

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
5 DE OCTUBRE DE 2016
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.

Problema 1. (A) Cada uno de los compuestos **A**, **B** y **C** se trataron con solución metanólica de AgNO_3 . Se observó que presentaban reactividades muy diferentes, tal cual se indica en el esquema.



A

poco reactivo
frente a la Ag^+

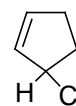
El AgCl aparece
a los 15 minutos



B

reactivo
frente a la Ag^+

El AgCl aparece
a los 2 minutos



C

muy reactivo
frente a la Ag^+

El AgCl aparece
inmediatamente

(1) En función de los resultados experimentales arriba descriptos, indica si las siguientes afirmaciones son correctas. Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas en el correspondiente casillero.

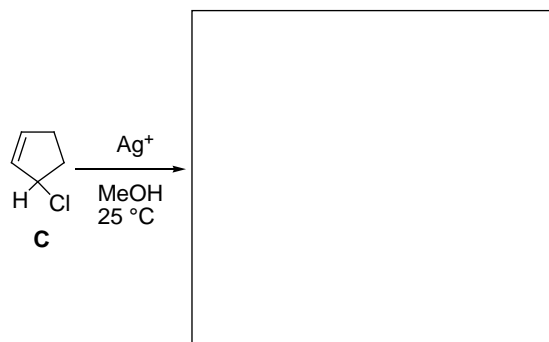
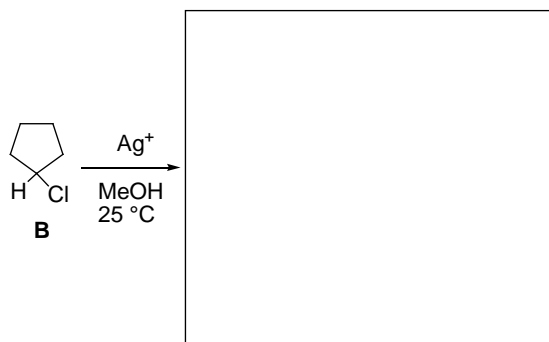
(i) El compuesto **C** es el más reactivo frente al ion Ag^+ porque se forma un carbocatión alílico.

(ii) El compuesto **B** presenta la misma reactividad que el compuesto **C** frente al ion Ag^+ .

(iii) El compuesto **A** es el menos reactivo por que el carbocatión que se forma no es aromático.

(iv) El comportamiento de **A**, **B** y **C** frente al ion Ag^+ depende del efecto estérico del átomo de cloro.

(2) Dibuja los productos que se obtienen en los siguientes casos en los correspondientes recuadros.



(3) ¿Cuál es el mecanismo de reacción involucrado en la reacción de los compuestos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas en el correspondiente casillero.

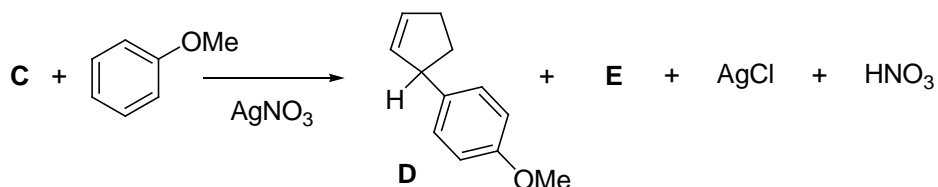
(i) Adición electrofílica.

(ii) Sustitución nucleofílica unimolecular.

(iii) Sustitución nucleofílica
bimolecular.

(iv) Sustitución electrofílica aromática .

(4) Se llevó a cabo la reacción entre el compuesto **C** y metoxibenceno en presencia de AgNO_3 , tal cual se indica a continuación:

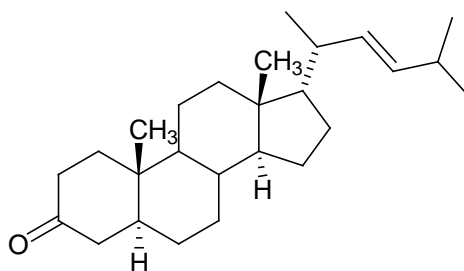


Escribe el mecanismo de la reacción involucrado para dar en compuesto **D** en el correspondiente recuadro.

