinada presión que depende únicamente de la temperatura. Esta presión ejercida por el vapor en equilibrio con el líquido se denomina tensión de vapor del líquido a esa temperatura. Cuando la temperatura aumenta, la tensión de vapor también lo hace regularmente.

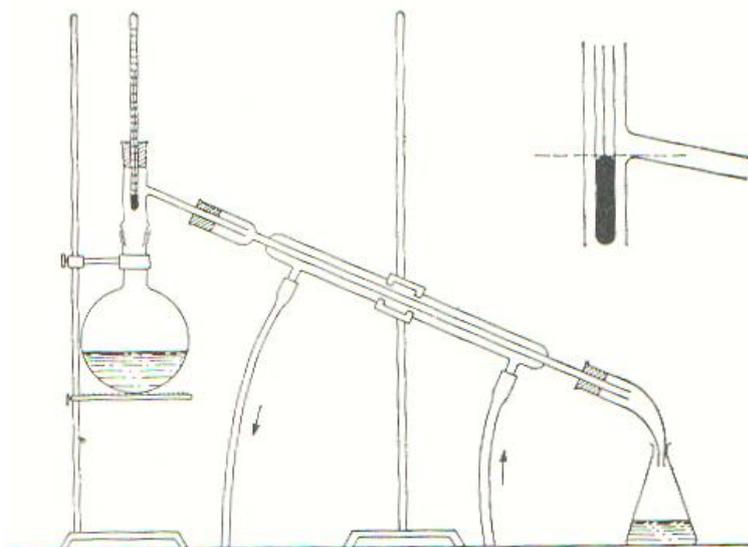
Se denomina punto de ebullición normal, a la temperatura, en la que la tensión de vapor de un líquido alcanza el valor de 1 atm. Y comienza a hervir. Generalmente el punto de ebullición es característico para cada sustancia y se relaciona con la masa molecular y la intensidad de sus fuerzas atractivas.

**Destilación Sencilla**

Es un método de separación generalmente utilizada para aislar un líquido de sus impurezas no volátiles, o para separar una solución de dos líquidos que presentan una diferencia mínima de 80°C en sus temperaturas de ebullición.

Parte Experimental

El dispositivo utilizado para tal fin es el siguiente:



En este caso una solución de sulfato de cobre en agua se destilaría desde una matraz de destilación hacia un matraz colector, a través de un refrigerante. El destilado escurre en el matraz colector y los compuestos no volátiles quedan en el matraz de destilación como residuo.

Durante la destilación, el extremo superior del bulbo termométrico debe quedar justamente a la altura de la horizontal que pasa por la tubuladura lateral del matraz.

La destilación debe realizarse en forma lenta y continua de manera tal que se mantenga constantemente una gota de condensado en el bulbo del termómetro. Para

evitar el sobrecalentamiento del líquido y que hierva a saltos se incorporan dos o tres trocitos de plato poroso antes de iniciar el calentamiento.

### Destilación Fraccionada

Se aplica para la separación de mezclas homogéneas de dos líquidos que presentan puntos de ebullición próximos. La destilación fraccionada es una técnica compuesta por repetidas destilaciones sencillas que se realizan en forma continua.

Para una solución de líquidos que se comportan idealmente (las moléculas de los distintos componentes no interactúan entre sí), Raoult, estableció una Ley que lleva su nombre en la que, para el componente A:

$$P_a = P_a^* \cdot X_a$$

**P<sub>a</sub>**: Presión parcial de A.

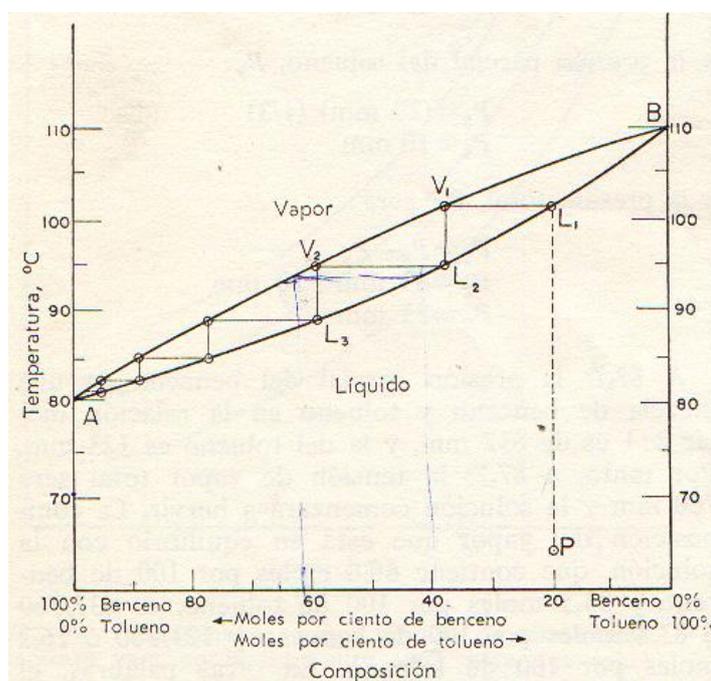
**P<sub>a</sub>\***: Tensión de vapor de A puro a la temperatura de la solución.

**X<sub>a</sub>**: Fracción molar de A en la solución.

Igualmente la Ley de Raoult se cumple para el otro componente de la solución. La presión total de la solución, P<sub>T</sub>, será igual a la suma de las presiones parciales de los componentes del sistema:

$$P_T = P_a + P_b$$

El proceso de destilación de una solución de dos líquidos se representa en un diagrama Temperatura vs. Composición.



En dicho gráfico, las líneas horizontales representan temperaturas constantes. La línea superior representa la composición del vapor y la inferior a la composición del líquido. A partir de la ley de Raoult, se puede deducir que:

\* Las temperaturas de ebullición de todas las soluciones de A y B estarán comprendidas entre las temperaturas de A y B puros.

\* El vapor que está en equilibrio con un cierto líquido, será más rico en el componente de menor punto de ebullición.

Muchos sistemas no son ideales y en consecuencia la Ley de Raoult no se cumple. Entre estos sistemas distinguimos dos tipos:

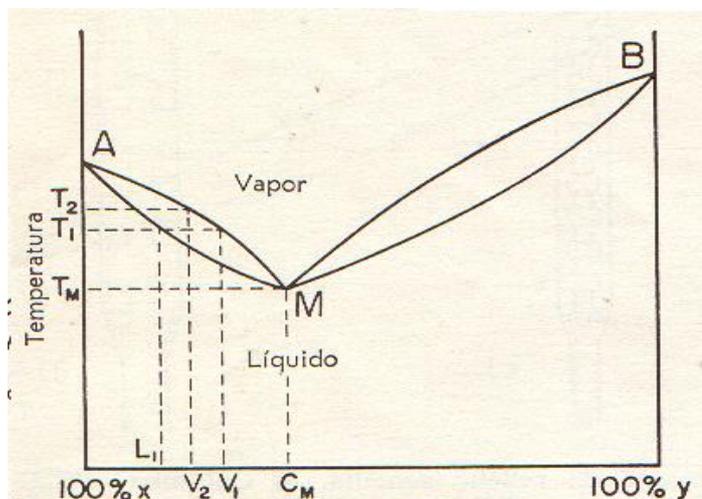


Diagrama de punto de ebullición mínimo

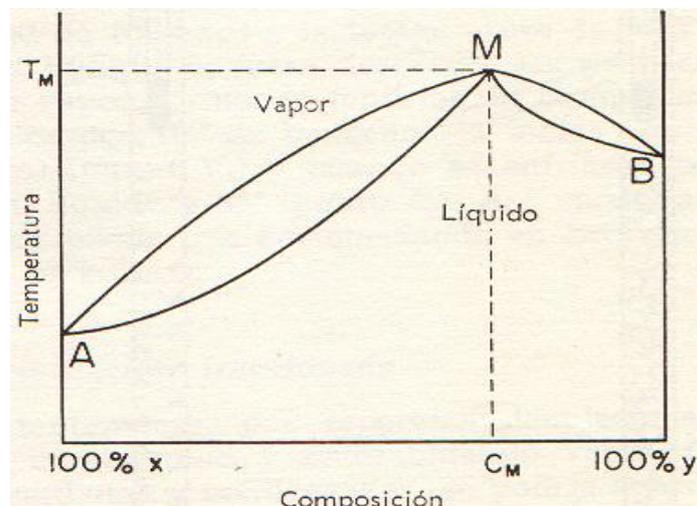
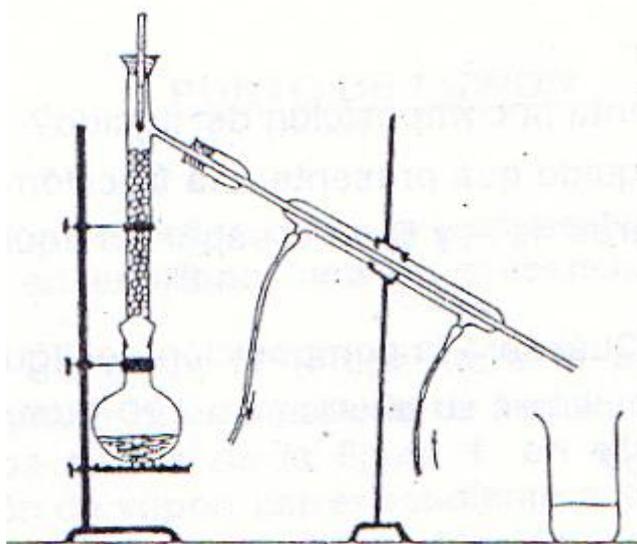


Diagrama de punto de ebullición máximo

Las mezclas de punto de ebullición máximos o mínimos, destilan completamente a temperatura constante, puesto que en el punto de ebullición, el vapor tiene la misma composición que el líquido. Dichas mezclas reciben el nombre de azeotrópicas y presentan la particularidad de comportarse como un compuesto puro.

Parte Experimental

La columna de destilación fraccionada proporciona una gran superficie para el intercambio de calor, en las condiciones de equilibrio entre el vapor ascendente y el condensado descendente. Eso es lo que posibilita una serie completa de evaporaciones y condensaciones parciales a lo largo de la columna. El dispositivo utilizado para tal fin es el siguiente:



Cuando el condensado en algún punto de la columna toma calor del vapor, parte se evapora de nuevo y el vapor formado es más rico en el componente más volátil que el

condensado; parte del mismo se condensa, siendo este condensado más rico que el vapor con el que está en equilibrio, en el componente de punto de ebullición más elevado. De esta forma, el vapor que llega y es eliminado en la columna es componente de punto de ebullición bajo, puro; el residuo del matraz es componente de punto de ebullición elevado.

En este caso se realizará la destilación fraccionada de una mezcla de ácido acético y agua en una proporción de 50:50.

### **Destilación por Arrastre de Vapor**

Dicha técnica se aplica para la separación de sustancias insolubles en agua y ligeramente volátiles, de otros productos no volátiles mezclados con ellas. La destilación por arrastre de vapor es muy utilizada para la separación de una cantidad relativamente pequeña de una sustancia que se encuentra mezclada con gran cantidad de sólidos o productos alquitranosos.

#### Parte Experimental

El dispositivo para tal experiencia consta de un recipiente que contiene agua que la ser calentada genera el vapor que luego es el encargado de extraer de la muestra la sustancia requerida.

