

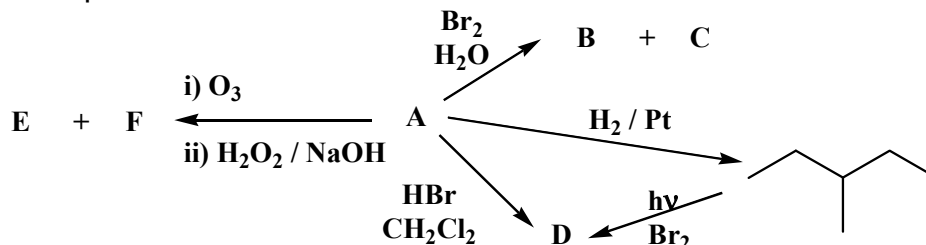


21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

Problema 1. (30 Puntos)

52 Marcas Totales

(a) Con el objeto de determinar la estructura del compuesto **A**, se realizaron las reacciones que se muestran en el esquema:



(i) Deduzca las estructuras de los compuestos **A** – **F** y dibújelos en los correspondientes recuadros, indicando cuando corresponda, la estereoquímica.

3Marcas por c/compuesto correcto

<p>A</p>	<p>B</p>	<p>C</p>
<p>D</p>	<p>E</p> <p>Se pueden intercambiar la asignación de los compuestos E y F.</p> <p>CH_3COOH</p>	<p>F</p>

(ii) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre los compuestos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) tu respuesta correcta en los correspondientes casilleros. **3 Marcas**

- | | | | |
|--|--------------------------|---|-------------------------------------|
| (i) Son un par de isómeros geométricos | <input type="checkbox"/> | (iii) Son un par de enantiómeros | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (ii) Son un par de diasterómeros | <input type="checkbox"/> | (iv) Son un par de compuestos <i>meso</i> | <input type="checkbox"/> |

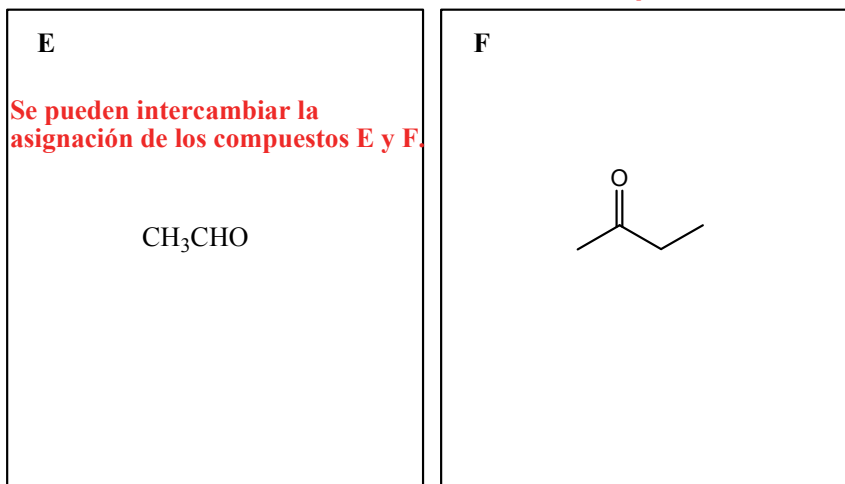
NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

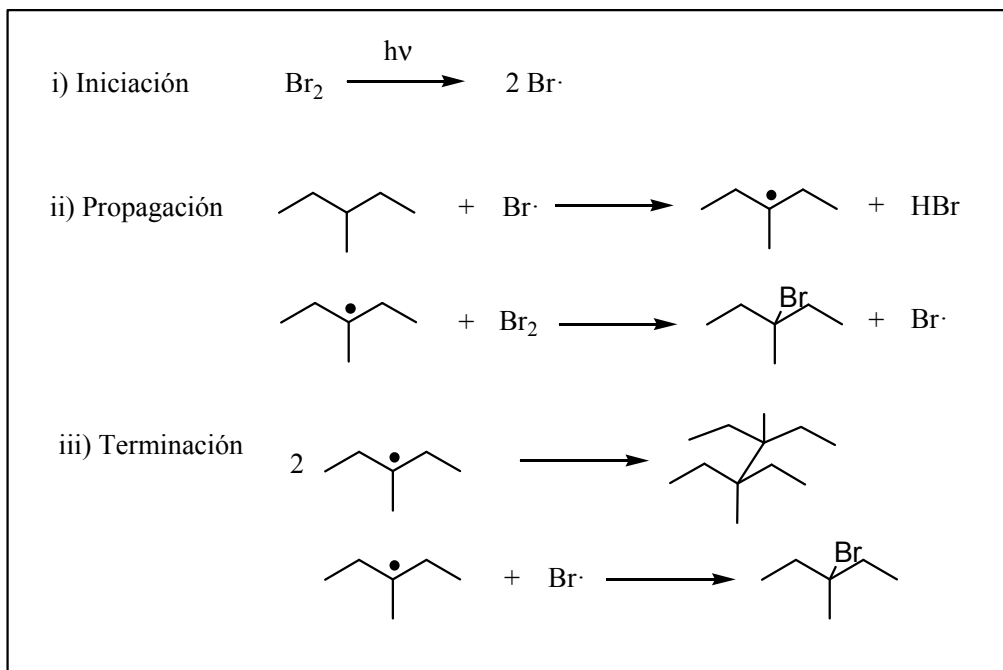
(iii) ¿Qué productos **E** y **F** se hubieran obtenido si al compuesto **A** se lo hubiera tratado con: (i) O_3 y luego, (ii) $Zn^0 / AcOH$? Dibuja los productos por ti esperados en los correspondientes recuadros.