(5) ¿Cuál es la estructura del regioisómero **E**? Dibújala en el correspondiente recuadro.

Regioisómero **E**

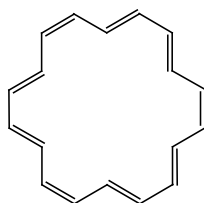
(B) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta la siguiente molécula?



Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

- | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| (i) 3 centros estereogénicos. | <input type="checkbox"/> | (ii) 5 centros estereogénicos. | <input type="checkbox"/> |
| (iii) 8 centros estereogénicos. | <input type="checkbox"/> | (iv) 9 centros estereogénicos. | <input type="checkbox"/> |

(c) La estructura del [18]-anuleno se indica continuación.



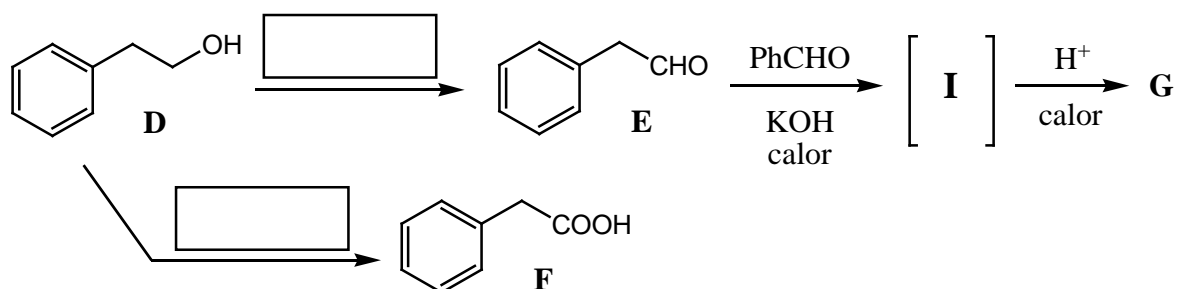
(i) ¿Cuántos electrones π presenta el [18]-anuleno? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.

- 4 18 26 22 10

(ii) Para [18]-anuleno, ¿cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas.

- | | |
|---|--------------------------|
| (i) El [18]-anuleno no verifica la regla de Hückel. | <input type="checkbox"/> |
| (ii) El [18]-anuleno es una molécula plana. | <input type="checkbox"/> |
| (iii) El [18]-anuleno verifica la regla de Hückel. | <input type="checkbox"/> |
| (iv) Los orbitales p del [18]-anuleno se solapan entre ellos. | <input type="checkbox"/> |
| (v) El [18]-anuleno presenta un sistema π extendido. | <input type="checkbox"/> |

Problema 2.(a) A partir del compuesto **D** se llevaron a cabo las siguientes transformaciones químicas, tal cual se indica en el esquema:



(1) ¿Cuáles son los reactivos necesarios para realizar las transformaciones de **D** a **E** y de **D** a **F**? Escríbelos en los correspondientes casilleros del esquema.

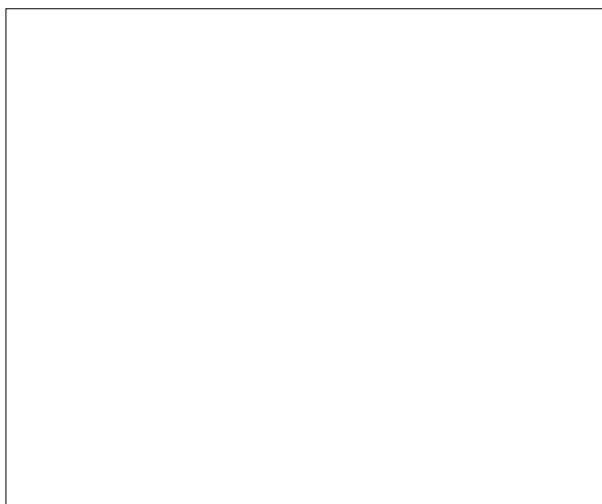
(2) Dibuja en el recuadro la estructura del compuesto **G**.



