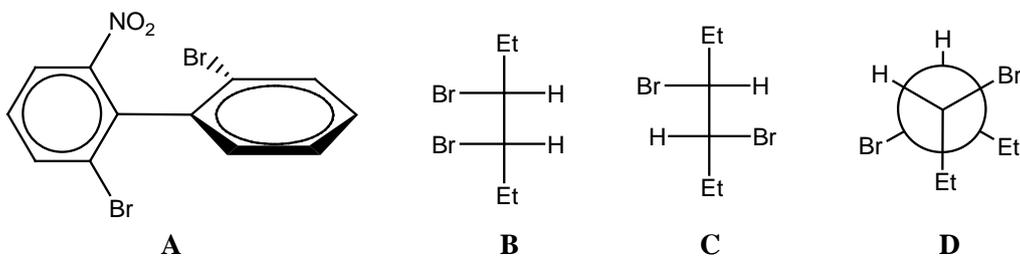


24^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
 1 DE OCTUBRE DE 2014
 CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

EJERCICIO 1.

(a) Dados los siguientes compuestos:



Indica cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I). Escribe las letras C o I en el correspondiente recuadro.

(i) El compuesto **A** no presenta carbonos asimétricos por lo tanto el valor de α_D es cero.

(iv) El compuesto **B** es el diastéromero de **D**.

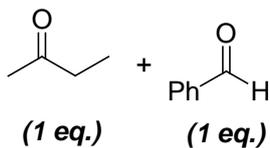
(ii) El compuesto **B** es el enantiómero de **C**.

(v) El compuesto **C** presenta actividad óptica.

(iii) Los compuestos **C** y **D** son la misma molécula.

(vi) El compuesto **B** no es un compuesto *meso*.

(b) ¿Qué productos se obtienen en las siguientes reacciones? Dibuja dichos productos en los correspondientes recuadros.



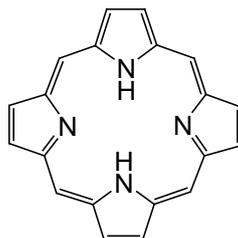
i) *t*-BuOK / *t*-BuOH
 70°C
 ii) H₃O⁺

i) LDA / éter
 - 78°C
 ii) NH₄Cl s.s. (25°C)



N.B.: eq. significa equivalente químico.

(c) La siguiente estructura se la denomina **Porfirina**:



(i) ¿Es la porfirina un compuesto aromático? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

Sí No

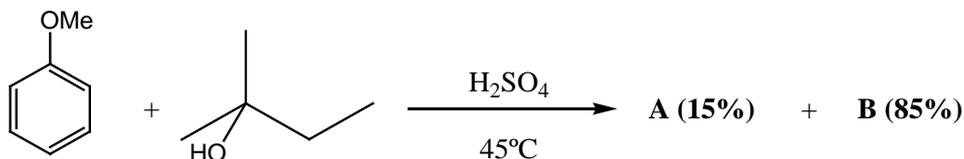
(ii) ¿Cuántos electrones π presenta la porfirina? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

4 18 26 22 10

(iii) ¿Para la porfirina, cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

- (i) La porfirina no verifica la regla de Hückel.
- (ii) La porfirina es una molécula plana.
- (iii) La porfirina verifica la regla de Hückel.
- (iv) Los orbitales *p* de la porfirina se solapan entre ellos.
- (v) En la molécula de porfirina los anillos aromáticos no están conjugados.

EJERCICIO 2. (a) Los alcoholes terciarios, alilílicos y bencílicos se deshidratan fácilmente en un medio ácido fuerte y con calor para dar un carbocatión muy estable en esas condiciones experimentales. Para ilustrar la reactividad de esta especie carbocatiónica, en el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo la siguiente reacción química.



(i) Indica de qué tipo de reacción se trata. Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.