En el matraz colector se obtienen dos fases líquidas, una de agua y la otra es la sustancia extraída.

En este caso se realizará la extracción del aceite esencial a partir de semillas de anís.

### **Cuestionario**

1- Un proceso industrial produjo una mezcla de un compuesto A y un compuesto B, investigándose la presión de vapor de la mezcla con el fin de diseñar una planta de separación. A 1 atm. Se obtuvieron los siguientes datos de temperatura y composición:

T (°C)	112	115	118	122	127	130
Xa	0,29	0,52	0,67	0,81	0,93	0,97
Yb	0,95	0,89	0,82	0,70	0,48	0,30

X es la fracción molar en el líquido; Y es la fracción molar en el vapor. Ambos en equilibrio. Las temperaturas de ebullición son 110°C para B y 132°C para A. Dibujar el diagrama temperatura-composición.

2- En el diagrama del ítem anterior:

- 1) ¿Cuál de las dos curvas representa la composición del líquido?
- 2) ¿A qué temperatura hierve una solución que presente una fracción molar de A de 0,85?
- 3) ¿Cuáles son las fracciones molares de A y B en el vapor en equilibrio con el líquido que contiene la fracción molar de B de 0,40?
- 4) Si el vapor de c) se condensa. ¿Cuál será la composición del líquido?
- 5) ¿Un líquido de qué composición iniciará su ebullición a 120°C? ¿Qué composición presentará el vapor en equilibrio con dicho líquido?

3- Dos líquidos volátiles miscibles se mezclan a 40°C. A dicha temperatura, la presión de vapor de A puro es 100 torr. Y la de B puro es de 240 mmHg. ¿Cuál es la fracción molar de A en el vapor en equilibrio con una solución "ideal" de 2,5 moles de A y 8 moles de B?

**TRABAJO PRACTICO Nº 2**

***PUNTO DE FUSION***

El punto de fusión se define como la temperatura en la que la fase sólida y líquida pueden existir en equilibrio, una en presencia de la otra, a una presión dada.

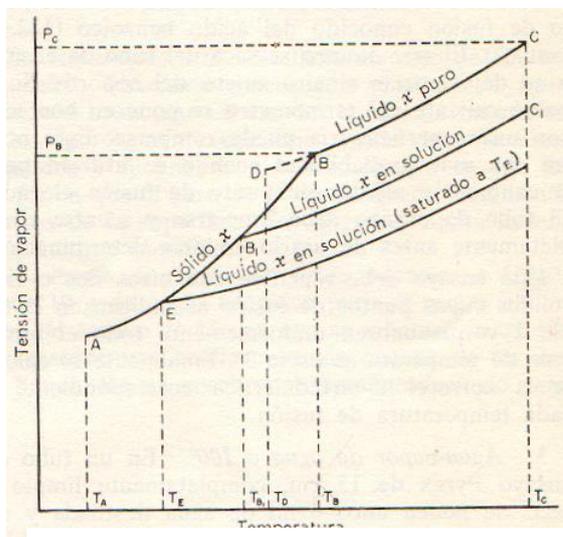


Fig. 1: Diagrama general tensión de vapor-temperatura.

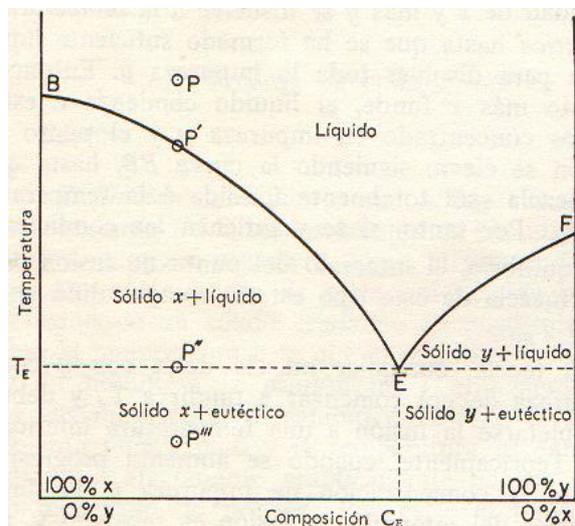


Fig. 2: Diagrama general temperatura-composición

Para una sustancia pura, el cambio de estado es muy rápido y la temperatura es característica, no afectándose prácticamente por un cambio moderado de presión. Por eso el punto de fusión es una constante muy utilizada en la identificación de sólidos. Además, debido a que el punto de fusión se altera sensiblemente por la presencia de impurezas, esta constante constituye un valioso criterio de pureza.

La presencia de una impureza Y disuelta en un líquido X rebajará la tensión de vapor del mismo, por lo tanto, la temperatura de fusión del compuesto impuro, será más baja que la del compuesto puro. (figura 1).

Si se añaden mayores cantidades de Y, progresivamente se rebaja su punto de fusión de la solución hasta la saturación del disolvente X. La temperatura a la que ocurre esto es la temperatura llamada autéctica; en la cual la solución saturada de Y en el líquido X está en equilibrio con X sólido (figura 2). Una mezcla de X e Y que tenga la composición eutéctica funde constantemente a la temperatura eutéctica, como si se tratase de una sustancia pura; esto puede observarse en el diagrama composición-temperatura.

Un sólido casi puro funde en un intervalo muy pequeño de temperaturas y con un límite superior muy próximo al verdadero punto de fusión. Un sólido impuro presenta generalmente un intervalo de fusión bastante amplio y una temperatura límite superior considerablemente inferior a la del punto de fusión verdadero.

Debido a los errores experimentales, incluso las sustancias puras pueden fundir en un pequeño intervalo. Como regla general, se considerará que una muestra pura ha fundido bien cuando el intervalo observado sea de  $0,5^{\circ} - 1^{\circ}$ .

En la identificación de un compuesto desconocido es muy útil recurrir a la determinación de puntos de fusión mixtos. Si se sospecha que una sustancia desconocida X es un compuesto conocido Y, se determina el punto de fusión de una mezcla de X con una pequeña cantidad de Y. Si X e Y son idénticos, la mezcla fundirá instantáneamente a la misma temperatura que la sustancia pura X. Si X e Y son diferentes, la muestra fundirá en un amplio intervalo y por debajo del punto de fusión de X.

## **Parte Experimental**

### Determinación del Punto de Fusión

Se coloca en un capilar de paredes finas ácido benzoico impuro, finamente dividido. Sólo se deberá llenar el capilar con el sólido hasta la altura de la longitud del bulbo termométrico. El tubito se adhiere al termómetro sujetándolo con un anillo de goma.

Se precalienta el baño de glicerina en un tubo de Thiele o en un vaso de precipitados de 100 ml, hasta 10°C por debajo del punto de fusión de la muestra. Se introduce el capilar y el termómetro dentro del baño y se calienta lentamente. Se observa y se anota el intervalo de fusión, desde el momento en que la muestra reblandece y se separa de las paredes del capilar hasta que se ha transformado en un líquido transparente.

Se repite la determinación para una muestra de ácido benzoico purificado.

### Punto de Fusión Mixto

Se determina primeramente el punto de fusión de la sustancia desconocida según la técnica anterior. Luego se determinan tres puntos de fusión mixtos con ácido benzoico, ácido salicílico y acetanilida. Para ello se mezclan la sustancia problema con 1/5 de cada muestra conocida en un mortero.

Se determinan y anotan los intervalos de fusión en cada caso. Con estos datos se identifica el compuesto desconocido.

## **Cuestionario**

- 1) ¿Qué efecto ejercerá cada una de las siguientes circunstancias sobre el punto de fusión observado X y el intervalo de fusión de una muestra?
  - a. Uso de un tubo de puntos de fusión de paredes gruesas.
  - b. Uso de un tubo de 3mm – 5 mm.
  - c. Una calefacción rápida.
  - d. Empleo de mucha cantidad de muestra.
  - e. Existencia de un agujero en el fondo del tubo capilar que permita la entrada del líquido del baño.
  - f. Una circulación deficiente del líquido del baño.
  
- 2) Un alumno sospecha que una sustancia desconocida experimenta un cambio químico a la temperatura de su punto de fusión. Indíquese un método sencillo para comprobar su hipótesis.

## **SUBLIMACIÓN**

Hay sólidos, tales como el dióxido de carbono sólido, cuya tensión de vapor alcanza el valor de 760 mmHg antes de llegar a su punto de fusión, es decir por debajo de la

temperatura en la que la tensión de vapor de la sustancia sólida es igual a la de su modificación líquida (figura 1).

Cuando un sólido de este tipo se calienta a la presión atmosférica, tan pronto como se alcanza la tensión de vapor de 760mmHg, el sólido pasa directamente desde el estado sólido a la fase de vapor a temperatura constante. Si los vapores se enfrían, estos pasarán de nuevo directamente a la fase sólida. Este proceso, consistente en el paso directo de un sólido a vapor y su conversión inmediata de nuevo a sólido, recibe el nombre de sublimación.

Observando el diagrama tensión de vapor-temperatura se puede deducir que muchos sólidos que funden a la presión atmosférica se podrán sublimar a vacío. Teóricamente, para sublimar cualquier sólido, sólo se necesita disminuir la presión exterior hasta alcanzar un valor inferior a la tensión de vapor en el punto de fusión.

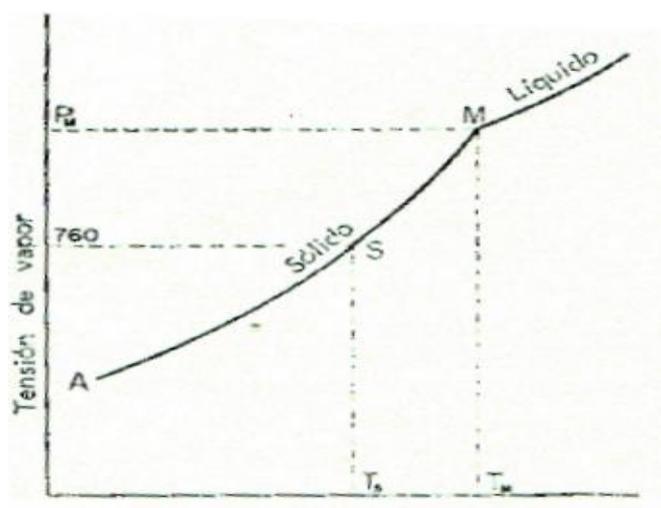


Fig.1: Diagrama tensión-temperatura para un sólido que sublima rápidamente.

Para la purificación de sólidos por sublimación, tanto a la presión de 1 atm., como a presión reducida, existen varios tipos de aparatos. Uno de los más simples consiste en una cápsula Petri cubierta con un vidrio de reloj enfriado con hielo.

## **Parte Experimental**

### Purificación de Iodo por Sublimación

Colocar una pequeña cantidad de iodo impuro (aproximadamente 2 g), dentro de un vaso de precipitados de 100 ml.

Poner un vidrio reloj sobre el vaso con algunos trozos de hielo machacado y calentar el fondo del beacker, manteniendo una temperatura inferior al punto de fusión de la muestra.

Una vez que en el fondo del vidrio de reloj se ha depositado una cantidad apreciable de iodo sólido, quitar con cuidado el agua y el hielo del vidrio de reloj y raspar con una espátula el iodo sobre un pequeño trozo de papel de filtro. El papel se enrolla, apretando bien la sustancia, que se dejará secar 24 hs., obteniéndose así el iodo sólido purificado.

