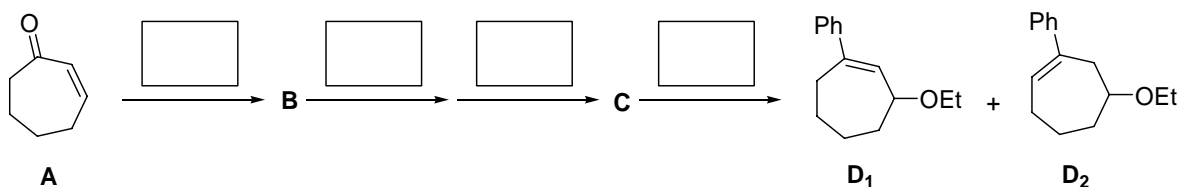


25ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
 1 DE OCTUBRE DE 2015
 CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

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.(i) La transformación del compuesto **A** a los productos **D₁** y **D₂** se puede realizar fácilmente en sólo tres pasos de reacción tal cual se indica en el esquema.

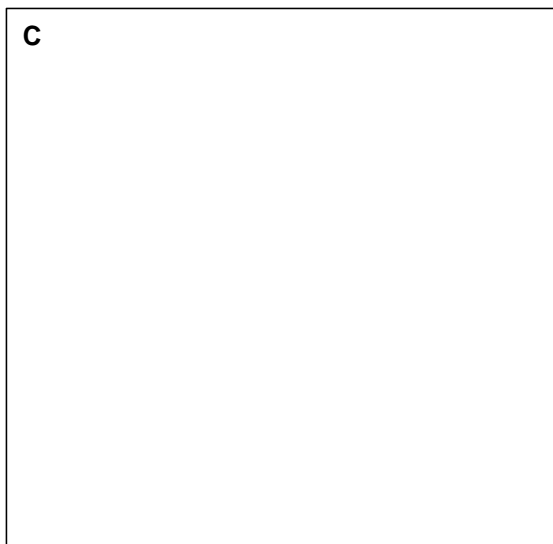
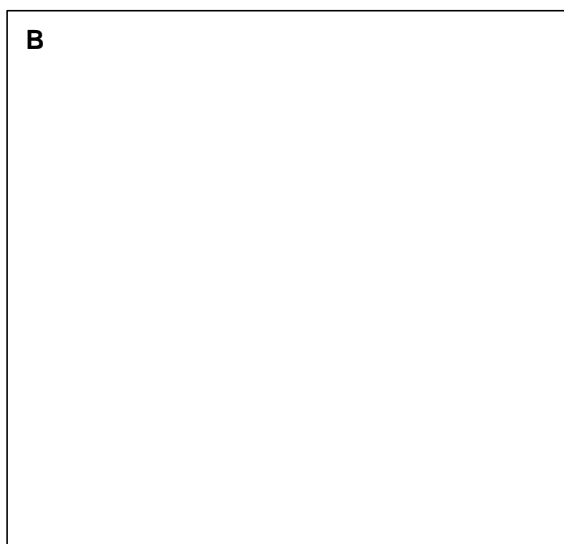


Para realizar dicha transformación cuentas con los siguientes reactivos:

- 1) HCl (0,10 M) a 65,3 °C 2) PhLi / éter a - 20 °C 3) EtOH / DMF a 40 °C 4) NH₄Cl s.s.

(a) Escribe los reactivos correctos en los casilleros del esquema.

(b) Dibuja las estructuras de los intermediarios **B** y **C** en los correspondientes recuadros.



(c) ¿Cuántos estereoisómeros de **B** se forman en la transformación de **A** a **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

1) Se forman dos estereoisómeros.

2) Se forman un par de enantiómeros.

3) Se forman un par de diastereómeros.

4) No se forman estereoisómeros.

(d) ¿Cuál es la función de la solución saturada de cloruro de amonio? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

1) La función es la de protonar al carbonilo.

2) La función es la de protonar el alcóxido.

3) La función es la de protonar el alcóxido y deshidratarlo.

4) No cumple con ninguna función.

(e) ¿Cuántos estereoisómeros presentará el compuesto D_1 ? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

1) No presenta estereoisómeros.