3 Marcas c/compuesto correcto.

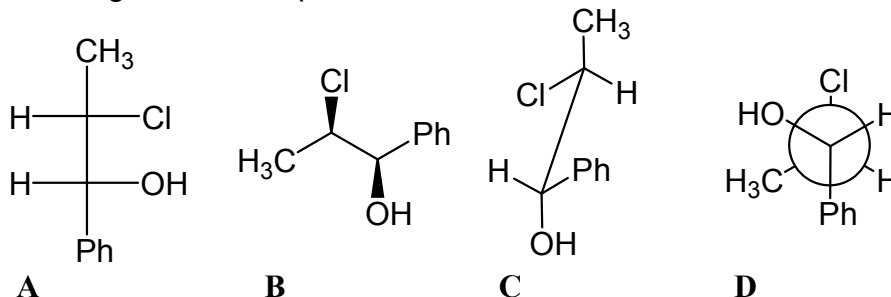


(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción en la transformación de 3-metilpentano en el compuesto **D**.

4 Marcas



(b) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS

RESPUESTAS

(i) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. **6 Marcas; 2 Marcas por c/respuesta correcta**

(i) Los compuestos **B** y **C** son enantiómeros

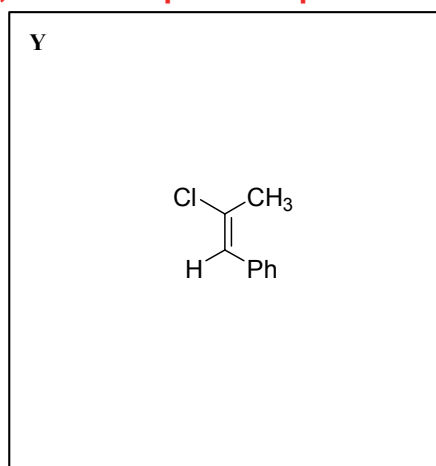
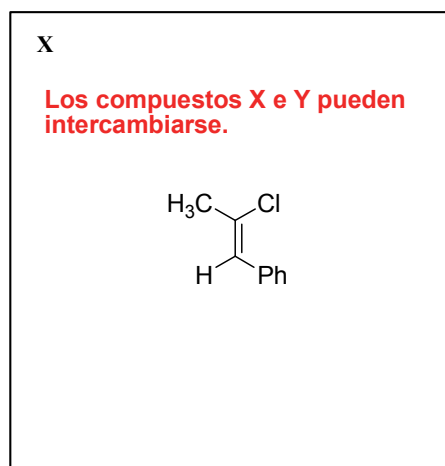
(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastereómeros

(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

(iv) Los compuestos **A** y **C** son enantiómeros

(ii) El tratamiento del compuesto **A** con $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ y calor da dos compuestos **X** e **Y**. Dibuja las estructuras de los productos **X** e **Y** en los correspondientes recuadros.

6 Marcas; 3 Marcas por c/respuesta correcta



(iii) ¿Qué relación de estereoisomería presentan los compuestos **X** e **Y**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. **3 Marcas**