## Cuestionario

- 2) Un compuesto orgánico tiene un punto de fusión de 156°C; su tensión de vapor a esta temperatura es de 231 mmHg. ¿Cómo podría sublimarse?
- 3) ¿Qué característica debe tener la impureza para que una purificación por sublimación sea efectiva?

**TRABAJO PRACTICO N°3**

***VISCOSIDAD***

La medición en el laboratorio de datos de viscosidad, como un ejemplo del comportamiento macroscópico de las sustancias, puede analizarse realizando interpretaciones basadas en su estructura molecular, interacciones y fuerzas intermoleculares.

En esta experiencia se utilizará un viscosímetro de Ostwald con el cual se realizarán medidas de viscosidad en distintos aceites.

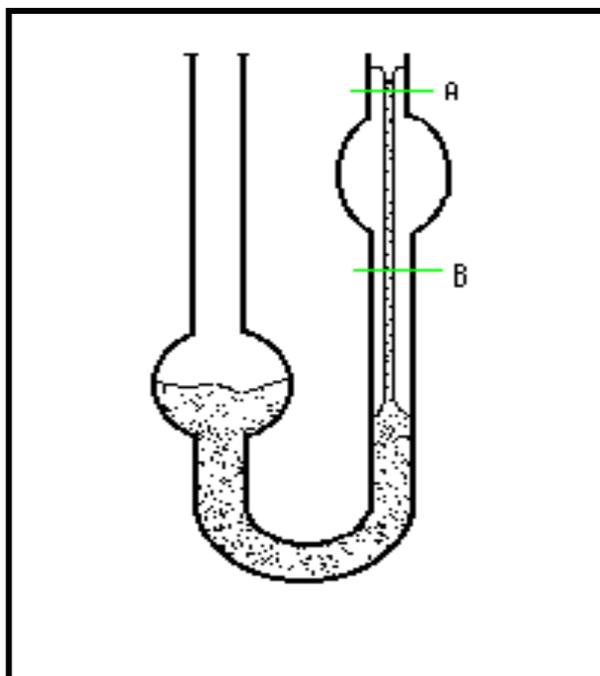
La viscosidad de un fluido, esto es, un gas, un líquido puro o una solución, es un índice de su resistencia a fluir. En nuestro caso el aceite fluye a través de un tubo capilar de radio R y longitud L a presión constante P. La velocidad del líquido es cero en las paredes y aumenta hacia el centro del tubo, alcanzando un máximo en el centro.

La velocidad de flujo total del líquido a través del capilar puede plantearse en función de la viscosidad como sigue: El volúmen del líquido que fluye a través de un elemento de sección transversal  $2\pi r dr$  por segundo es  $V = (2\pi r dr)v$ , y el volumen total de líquido que fluye por segundo, Q, está dado por la ley de Poiseuille:

$$Q = \frac{V}{t} = \int_0^R v(2\pi r dr) = \frac{2\pi P}{4\eta L} \int_0^R (R^2 - r^2)r dr = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} \quad (\text{ec.1})$$

donde V es el volumen total y t el tiempo de flujo.

El viscosímetro de Ostwald es un aparato relativamente simple para medir la viscosidad.



**Figura 1: Viscosímetro de Ostwald.**

En el experimento se registra el tiempo de flujo de un volúmen dado V a través de un tubo capilar vertical bajo la influencia de la gravedad (volúmen comprendido entre las marcas a y b, ver figura 1).

La magnitud P realmente es la diferencia de presión entre los dos extremos del tubo en U y se considera que es directamente proporcional a la densidad del líquido.

Reordenando la ecuación 1 se tiene

$$\eta = \frac{\pi PR^4 t}{8VL}$$

Debido a la dificultad de medir con precisión el radio R del capilar, en la práctica se determinó la viscosidad en relación con la del agua que se toma como referencia. La relación entre las viscosidades de la muestra y el agua está dada por

$$\frac{\eta_{muestra}}{\eta_{H_2O}} = \frac{(\delta.t)_{muestra}}{(\delta.t)_{H_2O}}$$

donde V, L y R son constantes para el viscosímetro en uso y la presión que actúa sobre el líquido es directamente proporcional a su densidad, esto es P=cte.

El valor de la pendiente de la recta que resulta de graficar peso vs. volumen de las diferentes muestras nos da el valor de la densidad  $\rho$  de cada aceite.

La siguiente tabla de datos contiene las composiciones aproximadas de I distintos aceites, como así también su fórmula química.

Composición aproximada de los aceites:

Aceite	Ac. Saturados	Ac. Oleico	Ac. Linoleico	Ac. Linolénico
Oliva	9,3	84,4	4,6	-----
Girasol	8,7	25,1	66,2	-----
Soja	14,0	22,9	55,2	-----
Canola	7,1	56,1	20,3	-----
Maíz	12,7	24,2	58,7	-----

Ác. Palmítico (saturado)  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{14} \text{CH}_3$

Ác. Oleico  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

Ác. Linoleico  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH}:\text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Ác. Linolénico  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CHCH}_2 \text{CH}:\text{CH} \text{CH}_2\text{CH}:\text{CH} \text{CH}_2\text{CH}_3$

### Resultados

Graficando los valores de viscosidad obtenidos en función de los porcentajes de ácido linoleico y de ácido oleico se puede observar que la viscosidad es directamente proporcional al contenido de ácido oleico y es inversamente proporcional al contenido de ácido linoleico.

De la comparación de los resultados que se pueden obtener a dos temperaturas de trabajo, se puede observar que la viscosidad disminuye con el aumento de temperatura.

## Parte Experimental

La viscosidad que se determinará es relativa, en base a los tiempos de escurrimiento de las distintas muestras en comparación con el tiempo de escurrimiento de glicerina; por tanto primeramente debe ensayarse ésta sustancia.

Primeramente deben marcarse los enrares necesarios (A,B,C) en el viscosímetro.

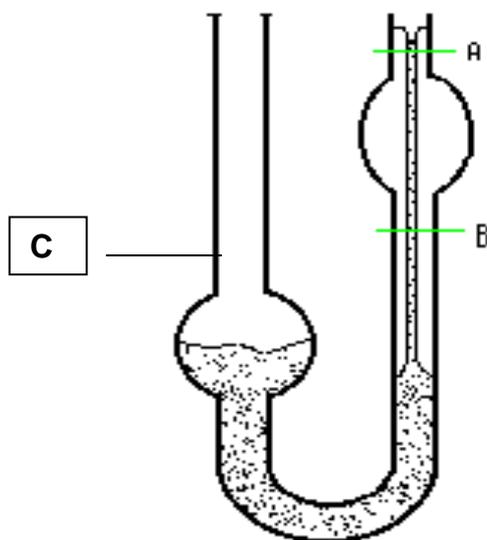
Llenar con glicerina por el extremo del bulbo mayor hasta el enraze C (esto asegura de que se está utilizando la misma cantidad de cada muestra pudiendo hacerse comparativa la presión hidrostática que ejerce cada una) y luego aspirar por el extremo del bulbo menor hasta sobrepasar el enraze A, tomar el tiempo en que la superficie del líquido pase del enraze A al B.

Luego de la determinación con glicerina, para ensayar los distintos aceites, el viscosímetro debe estar seco, para ello puede lavarse con acetona (o solvente MEK), para desalojar a la glicerina.

**Densidad de glicerina a 25°C: 1,26g/ml viscosidad de glicerina a 25°C: 1490CP**

Se ensaya cada muestra, teniendo la precaución de lavar el aparato con la muestra a determinar, para desplazar la muestra anterior.

Posteriormente calcular la viscosidad relativa de cada aceite y realizar dos gráficos de viscosidad en función del porcentaje de ácido oleico y de viscosidad en función de ácido linoleico para comprobar las conclusiones de la parte teórica.



## TRABAJO PRACTICO Nº 4

### **EXTRACCION LIQUIDO - LIQUIDO**

La extracción líquido - líquido es la separación de un componente de una mezcla por medio de un disolvente.

Cuando se agita una solución acuosa de una sustancia con un disolvente orgánico en el que la sustancia es al menos algo soluble, el compuesto se disuelve parcialmente en cada disolvente. La relación de concentraciones en ambos ( $C_o$  y  $C_a$ ) proporcionales a las solubilidades relativas  $S_o$  y  $S_a$  cuando se alcanza el estado de equilibrio a una temperatura determinada, se llama **coeficiente de distribución o de reparto  $K_D$** .

$$K_D = C_o / C_a = S_o / S_a$$

## **Parte Experimental**

### Extracción de violeta cristal

**Extracción simple:** Se disuelve un cristal del compuesto en 30 ml de agua.

La mitad de esta solución se pone en un embudo de decantación de 125 ml y se le agrega 15 ml de cloroformo. Se tapa el embudo, se invierte y se agita.

Colocar el embudo en un soporte, destapar y esperar hasta que ambas capas se separen.

Recoger la fracción clorofórmica en un tubo de ensayo y la acuosa en un segundo tubo. Observar.

**Extracción múltiple:** La segunda mitad de la solución de violeta cristal se extrae con tres porciones de cloroformo de 5 ml cada una.

Reunir los tres extractos en un tubo de ensayo y recoger la solución acuosa remanente en un cuarto tubo. Observar.

## **Cuestionario**

1) El cloroformo es un disolvente muy adecuado para extraer cafeína de soluciones acuosas. El coeficiente de reparto para esta sustancia es de 10 a 25°C. ¿Qué volúmenes relativos de agua y de cloroformo deberán emplearse para extraer el 90% de cafeína en una sola extracción?

2) Al extraer una solución que contiene 4,0 g de ácido butírico en 100 ml de agua con 50 ml de benceno a 15°C, pasan a la fase bencénica 2,4 g de ácido. ¿Cuál es el coeficiente de reparto del ácido butírico en benceno-agua?

3) El coeficiente de distribución de la aspirina (ácido acetilsalisílico) entre los disolventes éter y agua y a la temperatura ambiente, es de 3,5. ¿Qué peso de la aspirina podrá extraerse en una sola operación por tratamiento de una solución de 5 g de aspirina en 100 ml de éter con 60 ml de agua? Calcular el peso de compuesto que sería eliminado al extraer con tres porciones sucesivas de agua de 20 ml cada una.

## **CRISTALIZACION**

La cristalización es un método de purificación de sólidos. Se basa en el hecho de que la mayoría de los sólidos son más solubles en un disolvente en caliente que en frío (generalmente a ebullición). La solución caliente se filtra para separar todas las impurezas insolubles y luego se la deja enfriar para que se produzca la cristalización.

En el caso ideal la sustancia deseada debe separarse en forma cristalina y todas las impurezas solubles deben quedar disueltas en las aguas madres.

Los cristales se separan por filtración.

Características del disolvente:

- \* Coeficiente de temperatura elevado para la sustancia a purificar.
- \* Coeficiente de temperatura bajo para las impurezas.
- \* Debe suministrar, al enfriarse rápidamente, cristales bien formados del compuesto que se purifica.
- \* No debe reaccionar con el soluto.
- \* Debe ser de utilización no peligrosa.
- \* Debe ser de bajo costo.