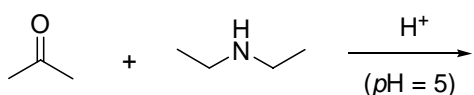
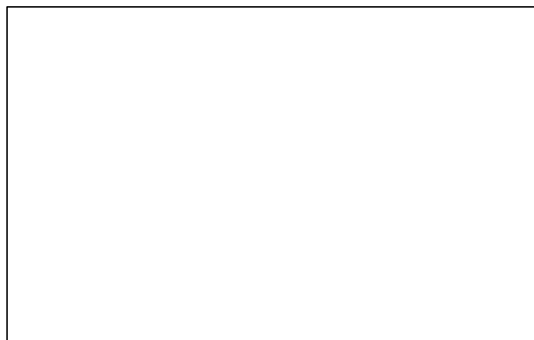
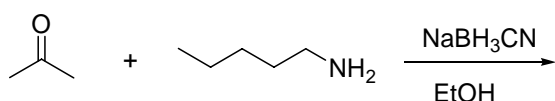
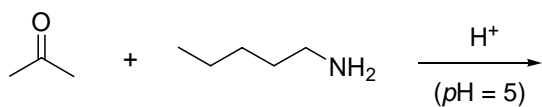
2) Presentará dos estereoisómeros.

3) Presentará un par de enantiómeros.

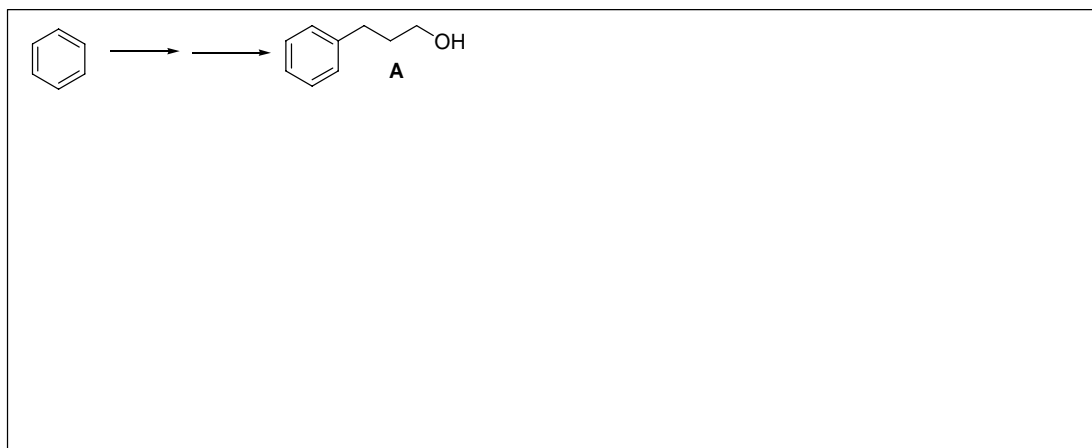
4) Presentará un par de diastereómeros.

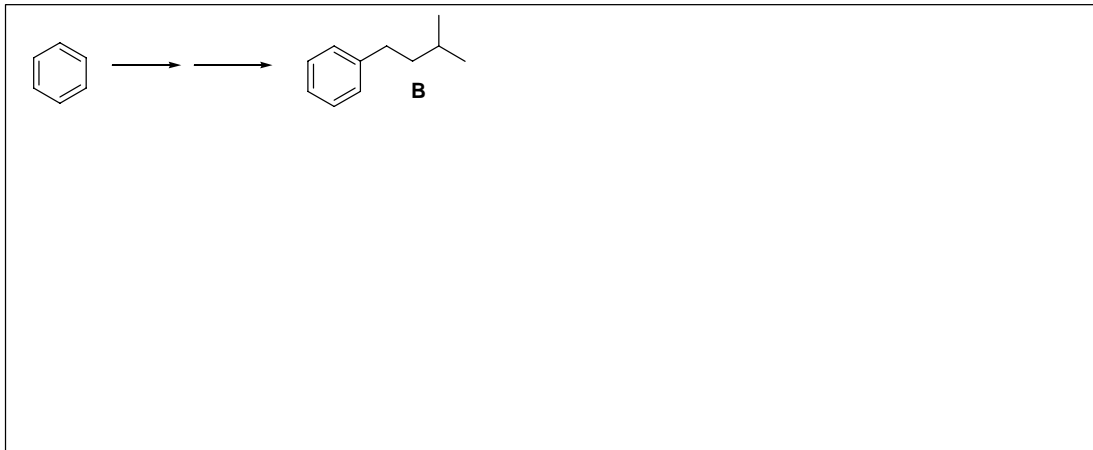
(f) Escriba detalladamente el mecanismo de reacción de la transformación de C a D_1 .

(ii) Dibuje en los correspondientes recuadros los productos que se obtienen en las reacciones que se indican a continuación.

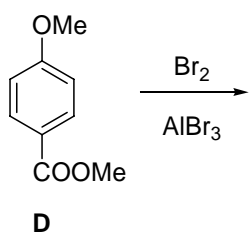
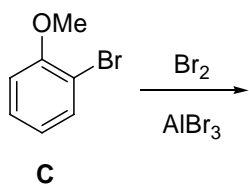


Ejercicio 2. (i) Los compuestos **A** y **B** se pueden preparar en dos pasos partiendo de benceno y cualquier otro compuesto orgánico e inorgánico que considere necesario. Muestra la secuencia para cada compuesto en los correspondientes recuadros.