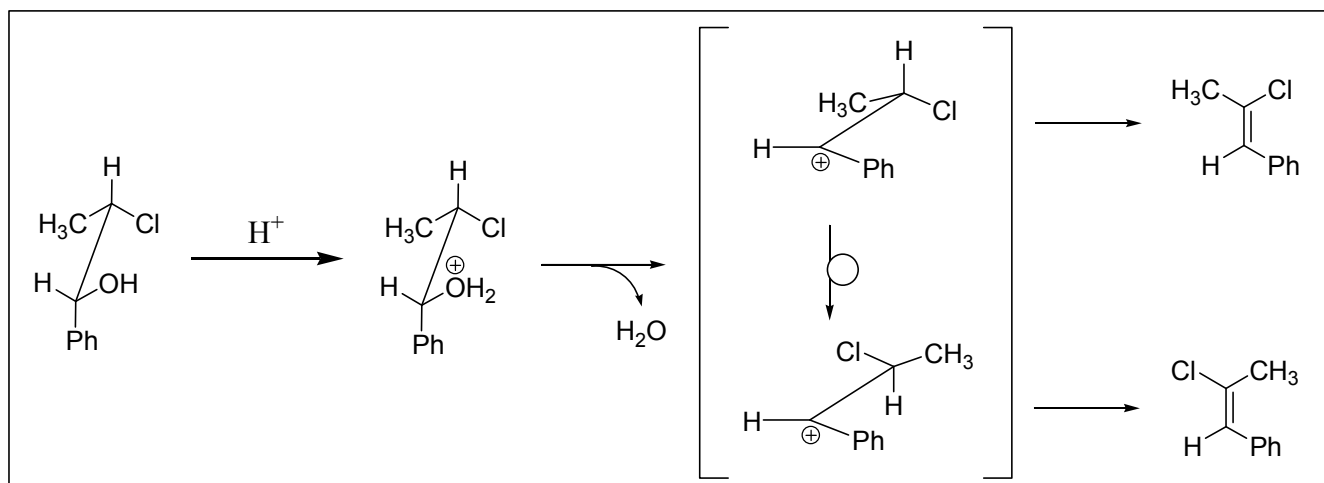
(i) Los compuestos **X** e **Y** son enantiómeros

(iii) Los compuestos **X** e **Y** son diastereómeros

(ii) Los compuestos **X** e **Y** son isómeros geométricos

(iv) Los compuestos **X** e **Y** no presentan estereoisomería

(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **A** en **X** e **Y** en el correspondiente recuadro. **6 Marcas**





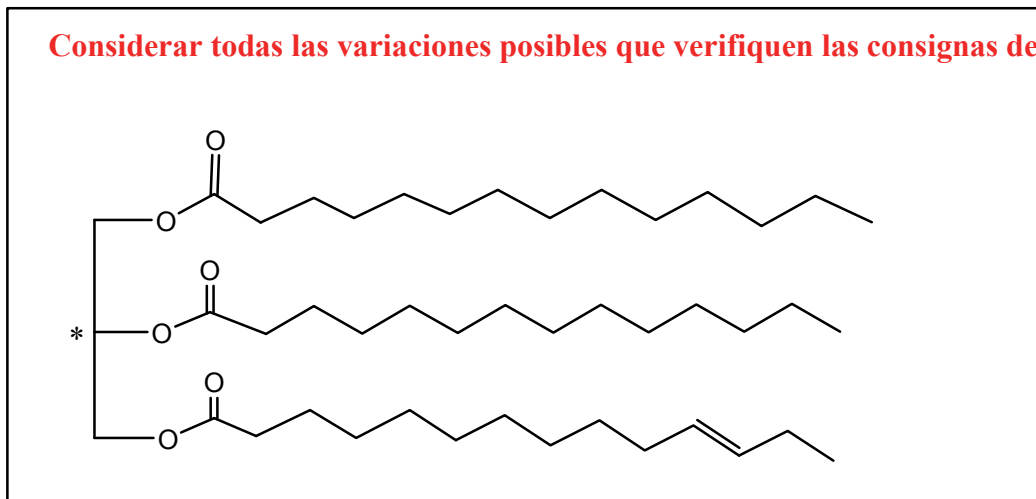
21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

Problema 2. (20 Puntos)

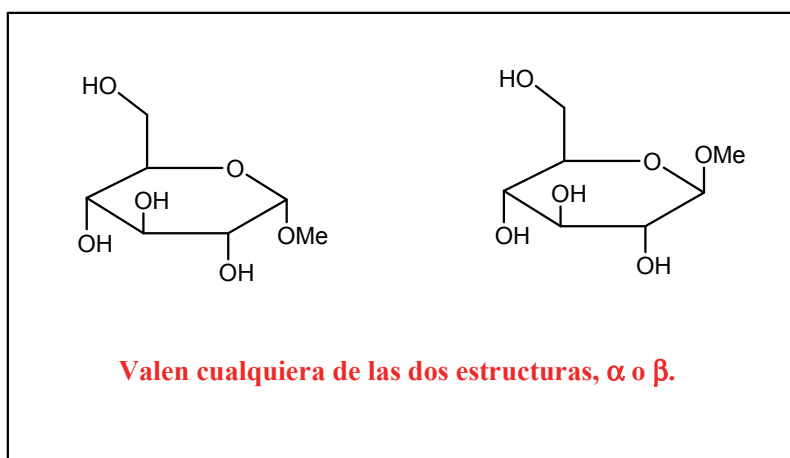
25 Marcas Totales

(a) Dibuja la estructura de un triglicérido en el siguiente recuadro y que presente las siguientes características: i) actividad óptica, ii) consuma 1 mol de hidrógeno (H_2 / Pt) y iii) la hidrólisis básica libera sólo dos tipos de ácidos grasos, en relación 2 a 1. **10 Marcas**