Pasos a seguir:

- 1) Preparación de la solución.
- 2) Decoloración.
- 3) Filtración de la solución en caliente.
- 4) Enfriamiento.
- 5) Separación de los cristales.
- 6) Lavado de los cristales.
- 7) Secado de los cristales.

**Parte Experimental**

Recristalización de Acetanilida

En un erlenmeyer de 50 ml colocar 1 g de acetanilida bruta y disolver en la mínima cantidad de agua a ebullición.

En ebullición añadir 3 ml más de agua y la solución caliente filtrar a un erlenmeyer de 50 ml a través de un embudo, calentado previamente.

Dejar cristalizar en baño de agua fría durante 20 minutos aproximadamente.

Una vez enfriada, filtrar los cristales con succión y lavar con dos porciones de 3 ml de agua cada una.

Presionar los cristales con un tapón de vidrio invertido.

Secar con papel de filtro.

Questionario

1) A la temperatura ambiente un sólido X es soluble en agua en la porción de 1 g por cada 100 g de agua y, a la temperatura de ebullición de ésta, en la porción de 10 g por cada 100 g de agua. ¿Cómo se podría purificar X si se dispone de una muestra de 10 g de X con 0,1 g de impureza Z, que es totalmente insoluble en agua, y 1 g de impureza Y que tiene la misma solubilidad a cualquier temperatura que X en agua a T ambiente? ¿Qué cantidad máxima de X, absolutamente puro, podría obtenerse después de una sola recristalización en agua?

2) ¿Qué cantidad de X puro podría obtenerse después de una sola recristalización de una mezcla de 10 g de X con 9 g de Z? ¿Qué sugiere esto, desde un punto de vista general, sobre el uso de la recristalización como técnica de purificación?

**TRABAJO PRACTICO N° 5**

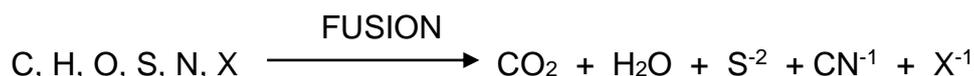
***ANALISIS ELEMENTAL CUALITATIVO***

Obtenida la especie química y purificada por medio del análisis inmediato, corresponde investigar los elementos que la constituyen.

Los cuatro elementos más frecuentes son: carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En las proteínas también aparecen el azufre y en algunos lípidos, como los fosfolípidos y cerebrósidos, el fósforo.

Indicaremos ahora el camino a seguir para investigar la presencia del carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre, fósforo y halógenos.

Un ensayo de ignición preliminar nos da información sobre la naturaleza de la sustancia determinando la presencia de carbono (C) e hidrógeno (H). Para reconocimiento de azufre (S), nitrógeno (N) y halógenos (X) se somete la sustancia a una fusión con sodio o con sustancias fundentes. Estos elementos se transforman en iones fácilmente identificables:



El azufre se transforma en ión sulfuro y al tratarlo con acetato de plomo da un precipitado negro.

El nitrógeno está en forma de ión cianuro y al agregarle sulfato ferroso y cloruro férrico aparece el color azul de Prusia.

Los halógenos se transforman durante la fusión en los respectivos haluros, los cuales forman halogenuros de plata insolubles al adicionarles nitrato de plata.

## **Parte experimental**

### Ensayo de ignición

En un crisol se coloca una pequeña porción de la sustancia a analizar y se calienta en la región oxidante de la llama de un mechero. Se observan la formación de los siguientes fenómenos:

- 1) Fusión.
- 2) Carácter de la llama.
- 3) Formación de vapor de agua.
- 4) Formación de residuos después de calentar al rojo.
- 5) Reacción del residuo con papel tornasol y con ácido corhídrico.

### Fusión con sodio

En un tubo de ensayo se coloca un trozo de sodio metálico del tamaño de una lenteja y se lleva vertical a la llama; el sodio se funde y desprende vapores.

Cuando estos vapores llegan a la boca del tubo se le echa aproximadamente medio gramo de la sustancia problema. Se sigue calentando unos minutos hasta el rojo y calcinación de la sustancia orgánica y así, rojo, se introduce en un beacker con unos 500 ml de agua destilada, con mucho cuidado porque puede haber proyecciones.

Se filtra luego en varios tubos de ensayo.

### Fusión con sustancias fundentes

La mezcla fundente es preparada por pulverización de 2 partes de carbonato de potasio anhidro con 1 parte de polvo de magnesio. Aproximadamente 0,1 g del reactivo es colocado en el fondo de un pequeño tubo de ensayo seco (8/50 mm). Si la sustancia es líquida es mejor adicionarla por medio de una pipeta a fin de no mojar las paredes del tubo de ensayo. El tubo se sujeta al soporte con un grado de inclinación de aproximadamente 30° desde la horizontal y se coloca 0,2 g de magnesio-carbonato de

potasio. Luego se le agrega éter a la mezcla y en la boca del tubo se coloca fibra de vidrio.

Se comienza a calentar la mezcla con el mechero Bunsen cerca de la boca del tubo. Cuando la masa comienza a dar luz, se coloca la parte inferior del tubo dentro de la llama como destilando el compuesto sobre la masa incandescente.

El compuesto en el tubo de ensayo no debe estar caliente antes de comenzar a reaccionar el carbonato y el magnesio.

A continuación se calienta y finalmente todo el tubo se colorea rojo, luego todo el contenido del tubo se coloca dentro de un beaker con 20 ml de agua destilada, se agita la mezcla y luego se filtra. El filtrado es usado en los subsiguientes ensayos.

#### Reconocimiento del azufre

A 2 ml de la solución alcalina se acidula con ácido acético diluido y se añaden 3 gotas de acetato de plomo. Se observará un precipitado negro.

#### Reconocimiento del nitrógeno

A 3 ml de la solución alcalina se añaden 5 gotas de una solución recién preparada de sulfato ferroso al 5 % y unas gotas de solución de cloruro férrico al 5 %. Se añaden unas gotas de ácido sulfúrico diluido hasta acidificar. Si hay trazas de nitrógeno, el líquido se tiñe de verde o azul y luego aparece un precipitado azul Prusia.

#### Reconocimiento de halógenos

A 3 ml de solución alcalina se adiciona ácido nítrico concentrado hasta acidificar, se hierve la mezcla 3 a 4 minutos para eliminar el sulfuro y/o el cianuro presentes. A continuación se añaden 4 a 5 gotas de solución de nitrato de plata.

Se observará:

- 1) Precipitado blanco: indica la presencia de cloro.
- 2) Precipitado amarillento: indica la presencia de bromo.
- 3) Precipitado amarillo: indica la presencia de yodo.

#### Investigación de azufre y fósforo

Se coloca en un tubo de ensayo una parte de la muestra problema con cuatro partes de mezcla oxidante fundente. Esta mezcla se forma con: 2 partes de carbonato disódico; 2 partes de carbonato dipotásico y 1 parte de nitrato de potasio. El nitrato de potasio actúa como oxidante y los carbonatos como fundentes.

Se lleva el tubo a la llama y se calienta hasta la destrucción de la materia orgánica. Se rompe con cuidado el tubo de ensayo en un beaker con 50 ml de agua destilada y se filtra.

- 1) Reconocimiento del azufre: con el azufre de la muestra la mezcla oxidante-fundente forma sulfatos. Para reconocer la presencia de sulfatos se agregan unas gotas de solución de cloruro de bario. Se debe formar un precipitado blanco.
- 2) Reconocimiento del fósforo: con el fósforo presente en la muestra la mezcla oxidante-fundente forma fosfatos. Para reconocer la presencia de fosfatos se añaden unas gotas de cloruro de magnesio y otras de solución de amoníaco. Se forma un precipitado blanco y espeso de fosfato amónico magnésico.

### **ANALISIS ORGANICO FUNCIONAL**

La identificación de compuestos orgánicos por aplicación de una marcha sistemática sirve para realizar un estudio preliminar del análisis orgánico funcional.

Para ello en un tubo de ensayo pequeño se colocan 0,2 ml de líquido problema o 0,1 g de sólido problema y se añden en porciones y con agitación 3 ml de agua.

Si el compuesto resulta soluble en agua se repite el ensayo con éter como disolvente.

Si es insoluble en agua se ensaya su solubilidad en solución de NaOH al 5%.

Todos los comuestos solubles en NaOH deben ser ensayados en NaHCO<sub>3</sub> al 5%.

Si es insoluble en NaOH se ensaya su solubilidad en HCl al 5%.

Si la sustancia es insoluble y además no contiene nitrógeno, se ensaya su solubilidad en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

A continuación se relacionan los tipos de compuestos más importantes clasificados según su solubilidad:

**I - Compuestos Solubles en agua:**

a - Solubles en éter: alcoholes alifáticos, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, aminas, amidas y nitrilos de pesos moleculares bajos, algunos fenoles y algunos anhídridos.

b - Insolubles en éter: glicoles, sales de aminas, sales de ácidos carboxílicos, ácidos polibásicos, hidroxiaácidos, compuestos polihidroxilados, azúcares, algunos aminácidos, algunas amidas y aminas.

**II - Compuestos insolubles en agua:**

a - Solubles en solución de NaOH al 5%:

1 - Solubles en solución de NaHCO<sub>3</sub> al 5%: ácidos carboxílicos, nitrofenoles.

2 - Insolubles en solución de NaHCO<sub>3</sub> al 5%: fenoles, algunas imidas, algunos nitrocompuestos, algunos enoles y algunas oximas.

b - Solubles en HCl al 5%: aminas, hidracinas.

c - Insolubles en HCl diluído y NaOH diluído:

1 - Con nitrógeno: amidas, nitrilos, nitrocompuestos, azocompuestos e hidrazocompuestos.

2 - Sin nitrógeno:

a - Solubles en frío en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado: alcoholes, aldehídos, cetonas y ésteres de peso molecular reativamente elevado, quinonas, éteres, acetales, lactonas, anhídridos e hidrocarburos no saturados.

b - Insolubles en frío en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado: halogenuros alifáticos y aromáticos, hidrocarburos.

Si se dispone de un espectrofotómetro de infrarrojo, se realizará el espectro IR de la sustancia problema.

## **Parte Experimental**

### Algunas Reacciones Características de los Grupos Funcionales

**A - Aldehídos y Cetonas:** A 3 ml de reactivo 2,4-dinitrofenilhidracina, se añaden unos miligramos del compuesto problema. Las 2,4-dinitrofenilhidrazonas de todos los aldehídos y cetonas son relativamente poco solubles y generalmente precipitan inmediatamente.

Si este ensayo resulta positivo, se ensaya el reactivo de Tollens y Fehling. También puede realizarse la reacción del iodoformo.