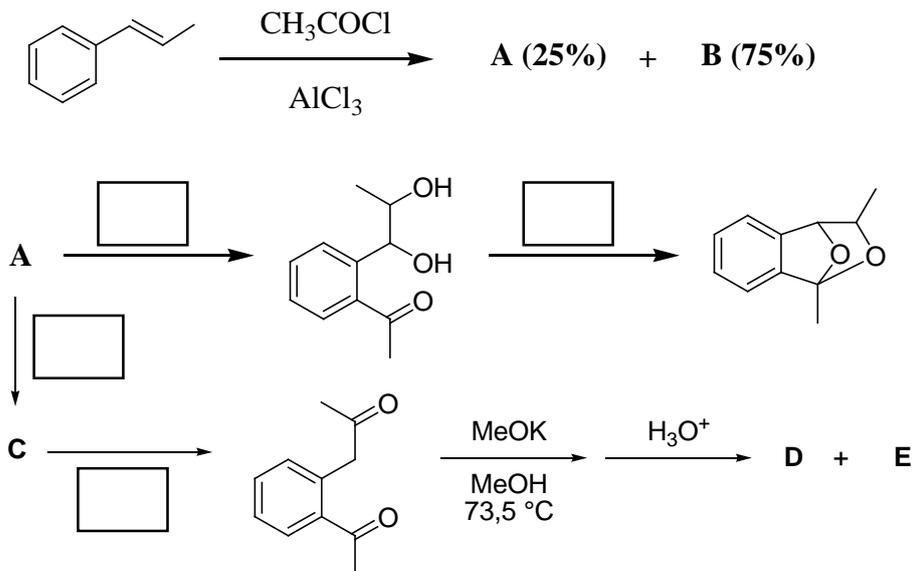
- | | | | |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| S_N1 | <input type="checkbox"/> | SEA | <input type="checkbox"/> |
| Adición electrofílica | <input type="checkbox"/> | Sustitución nucleofílica | <input type="checkbox"/> |

(ii) Dibuja las estructuras de los compuestos **A** y **B**.

(iii) Escriba las estructuras de resonancia del intermediario que se forma en la reacción para dar el compuesto **B**.

(iv) Dibuja un diagrama de energía potencial (E_p) vs. Coordenada de reacción para la obtención del compuesto **B**.

(b) Completa el siguiente esquema de reacciones indicando los reactivos necesarios para realizar las transformaciones químicas y las estructuras de los compuestos **A**, **B**, **C**, **D** y **E**.



Reactivos: (1) OsO_4 / CH_2Cl_2 ; (2) CrO_3 , piridina; (3) H^+ ; benceno; (4) i) B_2H_6 ; ii) H_2O_2 / NaOH

EJERCICIO 3.

(a) Se desea preparar 1 L de una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$. Para ello dispones de las siguientes soluciones y datos:

- Solución de ácido propiónico (HPr) 1,0 M
- Solución de HCl 5,0 M
- Solución de propionato de sodio (NaPr) 1,0 M
- Solución de NaOH 1,0 M
- Agua destilada
- $\text{pK}_a \text{ HPr} = 4,60$

Tu docente de laboratorio te indica, además, que en la solución reguladora a preparar, se debe cumplir que la concentración de la base conjugada sea 0,30 M.

(i) Indica el par ácido-base conjugado que regula a $\text{pH} = 4,50$.

(ii) Determina la concentración del ácido conjugado en la solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$.

(iii) Tu compañero Rolo te quiere ayudar y para ello te sugiere que una forma de preparar la solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ es utilizando las soluciones de NaPr y de HPr y llevando a un volumen final de 1 L mediante el agregado de agua destilada. Calcula los volúmenes de las soluciones de NaPr y de HPr necesarios para preparar 1 L de solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$.

(iv) Por otro lado, tu compañero Javier te comenta que hay otra forma de preparar la solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$: agregar en un matraz de 1 L 678 mL de la solución de NaPr y 150 mL de la solución de HCl , y llevar a volumen con agua destilada. Justifica, realizando los cálculos que consideres necesarios, si tu compañero Javier te dio la indicación correcta.

(v) Determina el cambio de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH final} - \text{pH inicial}$) que ocurre cuando a 500 mL de la solución reguladora preparada se le adicionan, sin cambio de volumen, 5×10^{-2} moles de NaOH .

(vi) Finalmente, tu compañero Alejandro te dice que también es posible preparar la solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ mediante el empleo de las soluciones de NaPr y de NaOH , llevando a volumen con agua destilada. Justifica en no más de 5 renglones si Alejandro tiene o no razón.

(b) Si se mezclan $50,0 \text{ mL}$ de solución de BaCl_2 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ con $25,00 \text{ mL}$ de solución de Na_2SO_4 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$:

(i) ¿Cuál es la concentración de Ba^{2+} en la solución resultante?

(ii) ¿Cuál es la concentración de SO_4^{2-} en la solución resultante?

(iii) Determina la masa de BaSO_4 (en miligramos) que precipita.

Dato: $K_{\text{ps}} \text{BaSO}_4 = 1,5 \times 10^{-9}$.