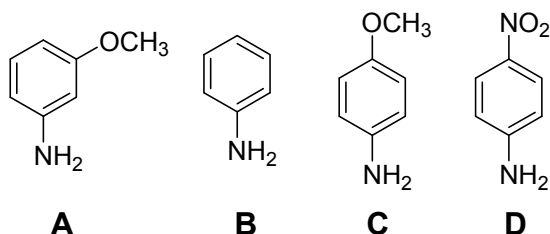
Considerar todas las variaciones posibles que verifiquen las consignas del ejercicio.



(b) Dibuja la estructura del metil glicósido de la D-Glucosa en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro. **10 Marcas**



(c) Tú cuentas con la siguiente serie de compuestos:



Ordénalos por basicidad creciente en el correspondiente recuadro. **5 Marcas**

D < B < A < C

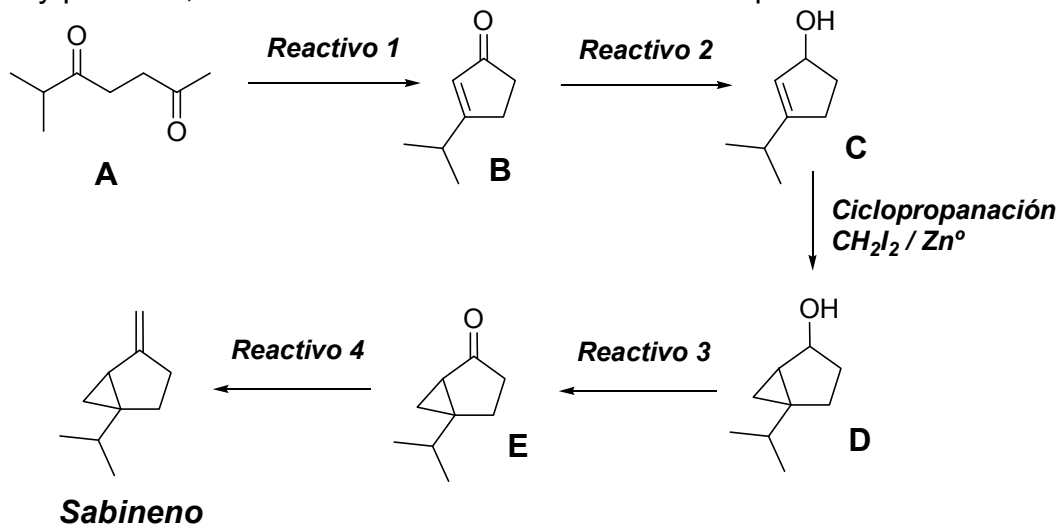


21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

Problema 3. (25 Puntos)

47 Marcas Totales

(a) El **sabineno** es un monoterpeno que existe en los aceites de los cítricos y de las plantas. Dicho compuesto se ha logrado sintetizar en el laboratorio, partiendo de la 6-metil-2,5-heptanodiona y para ello, se realizó la secuencia de reacciones que se indica en el esquema.



(i) Sugiera los reactivos necesarios para realizar cada una de las transformaciones químicas planteadas.

12 Marcas; 3 Marcas c/ reactivo correcto

Reactivo 1 i) EtOK / EtOH y calor
 ii) NH₄Cl s.s.
También se considerará válido los reactivos:
Et₃N / THF y calor así como KOH / EtOH y calor