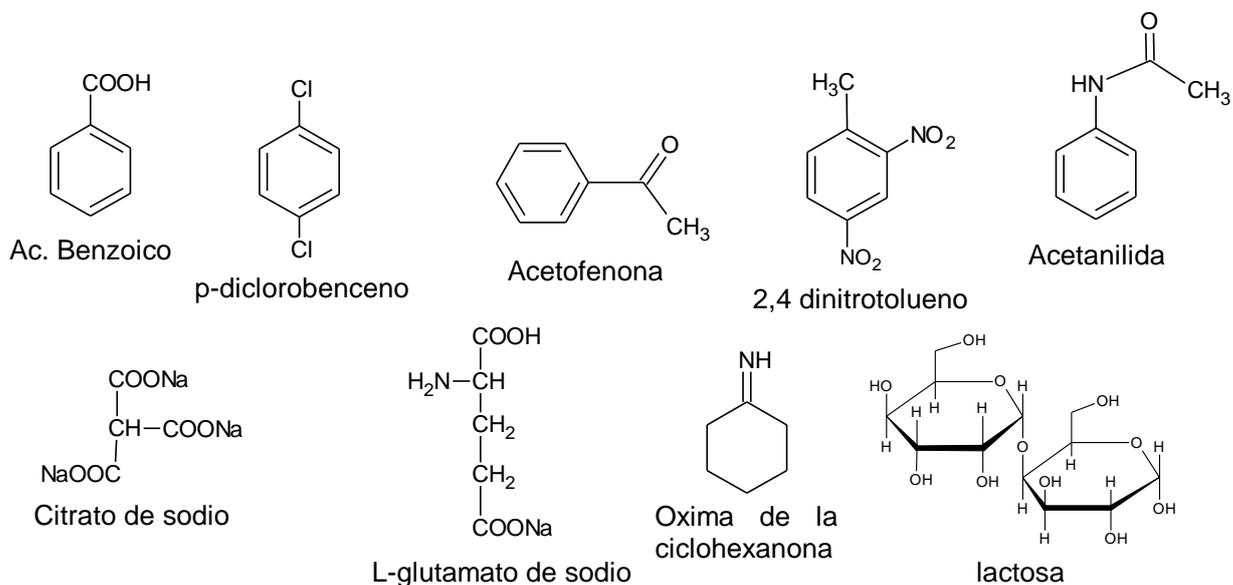
**B - Esteres:** El reconocimiento se realiza saponificando una muestra de la sustancia problema en solución de NaOH e identificando el ácido carboxílico.

**C - Alquenos:** A una solución de 0,1 g de sustancia problema en 2 ml de CCl<sub>4</sub> se añade gota a gota una solución de bromo en CCl<sub>4</sub> al 5%. La desaparición del color rojo del bromo, sin que se desprenda HBr, indica que en la sustancia problema existe insaturación.

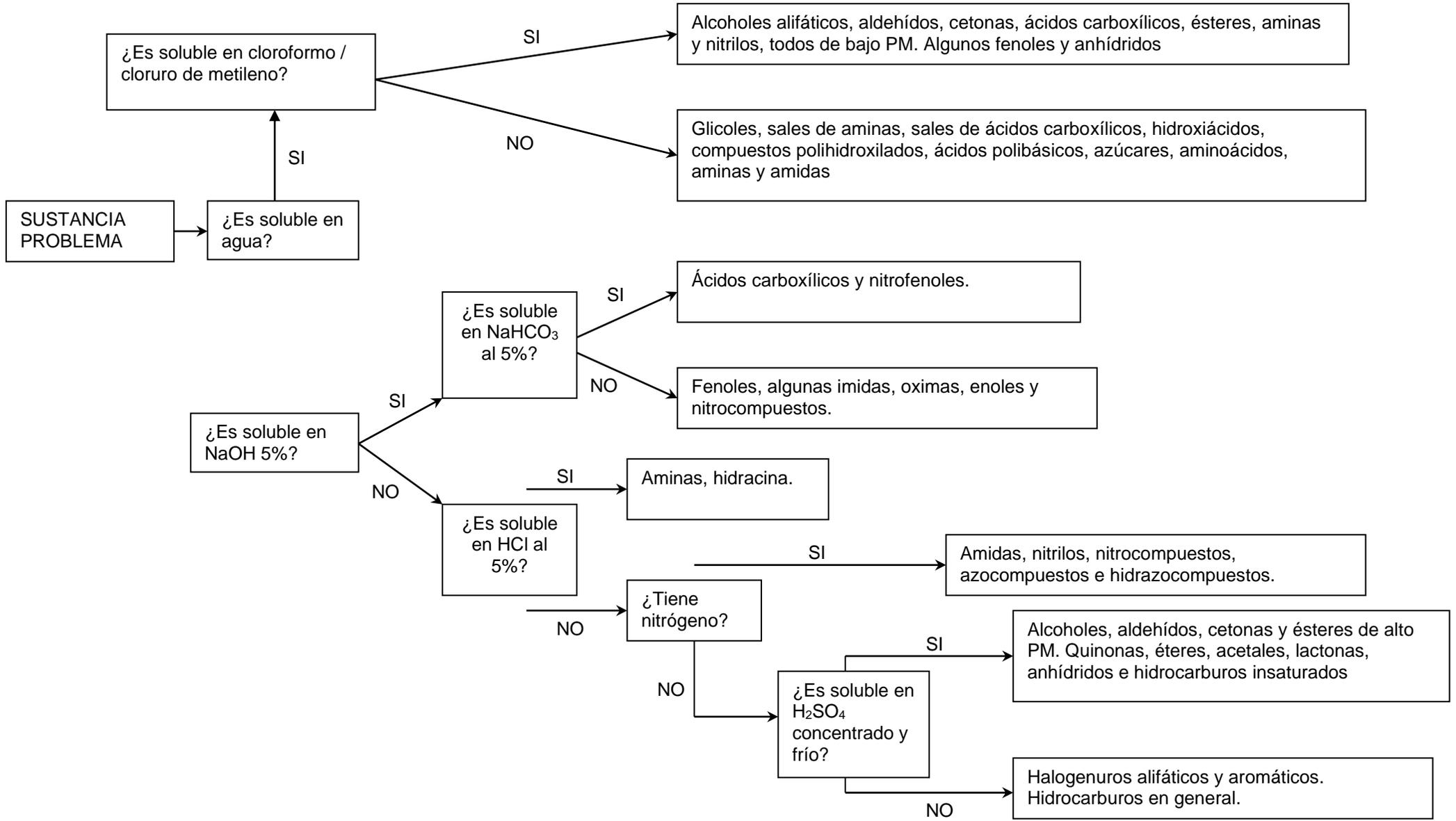
Como complemento debe realizarse también el ensayo de insaturación de Baeyer. Sobre una solución de 0,1 g de sustancia problema en 2 ml de agua o etanol se añade, gota a gota, una solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  al 2%. Se agita la mezcla y se continúa la adición de reactivo hasta que persista el color violeta. El ensayo es positivo si es necesario añadir varias gotas de permanganato hasta que el color violeta persista.

Ensayos de solubilidad

Para cada ensayo de solubilidad, tomar 0,5 g de la muestra problema, colocar dentro de un tubo de ensayo y agregar 3 ml del solvente correspondiente. Agitar y observar. Analizando los resultados observados, la tabla presentada en la página siguiente y las estructuras de los posibles compuestos defina de qué sustancia se trata la muestra problema.



**Posibles sustancias que componen la muestra problema**



## APENDICE

### I - Calibración de termómetros

La exactitud de los termómetros de laboratorio varía de unos a otros. Los buenos termómetros están calibrados según ciertas normas. En estos termómetros de precisión, el error máximo permitido es 0,5 grados para temperaturas de hasta 100 °C y de 1,0 grado hasta 250 °C. Los termómetros corrientes de laboratorio son menos seguros; pueden presentar un error de hasta 3 ó 4 grados, especialmente a altas temperaturas.

Por eso, se debe tener calibrado el termómetro que va a usarse. Lo mejor es calibrarlo en las condiciones lo más parecidas a aquellas en las que el termómetro va a usarse y luego hacer las correcciones a las lecturas que deban ser exactas.

En la calibración de termómetros se determinan lecturas de éste a una serie de temperaturas conocidas. Estas pueden ser:

- 1) Las lecturas indicadas por un termómetro normalizado sumergido en un mismo baño que el termómetro que se calibra.
- 2) Las dadas por sustancias en algunos de sus cambios de estado como el punto de fusión o el punto de ebullición.

### II - Corrección debida a la columna termométrica

En las lecturas superiores a 100 °C, el mercurio de la columna del termómetro situado por encima del baño está considerablemente más frío que el del bulbo. Por eso, la temperatura observada es ligeramente inferior a la real del baño y, si el termómetro no se ha calibrado, debe añadirse una corrección de columna.

Una corrección aproximada para este tipo de error puede calcularse con la fórmula:

$$\text{Corrección (°C)} = (0,000154) \times L \times (T_o - T_m)$$

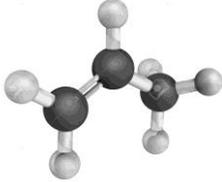
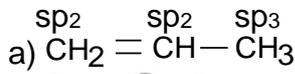
en la que 0,000154 es el coeficiente de dilatación aparente del mercurio en el vidrio, L es la longitud de la columna fuera del baño,  $T_o$  es la temperatura observada y  $T_m$  es la temperatura media de la columna termométrica.

Este último valor,  $T_m$ , es la temperatura que da un segundo termómetro colocado fuera del baño junto a la varilla del termómetro utilizado.

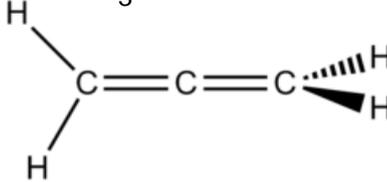
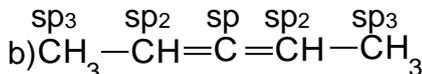
PROBLEMAS RESUELTOS

SEMINARIO 1: Hibridación - enlace - geometría - polaridad

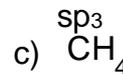
1)



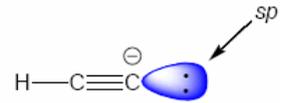
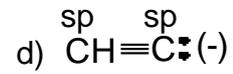
Plana, solo los hidrógenos del metilo pueden estar fuera del plano.



Es lineal, pero los hidrógenos de la izquierda están en un plano perpendicular al de los segundos

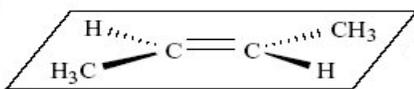
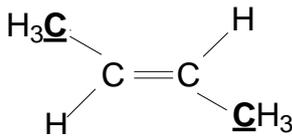


Tetraédrica

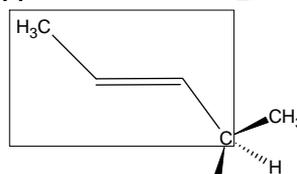
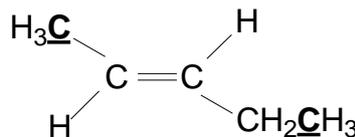


Lineal, el par de electrones está en un lóbulo sp.