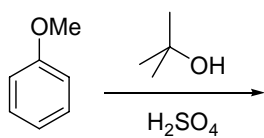




(ii) ¿Cuáles regioisómeros se forman cuando se tratan a los compuestos **C** y **D** con 1 mol de Br_2 en presencia de AlBr_3 ? Dibuja los regioisómeros en los correspondientes recuadros.



(iii) Dibuja los productos que se obtienen en el correspondiente recuadro.



Ejercicio 3.

(a) Se conoce como “Tris” al compuesto orgánico tris(hidroximetil)aminometano, de fórmula $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$. Se utiliza ampliamente en bioquímica y biología molecular, en particular para preparar soluciones reguladoras (por ejemplo, buffers Tris-HCl y Tris-Gly). Es una amina primaria que presenta un equilibrio ácido-base responsable de su capacidad reguladora de pH. El “Tris” tiene un pK_a de 8,06, lo que le aporta capacidad reguladora efectiva en un intervalo de pH entre 7,0 y 9,2 aproximadamente. A partir de ahora puedes nombrar a la forma básica como “Tris” y a su ácido conjugado como “Tris- H^+ ”.

(i) Si se disuelven 12,43 g de “Tris” ($M_r = 121,135$) y 4,67 g de “Tris-HCl” ($M_r = 157,596$) en agua hasta obtener 1,00 L de solución, ¿cuál es el pH de la solución resultante?

pH = _____

(ii) Se desean preparar 50,0 mL de una solución reguladora de $\text{pH} = 7,80$ para utilizarla en un medio de cultivo celular. Para ello, cuentas únicamente en el laboratorio con una solución de “Tris” de concentración 0,08 M y con otra solución de “Tris-HCl” de concentración 0,03 M. Determina los volúmenes de cada solución que deberás utilizar para preparar la solución reguladora requerida. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Volumen de “Tris” 0,08 M = _____ mL

Volumen de “Tris-HCl” 0,03 M = _____ mL

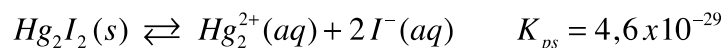
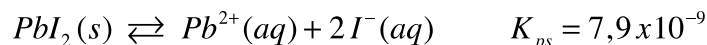
(iii) Si a la solución del ítem (i) se le agregan 12,0 mL de una solución de HCl de concentración 1,00 M, ¿cuál es el nuevo valor de pH? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

pH = _____

(iv) A lo largo de este problema se han ejemplificado distintas formas de preparar una solución reguladora de pH basada en “Tris”. ¿De qué otra/s manera/s podrías prepararla? Marca con una “X” todas las respuestas que consideres correctas:

1- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris” y HCl.	<input type="checkbox"/>
2- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris” y NaOH.	<input type="checkbox"/>
3- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris-HCl” y HCl.	<input type="checkbox"/>
4- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris-HCl” y NaOH.	<input type="checkbox"/>

(b) La técnica de precipitación puede ser utilizada para separar los iones presentes en una solución. Por ejemplo, considera una solución que contiene iones plomo (II) (Pb^{2+}) y mercurio (I) (Hg_2^{2+}), cada uno en una concentración de 0,010 M. Ambos cationes forman ioduros insolubles, tal cual se muestra a continuación:



(i) Determina la concentración de I^{-} necesaria para que comience a precipitar Hg_2I_2 .

$$[I^{-}] = \text{_____ M}$$

(ii) ¿Cuál será la concentración de Hg_2^{2+} en solución cuando comienza a precipitar PbI_2 ?

$$[Hg_2^{2+}] = \text{_____ M}$$

(iii) Si a 1,0 L de la solución de $[Pb^{2+}] = [Hg_2^{2+}] = 0,010 \text{ M}$ se le agrega $KI(s)$ (sin cambio de volumen) hasta que la concentración de I^{-} en solución es $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, determina la concentración de Pb^{2+} y Hg_2^{2+} en el equilibrio. Indica, además, si de esta manera es posible separar ambos cationes, teniendo en cuenta para ello que el catión que forma el ioduro más soluble no debe precipitar, mientras que el que forma el ioduro más insoluble debe tener una concentración final máxima en solución de $1 \times 10^{-6} \text{ M}$.

$[\text{Pb}^{2+}] = \text{_____ M}$

$[\text{Hg}_2^{2+}] = \text{_____ M}$

¿Es posible la separación de ambos cationes? _____