Reactivo 2

NaBH₄ / MeOH a 25°C

Reactivo 3 **Cualquier agente oxidante.**
CrO₃ / Piridina
K₂Cr₂O₇ / H⁺
PCC
PCD

Reactivo 4

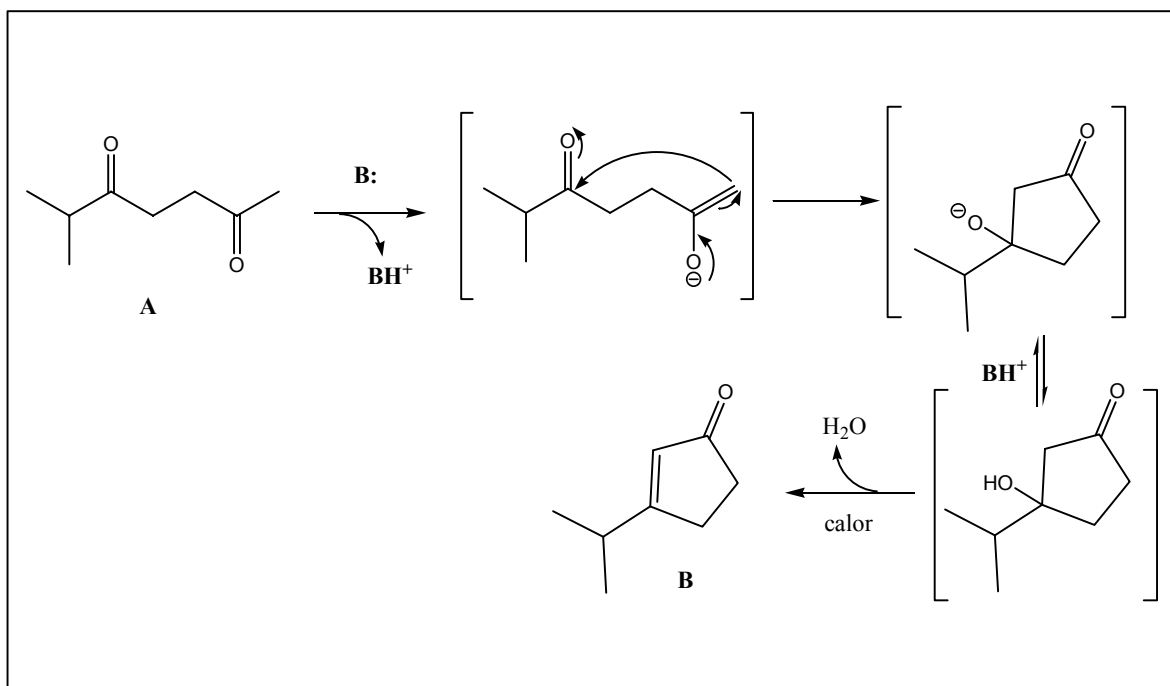
CH₃I / Ph₃P / DMSO o THF

(ii) Escriba detalladamente el mecanismo de la transformación de **A** a **B** en el correspondiente recuadro.

9 Marcas; 3 marcas por c/intermediario correcto

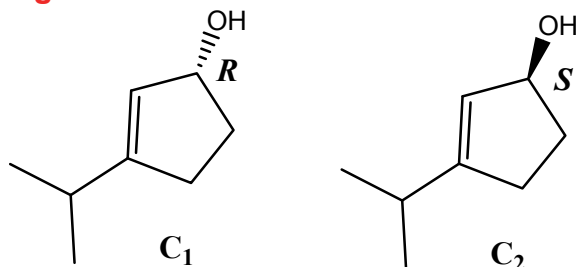


21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS



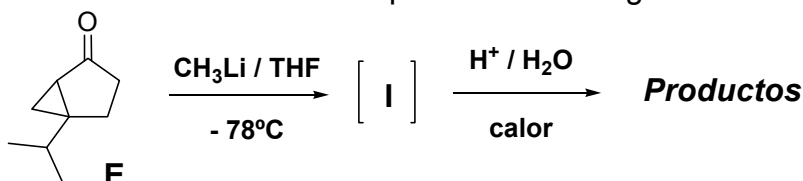
(iii) ¿Cuántos estereoisómeros se generan al pasar del compuesto **B** al **C**? Dibújelos en el correspondiente recuadro, y si corresponde, asigne la configuración absoluta del centro estereogénico.

8 Marcas, 3 Marcas por c/ enantiómero; 1 Marca por c/ correcta asignación de la configuración absoluta.



Se obtienen dos estereoisómeros ya que la reacción de reducción ocurre por ambas caras y no hay un inductor quiral presente en el sistema.

(iv) ¿Qué productos se obtienen al tratar al compuesto **E** de la siguiente manera?

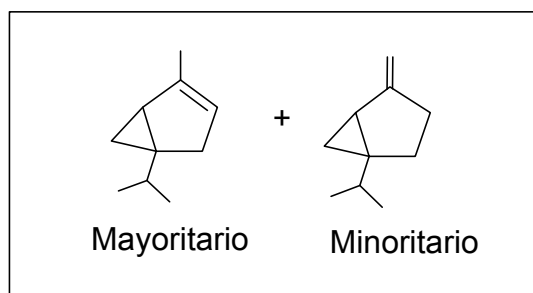


Dibuja las estructuras de los productos en el correspondiente recuadro.