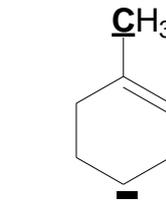
5) Indicar si los carbonos  $sp^2$  y los átomos señalados de las siguientes moléculas se encuentran en el mismo plano (R):



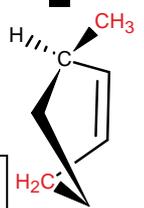
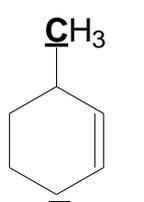
Todos los carbonos están en el mismo plano



El metilo de la derecha está fuera del plano

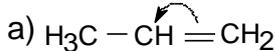


Los carbonos marcados están fuera del plano en ambos casos

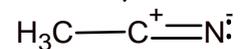
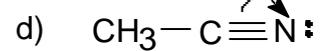
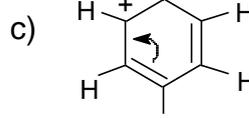
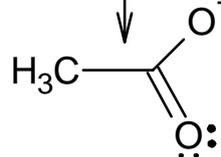
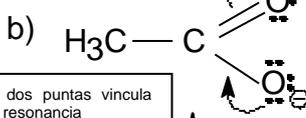


6) Escriba la segunda estructura que resulta del movimiento electrónico indicado:

Esta flecha indica que los dos electrones pi quedan sobre el carbono señalado



La flecha de dos puntas vincula estructuras de resonancia

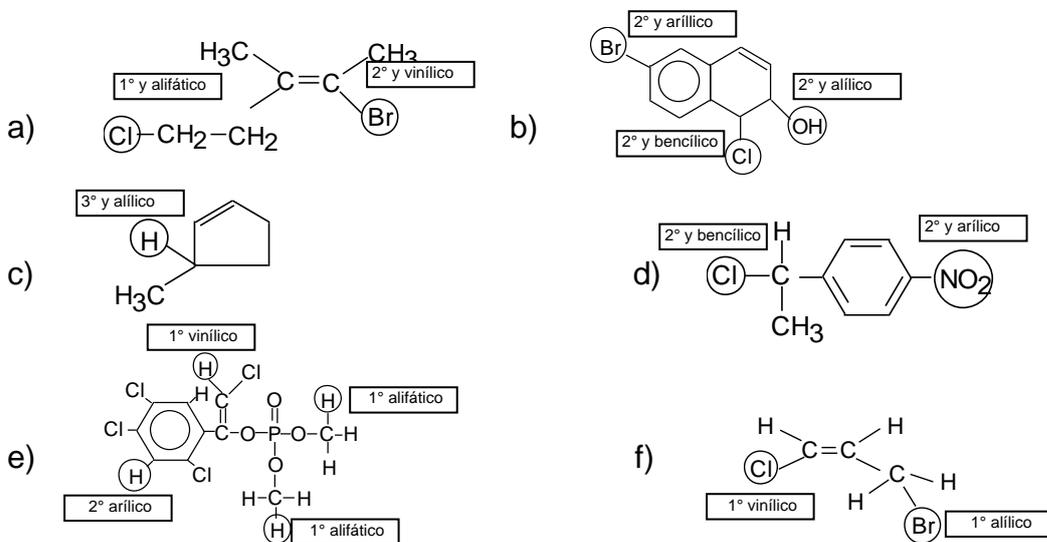


14)  $\mu = \delta \times d$  donde:  $\mu$ : momento dipolar;  $\delta$ : carga eléctrica;  $d$ : distancia de enlace

La electronegatividad del F es mucho mayor que la del Cl y afecta más al producto  $\delta \times d$  que la longitud de enlace.

**SEMINARIO 2: Grupos funcionales**

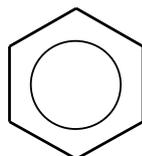
1) Indique la localización del átomo o grupo marcado tan completamente como sea posible (1°,2°,3°,4°, vinílico, arílico, alílico o bencílico)



6) No es lo mismo porque:

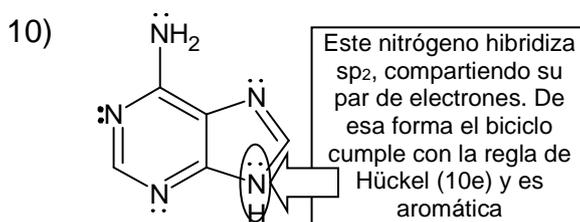


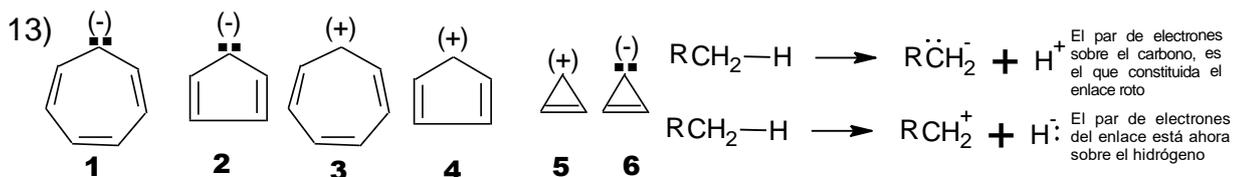
El ciclohexatrieno implicaría que la molécula tiene 3 enlaces dobles localizados y cortos y 3 enlaces simples más largos.



El benceno, por el contrario, tiene todos los enlaces iguales y de longitud intermedia, entre un doble y uno simple, y todos sus ángulos de enlace son de 120°.

7) Recordar que una molécula es aromática si, o sólo si, es cíclica, todos los elementos del ciclo tienen hibridación  $sp^2$ , y cumple con la regla de Hückel. Las tres estructuras poseen 4 carbonos  $sp^2$ , que forman 2 enlaces pi en cada una. Pero además, los heteroátomos de cada uno (S, O y N) poseen pares de electrones pi. Si bien parecen tener hibridación  $sp^3$ , rehibridizan  $sp^2$  para poder integrar un par de electrones no enlazantes al sistema pi y de ese modo, cada molécula será aromática.

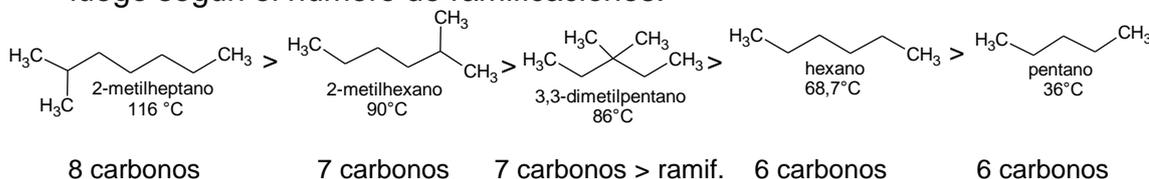




1. Tiene 3 dobles enlaces, 6 electrones pi. Si suma los de la carga negativa tendrá 8 e<sup>-</sup> pi y sería antiaromático. Entonces el carbono con la carga negativa adopta hibridización sp<sup>3</sup> y el par de electrones queda fuera del plano de los enlaces pi. El anión será no aromático
2. Aquí el ingreso de la carga negativa deja 6 electrones pi y el anión será aromática.
3. Aquí el carbono que porta la carga tiene en realidad un orbital p vacío. A diferencia de 1. aquí el catión tiene sólo los 6 electrones pi y cumple con Hückel.
4. En este caso y a diferencia de 2., el catión tiene ahora 4 electrones pi y no cumple con Hückel. Como consecuencia el carbono que porta la carga adoptará la hibridización sp<sup>3</sup>. La especie será no aromática y no plana.
5. Tiene 2 electrones pi, será plana y aromática
6. Tiene 4 electrones pi y será antiaromática. Como la especie no puede plegarse, por su geometría, directamente no existe.

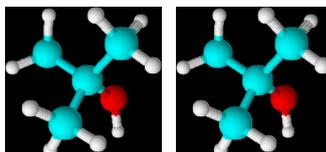
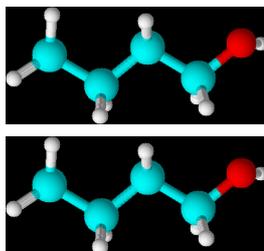
### SEMINARIO 3: Propiedades físicas

- 1) El ordenamiento, en primer lugar es en función del número total de carbonos, luego según el número de ramificaciones:



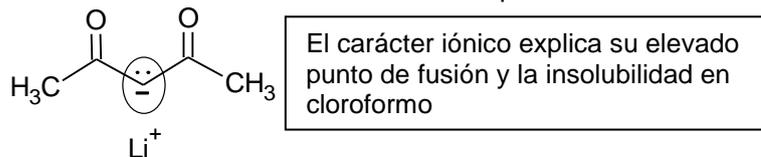
- 9) i) la polaridad de los haluros será mayor que para los alcanos, pues el enlace R—X constituye un dipolo permanente, más fuerte que las interacciones tipo Van der Waals de la cadena carbonada ii) Será mayor para R—X por el mismo motivo iii) también será mayor la densidad para R—X, pero porque el peso de X incrementa mucho más que lo que aumenta su tamaño, respecto a H. Recordar que  $\rho = \text{masa/volumen}$  iv) También será más soluble, pero por la polaridad del enlace R—X.

10)

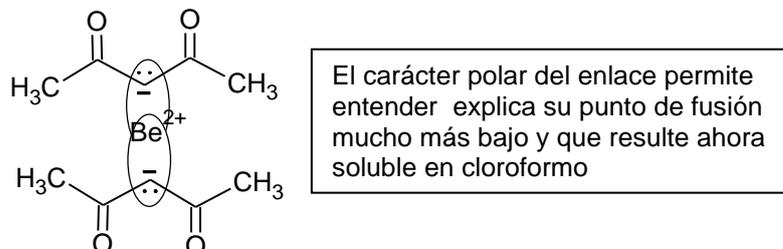


t-butanol es más denso que n-butanol por ser más compacto y se rodea mejor con moléculas de agua  
 t-butanol tiene mayor punto de fusión. Su forma compacta permite ubicarse mejor en una red cristalina  
 t-butanol tiene menor punto de ebullición. Tiene menor superficie de interacción de Van der Waals.

23) El anión acetilacetato forma con el litio un enlace de tipo iónico:



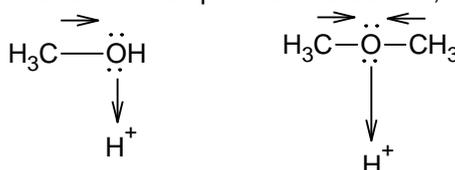
Pero el berilio posee mayor densidad de carga y provoca una polarización de la carga negativa del anión, lo que conduce a un enlace con características de covalente polar:



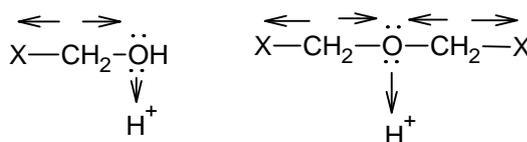
### SEMINARIO 4: Acidez – Basicidad

- 1)
- |  |  |
|--|--|
| $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}^-$                     | Carga negativa en orbital $\text{sp}_3$ del oxígeno, el más electronegativo  |
| $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}\equiv\text{C}^-$ | Carga negativa en orbital $\text{sp}$ , mayor carácter s, hace más electronegativo al carbono                        |
| $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$                          | Carga negativa en orbital $\text{sp}_3$ del nitrógeno. Menos electronegativo que el $\text{sp}$ del carbono anterior |
| $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3^-$                          | Carga negativa en orbital $\text{sp}_3$ del carbono. El menos electronegativo de todos                               |

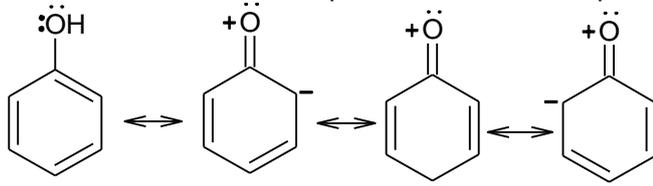
3) a. El grupo metilo es dador de electrones por efecto inductivo, aumentando su basicidad:



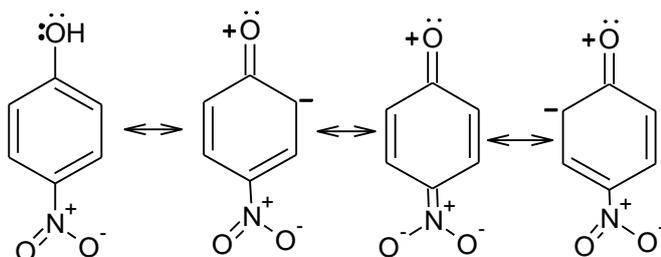
Si X es un grupo electronegativo, el efecto inductivo puede reducirse o incluso, invertirse, reduciéndose así la basicidad.



b. El anillo aromático del fenol puede deslocalizar un par de electrones no enlazantes:



La carga negativa en el anillo puede estabilizarse si se agrega un grupo electronegativo:

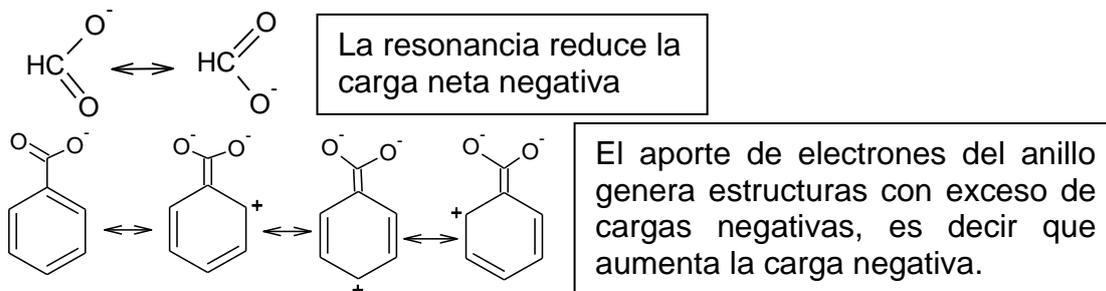


4) Se debe analizar el equilibrio  $R-YH \rightarrow R-Y^- + H^+$

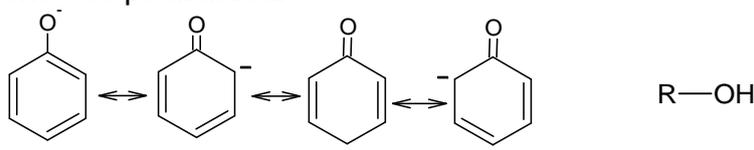
- El oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno, el alcohol será más ácido
- El azufre es menos negativo pero más grande que el oxígeno, dispersa mejor la carga negativa, entonces el metanotiol será más ácido
- Analizar ahora el equilibrio  $YH^+ \rightarrow Y + H^+$ . El más electronegativo retendrá mejor al protón. Entonces amonio es más ácido que hidronio.

5) El ácido más fuerte será el que sea más positivo, porque esa carga está ubicada sobre el átomo más electronegativo. Entre  $H_2S$  y  $HS^-$  el primero sería "más positivo" que el segundo y por ende, más ácido.

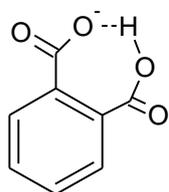
7) El anión benzoato recibe un aporte de densidad electrónica desde el anillo que desestabiliza el anión.



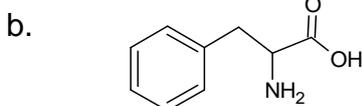
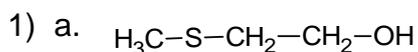
10) El anión del fenol puede deslocalizar su carga en el anillo, un alcohol alifático no tiene esa posibilidad.

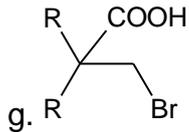
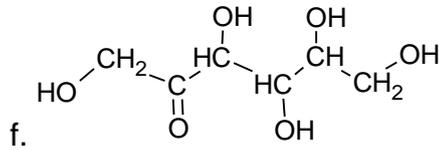
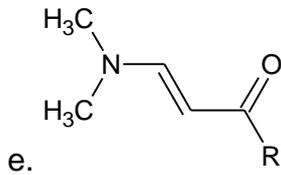
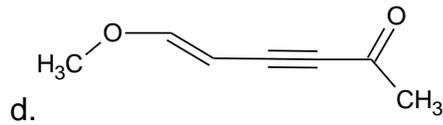
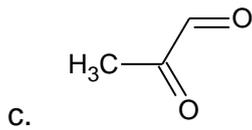


13) La diferencia se debe a la formación de un puente de hidrógeno interno que reduce la disponibilidad del 2° hidrógeno ácido.



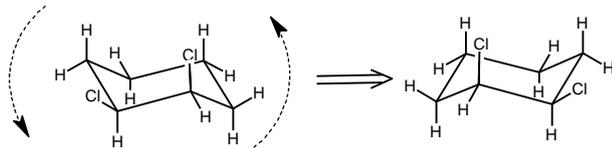
### SEMINARIO 5: Isomería estructural - Confórmeros





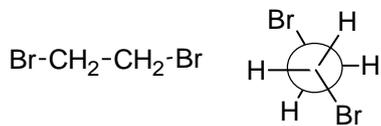
4) A. Isómeros de cadena B. Isómeros de posición C. Isómeros de función D. Isómero de función

9)

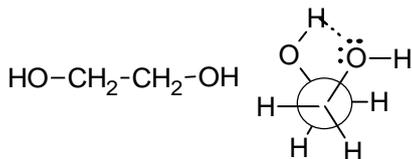


Las dos formas sillas son imágenes especulares no superponibles: enantiómeros. A temperatura ambiente la interconversión entre ambas formas es espontánea por lo que es imposible separarlas.

11)



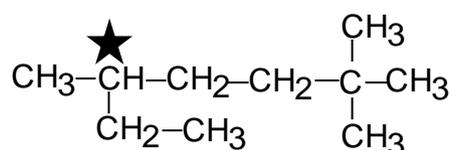
Aquí la forma anti es la de menor energía



En este caso la forma oblicua es más estable por el puente de hidrógeno intramolecular

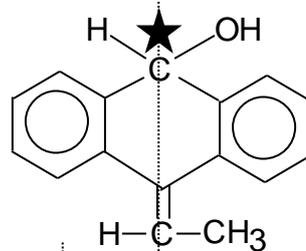
**SEMINARIO 5: Estereoisomería - Isomería geométrica - Isomería óptica.**

1) a.



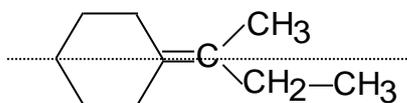
El carbono marcado es quiral: todos sus sustituyentes son distintos

b.



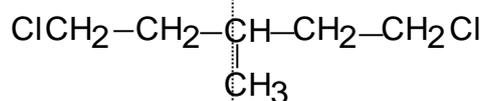
La línea punteada divide a la molécula en dos mitades, que no son iguales. Hay asimetría y por consiguiente, la molécula es quiral

c)

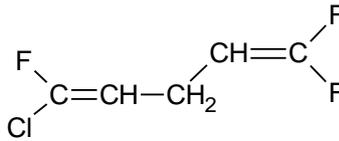
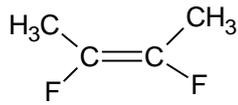


La línea punteada muestra que el lado izquierdo del doble enlace, las mitades superior e inferior son iguales. La molécula no presenta isomería geométrica

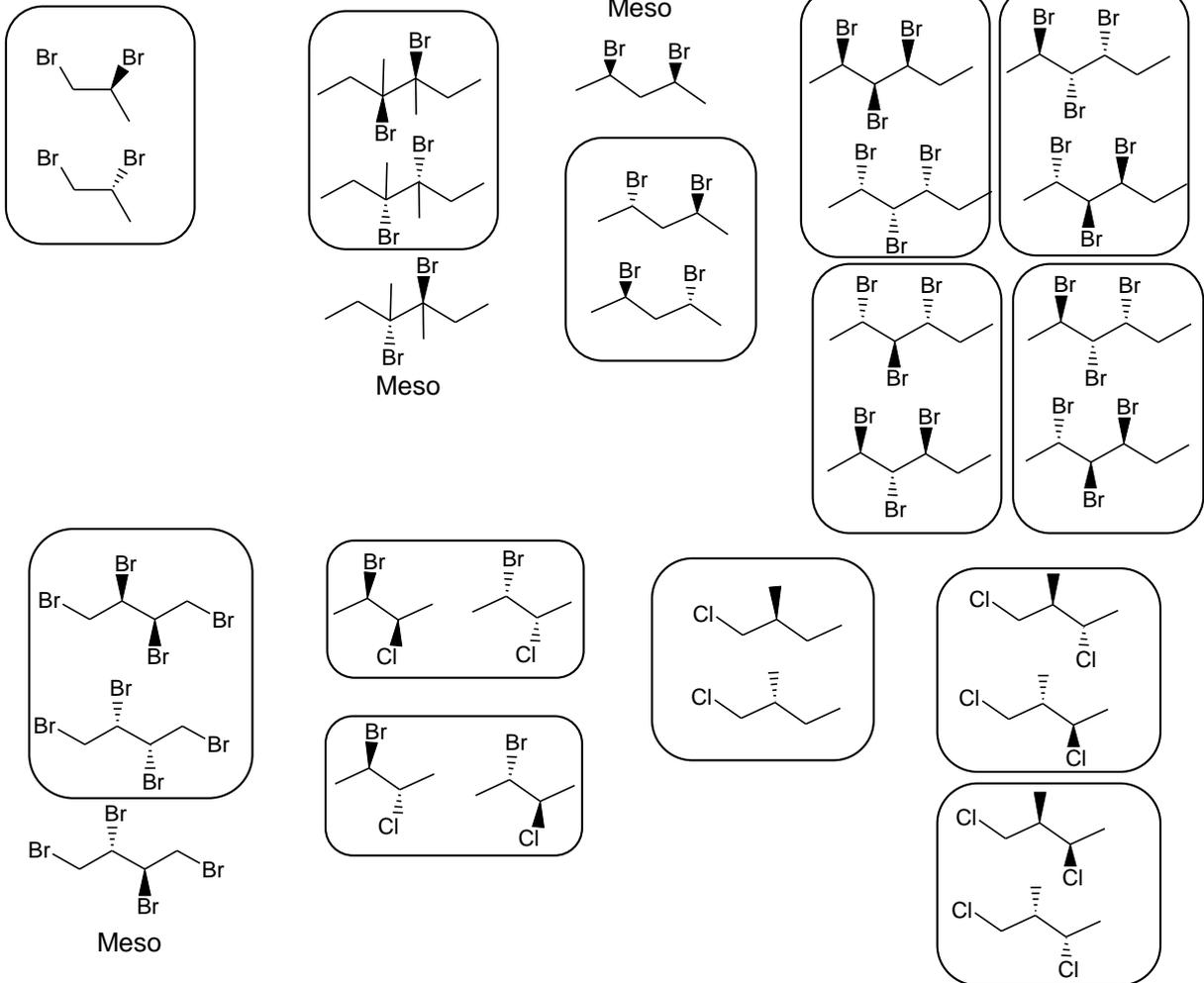
d)



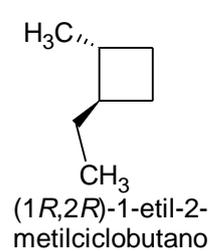
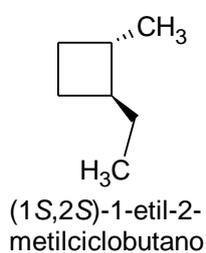
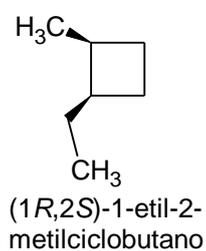
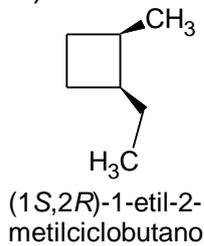
La línea punteada muestra que los lados izquierdo y derecho son iguales. La molécula no presenta isomería óptica



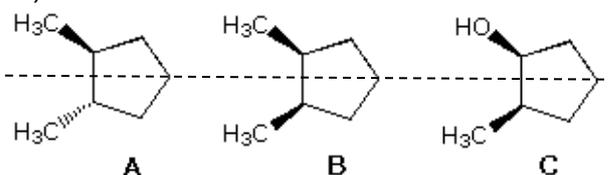
18) Las estructuras dentro de marcos son enantiómeros. La relación con estructuras dentro de otros marcos y con formas meso es de diastereómeros.