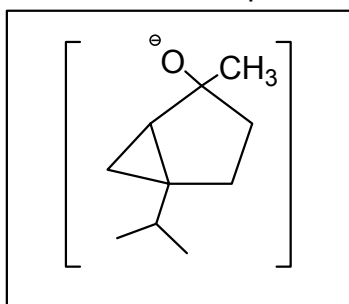
6 Marcas; 3 marcas por cada producto correcto.



21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

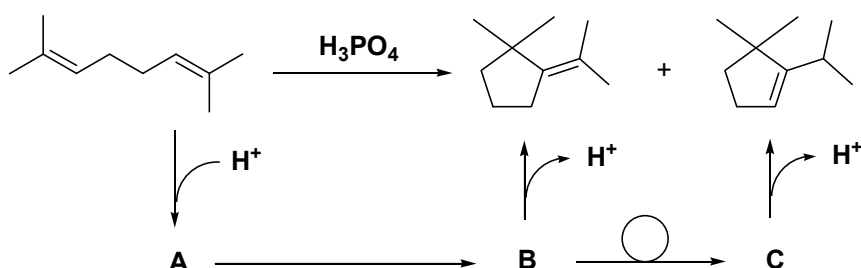


(v) Dibuje la estructura del intermediario I en el correspondiente recuadro. **3 Marcas**

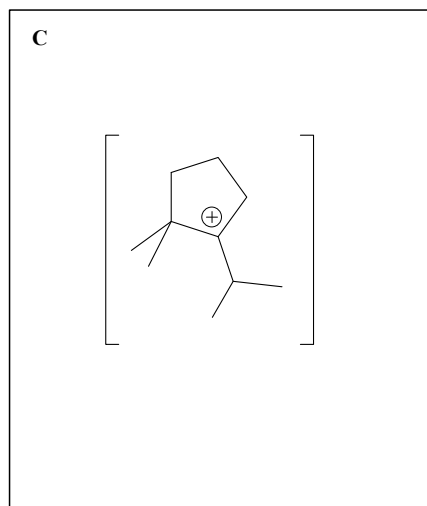
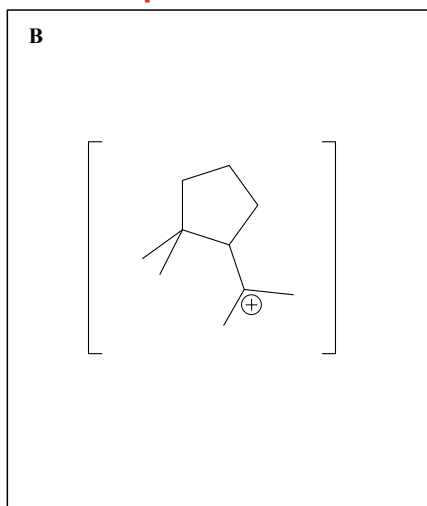
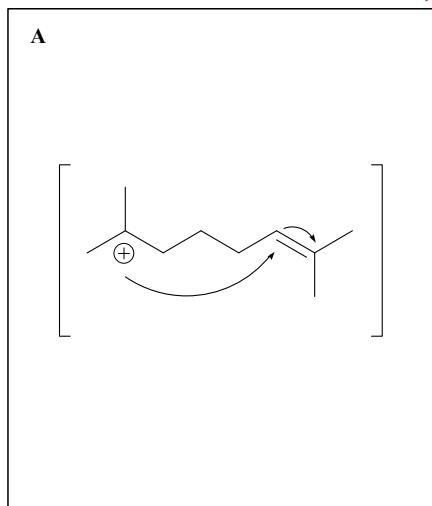


(b) Los terpenos suelen reaccionar fácilmente cuando se los trata con un ácido de Lewis, siendo el más simple el ion protón: H^+ .

En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo el siguiente experimento:



Dibuje las estructuras de los intermediarios carbocatiónicos **A**, **B** y **C** en los correspondientes recuadros. **9 Marcas; 3 Marcas por c/ intermediario correcto.**





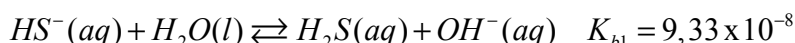
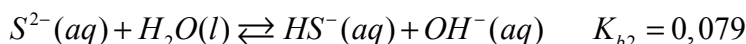
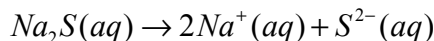
21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

Problema 4. (25 Puntos)

41 Marcas Totales

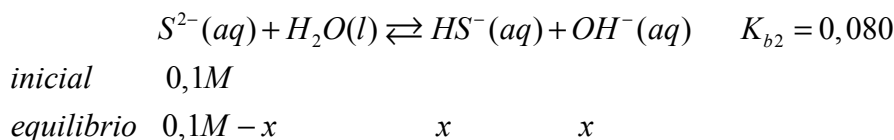
(a) Calcula la concentración de todas las especies presentes en una solución acuosa de Na_2S 0,1 M. (Datos: pK_a 's H_2S : 6,97 y 12,90; $\text{pK}_w = 14$) **15 marcas (3 marcas por cada concentración correcta).**

Primero planteamos los equilibrios presentes:



Dado que la constante K_{b1} es mucho más chica que K_{b2} , se puede despreciar este último equilibrio y, entonces, se puede asumir que las especies mayoritarias en solución van a ser S^{2-} y HS^- . Además, se puede ver que el pH de la solución va a ser básico.

Entonces:



Luego, planteando la expresión para K_{b2} se puede despejar x:

$$K_{b2} = 0,079 = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

De resolver la cuadrática se obtiene que $x = 0,058$.

Entonces: **$[\text{OH}^-] = 0,058 \text{ M}$** y **$[\text{HS}^-] = 0,058 \text{ M}$** .

Luego, $[\text{S}^{2-}] = 0,1 \text{ M} - x$. Por lo tanto, **$[\text{S}^{2-}] = 0,042 \text{ M}$** .

Como $K_w = 1 \times 10^{-14}$, entonces **$[\text{H}^+] = 1,72 \times 10^{-13} \text{ M}$** .

Como la concentración de H_2S fue despreciada (al despreciarse el equilibrio que involucra a K_{b1}), hay que plantear la expresión de K_{b1} para poder conocerla:

$$K_{b1} = 9,35 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]}$$

Como $[\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$ entonces: **$[\text{H}_2\text{S}] = 9,33 \times 10^{-8}$** .

Donde efectivamente se ve que su concentración es despreciable frente $[\text{HS}^-]$ y $[\text{S}^{2-}]$, entonces, estuvieron bien las suposiciones efectuadas.

(b) El amoníaco (NH_3), a temperatura ambiente, es un gas incoloro de olor muy penetrante y nauseabundo. Se produce naturalmente por descomposición de la materia orgánica y también se fabrica industrialmente. Se disuelve fácilmente en agua y generalmente se vende en forma líquida. La cantidad de amoníaco producido industrialmente cada año es casi igual a la producida



21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

por la naturaleza. El amoníaco es producido naturalmente en el suelo por bacterias, por plantas y animales en descomposición y por desechos de animales. Es esencial para muchos procesos biológicos. Se utiliza principalmente para fabricar abonos, en textiles, plásticos, explosivos, en producción de papel, productos de limpieza domésticos, refrigerantes, entre otros. Su nombre fue dado por el químico sueco Torbern Bergman.

(i) Se desean preparar 250 mL de una solución reguladora de pH = 9,15. Para ello dispones únicamente en el laboratorio de una solución de amoníaco 1,10 M y otra de cloruro de amonio 8% p/V. ¿Qué volumen de cada solución deberás utilizar para preparar dicha solución reguladora? (Datos: $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$; Ar: N = 14, H = 1, Cl = 35,5) **8 marcas**

Para calcular los volúmenes se puede utilizar la ecuación de Henderson:

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]}$$

En primer lugar será necesario expresar la concentración de NH_4Cl en molar, para ello:

$$8\% \text{ p/V } NH_4Cl = \frac{8g \text{ } NH_4Cl}{100 \text{ ml}} = \frac{0,1495 \text{ mol}}{100 \text{ ml}} \Rightarrow 1,495M$$

Luego, en la ecuación de Henderson: $[NH_3] = \frac{1,10M V_{NH_3}}{250 \text{ mL}}$ y $[NH_4^+] = \frac{1,495M V_{NH_4Cl}}{250 \text{ mL}}$

$$\text{Entonces: } 9,15 = 9,25 + \log \frac{\frac{1,10M V_{NH_3}}{250 \text{ mL}}}{\frac{1,495M V_{NH_4Cl}}{250 \text{ mL}}} = \frac{1,10M V_{NH_3}}{1,495M V_{NH_4Cl}}$$

Como: $V_{total} = 250 \text{ mL} = V_{NH_3} + V_{NH_4Cl} \Rightarrow V_{NH_4Cl} = 250 \text{ mL} - V_{NH_3}$

$$\text{Luego: } -0,10 = \log \frac{1,10M V_{NH_3}}{1,495M (250 \text{ mL} - V_{NH_3})}$$