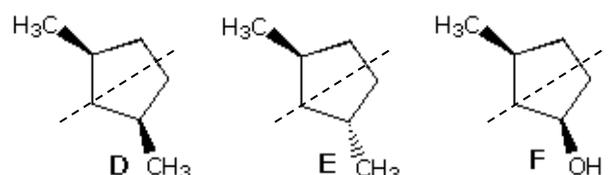
21)



23)



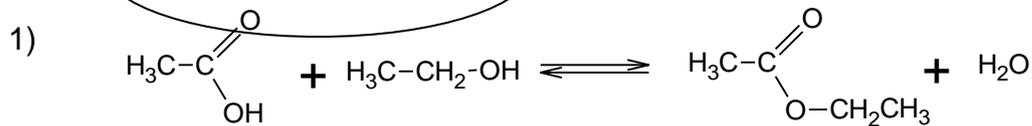
A presenta actividad óptica, la mitad inferior no es imagen especular de la superior. En B si se da esa relación y no presenta actividad. En C tampoco, porque los sustituyentes son diferentes.



D es similar a B, no presenta actividad óptica, mientras que sí tiene E, un caso similar a A. F es un caso semejante al de C ya que tiene sustituyentes diferentes.

Respuesta correcta: c

**SEMINARIO 6: Termodinámica**



Inicio	1 mol	1 mol		0 mol	0 mol
Final	1 - 0,667 = 0,333 mol	1 - 0,667 = 0,333 mol		0,667 mol	0,667 mol

a.

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[0,667][0,667]}{[0,333][0,333]} = 4,012 \quad K_{eq} = k_d/k_i$$

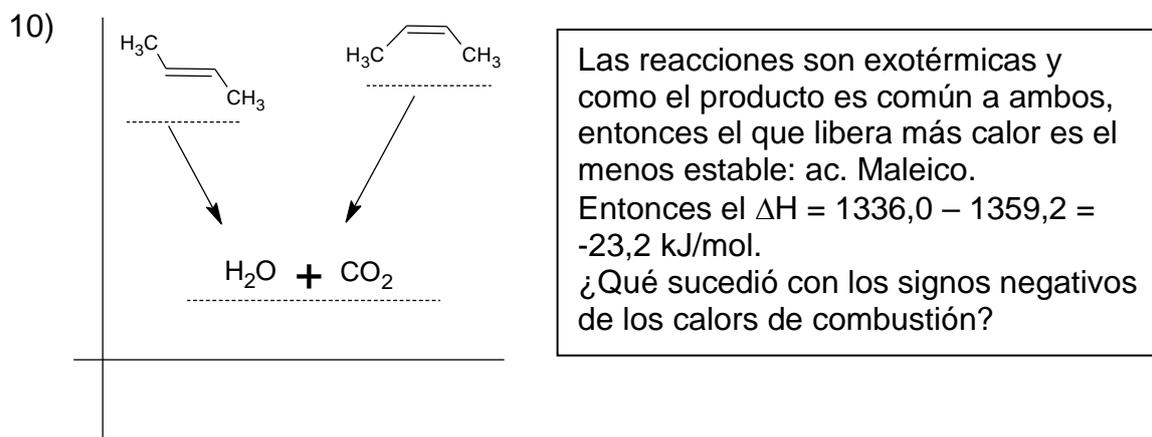
- b. El valor no cambia, el ácido es sólo catalizador de la reacción
- c. La presión no cambia la  $K_{eq}$ , a 25 °C reactivos y productos son líquidos
- d. El agua es producto, si se remueve el equilibrio se desplaza a la derecha
- e. Al igual que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el  $\text{NaOH}$  es un catalizador, no modifica a  $K_{eq}$

3)  $\Delta H = (6 \times -393,51) + (6 \times -285,84) - (-1274,45) = - 2801,65 \text{ kJ/mol}$

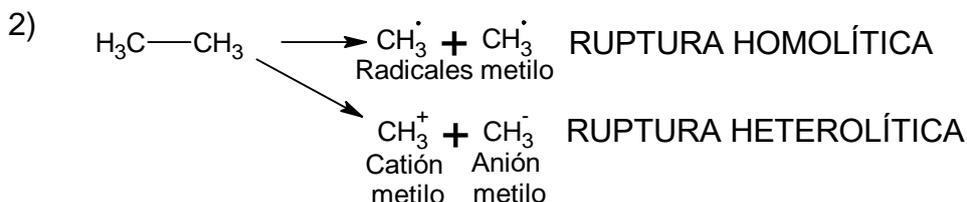
8) Para este ejercicio basta calcular la diferencia de energía resultante de considerar, solamente, los enlaces nuevos que se forman, menos los que se rompieron:

$$\Delta H_t = (\Delta H_{(C-I)} + \Delta H_{(H-I)}) - (\Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(I-I)}) = (222 + 298,3) - (414 + 151) = -44,7 \text{ kJ/mol}$$

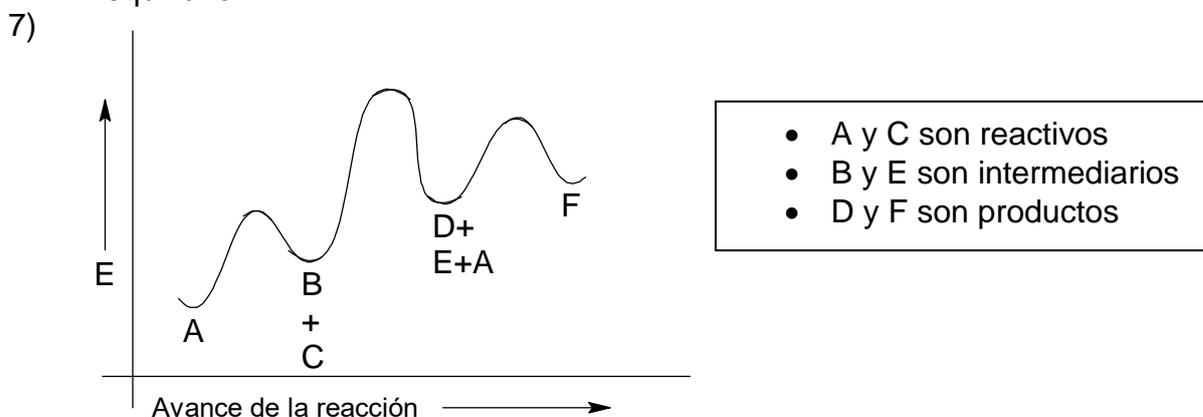
Un valor negativo en este caso indica que es superior la cantidad de energía necesaria para romper enlaces que la obtenida al formar los nuevos; por consiguiente, la reacción será endotérmica.



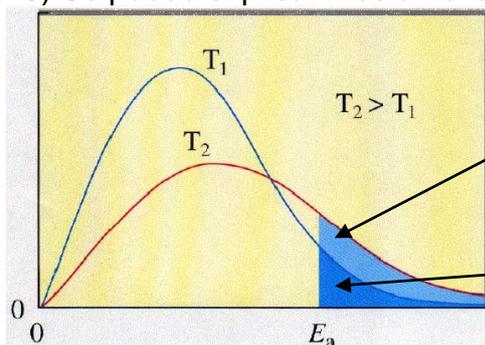
### SEMINARIO 6: Especies reactivas - Reactividad y cinética química



- 4)
- las concentraciones de las especies a temperatura ambiente sería  $[\text{R}] > [\text{I}] \gg [\text{P}]$
  - Se espera que aumente P. Si la energía es suficiente para aumentar la frecuencia de choques, entonces la reacción avanzará hasta alcanzar el equilibrio.



10) Se puede explicar mediante la curva de distribución de Boltzmann:

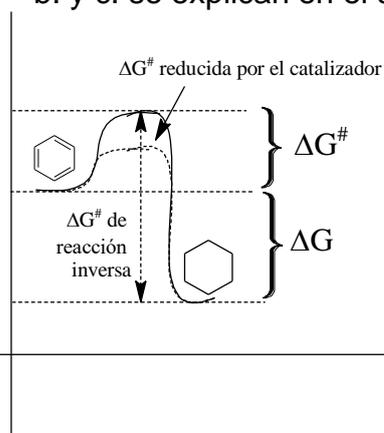


El calor emitido por la combustión hace que la temperatura ascienda y existan muchas especies reactivas con velocidad suficiente: la probabilidad de colisiones efectivas es alta.

En una reacción endotérmica, absorbe calor del medio. A menos que se aporte energía como calor, las reacciones endotérmicas tienden a reducir la temperatura y por consiguiente, no habrá suficientes especies reactivas con velocidad suficiente y la reacción se detiene.

11) a. hay menos moléculas en productos que en reactivos

b. y c. se explican en el siguiente diagrama:



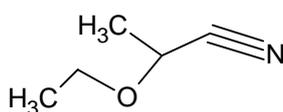
b. El  $\Delta G^\ddagger$ , sin catalizador, es demasiado alto y la energía disponible a temp. ambiente es escasa. El catalizador baja el  $\Delta G^\ddagger$  a valores disponibles a 300 °C.

c. El  $\Delta G^\ddagger$  de la reacción inversa es mucho más alto aún, no disponible incluso a 300 °C

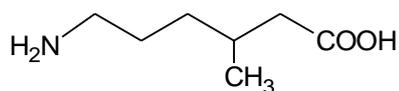
## SEMINARIO 7: Nomenclatura

1) b. CBrCl3

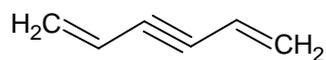
c.



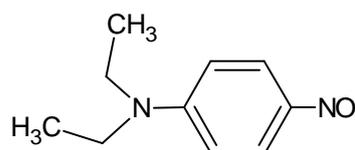
d.



g.



i.



2)

A. fenilacetato de ciclohexilo

B. 2-metoxipropano-1,3-diol

C. 2-metilbenceno-1,3,5-triol

D. 1,1,3-propantriamina

E. (2Z)-2-metil-4-oxo-2-butenonitrilo

F. N,N,3-trimetilbutanamida