Despejando se obtiene que:

$$\boxed{V_{NH_3} = 129,8 \text{ mL}}$$
$$\boxed{V_{NH_4Cl} = 120,2 \text{ mL}}$$

(ii) Calcula la máxima cantidad (en gramos) de $MnCl_2$ que podrás agregar a 100 mL de la solución reguladora del punto anterior para no observar aparición de precipitado. Asume que el agregado de sólido no produce variación de volumen. (Datos: $pK_{ps} \text{ Mn(OH)}_2 = 12,72$; Ar: Mn = 54,94, Cl = 35,5) **6 marcas**

De aparecer precipitado, será $Mn(OH)_2$. La solución reguladora del punto anterior tiene un pH = 9,15 (es dato!). Entonces, la concentración de OH^- será $1,41 \times 10^{-5} \text{ M}$.

La máxima concentración de Mn^{2+} en solución para que no aparezca precipitado de $Mn(OH)_2$ estará dada por la que se obtiene a partir de la expresión del K_{ps} de $Mn(OH)_2$:

$$K_{ps} = 1,9 \times 10^{-13} = [Mn^{2+}][OH^-]^2$$

Reemplazando con la concentración de OH^- de la solución reguladora, se obtiene que la máxima concentración de Mn^{2+} en solución será $9,56 \times 10^{-4} \text{ M}$.

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



21ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS
RESPUESTAS

Entonces, se tendrán, como máximo, $9,56 \times 10^{-4}$ moles de Mn^{2+} en 1000 mL de solución.

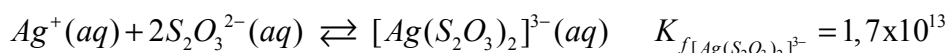
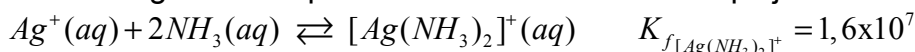
Como se pide en 100 mL de solución reguladora, entonces la máxima cantidad de moles de Mn^{2+} que se podrán tener disueltos será $9,56 \times 10^{-5}$ moles.

Como se pide la máxima cantidad en gramos de $MnCl_2$ que podrá ser agregada, entonces con el dato de $M_r MnCl_2 = 125,94$ g/mol se obtiene lo pedido:

$$m_{\max} MnCl_2 = 0,012 \text{ g}$$

(iii) Si se parte de una solución de $[AgNO_3] = 5 \times 10^{-3}$ M, $[NH_3] = 1,10$ M y $[Na_2S_2O_3] = 1,35$ M, calcula la concentración de Ag^+ , $[Ag(NH_3)_2]^+$ y $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ en el equilibrio. (No consideres la hidrólisis del amoníaco para efectuar los cálculos). (Datos: $K_f [Ag(NH_3)_2]^+ = 1,6 \times 10^7$; $K_f [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 1,7 \times 10^{13}$) **12 marcas (4 por cada concentración correcta)**

En solución existen los siguientes equilibrios de formación de complejos:



Entonces: $[Ag^+]_{total} = 5 \times 10^{-3} M = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2]^+ + [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

En primer lugar, como la concentración de Ag^+ es mucho más baja que la de los ligandos NH_3 y $S_2O_3^{2-}$, y además las constantes de formación presentan valores altos, se puede suponer que la concentración de Ag^+ libre en el equilibrio será despreciable.

Por otro lado, dado que la formación de $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ presenta una constante de equilibrio mucho más grande que la de $[Ag(NH_3)_2]^+$ (siendo similares las concentraciones de NH_3 y $S_2O_3^{2-}$), entonces la concentración de $[Ag(NH_3)_2]^+$ será despreciable frente a la de $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

De esta manera: $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 5 \times 10^{-3} M$. Luego, $[S_2O_3^{2-}]_{equilibrio} = 1,35 M$.

Reemplazando en K_f de $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$:

$$K_{f[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}} = 1,7 \times 10^{13} = \frac{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{5 \times 10^{-3}}{[Ag^+](1,35)^2}$$

Despejando se obtiene que: $[Ag^+] = 1,61 \times 10^{-16} M$

(valor realmente despreciable frente a $5 \times 10^{-3} M$, tal cual se supuso)

Luego, para conocer la concentración de $[Ag(NH_3)_2]^+$ será necesario recurrir a la expresión de su constante de formación:

$$K_{f[Ag(NH_3)_2]^+} = 1,6 \times 10^7 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{1,61 \times 10^{-16} (1,10)^2}$$

Despejando se obtiene que: $[Ag(NH_3)_2]^+ = 3,12 \times 10^{-9} M$

(valor realmente despreciable frente a $5 \times 10^{-3} M$, tal cual se supuso)