(3) En la transformación de **E** a **I**, ¿cuál es el mecanismo de reacción involucrado? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

- (i) Adición Nucleofílica (ii) Adición Electrofílica
- (iii) S_N1 (iv) Reacción de reducción

(4) Dibuja en el recuadro la estructura del intermediario **I**.



(5) ¿Cuántos estereoisómeros presenta el compuesto **G**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

El compuesto **G** presenta **2** estereoisómeros.

El compuesto **G** presenta **1** estereoisómeros.

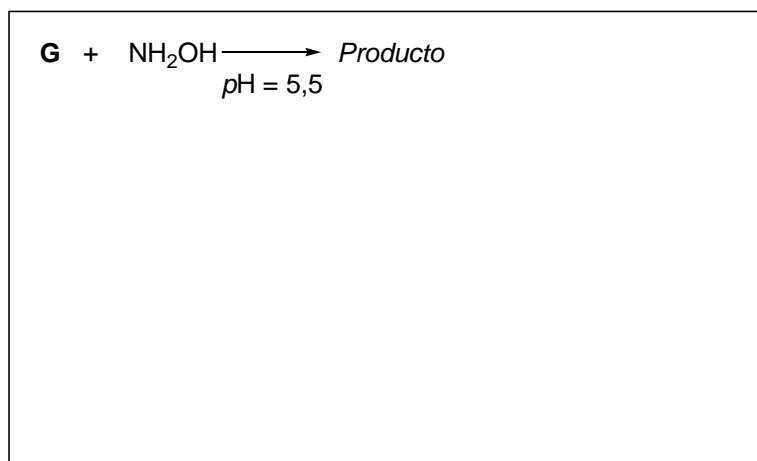
El compuesto **G** presenta **3** estereoisómeros.

(6) ¿Cuáles estereoisómeros se forman durante la reacción de formación de **G**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

(i) En la reacción se forma sólo el estereoisómero *Z*. (ii) En la reacción se forman ambos estereoisómeros, *E* y *Z*.

(iii) En la reacción se forma sólo el estereoisómero *E*. (iv) En la reacción no se forma ningún estereoisómero.

(7) ¿Cuál es el producto que se obtiene al tratar al compuesto **G** con hidroxilamina (NH_2OH)? Dibuja la estructura del producto en el recuadro.



Problema 3.

-A-Se conoce como BBS (por sus siglas en inglés “*boratebufferedsaline*”) a una solución reguladora basada en borato, utilizada por ejemplo en algunas técnicas bioquímicas con el fin de mantener el pH entre 8 y 10 aproximadamente. El ácido bórico (H_3BO_3) es un ácido monoprótico con $\text{pK}_a = 9,14$ a 25°C .

- (a) Se cuenta con una solución de BBS de concentración total (ácido + base conjugada) igual a 100 mM y $\text{pH} = 8,50$. Calcula las concentraciones H_3BO_3 y de H_2BO_3^- en el BBS.

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = \text{_____ mM}$$

$$[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = \text{_____ mM}$$

- (b) En un matraz aforado de 100,0 mL colocas 25,00 mL de solución de borato de sodio 100 mM. ¿Qué volumen de una solución de $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ deberás agregar para obtener 100,0 mL de solución de BBS de $\text{pH} = 8,50$?

V de HCl 1 M = _____ mL

- (c) Calcula el cambio de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) que se produce si a 100,0 mL de una solución que es 30 mM en borato de sodio y 70 mM en ácido bórico se le agregan, sin cambio de volumen, 0,1000 g de NaOH (s). (Dato: $M_r\text{NaOH} = 40 \text{ g/mol}$)

$$\Delta\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$$

La capacidad reguladora (β) de una solución *buffer* es una medida de que tan bien dicha solución resiste cambios de pH cuando se le agrega un ácido o una base fuerte. Se define como:

$$\beta = \frac{\partial C_b}{\partial \text{pH}} = -\frac{\partial C_a}{\partial \text{pH}}$$

Donde C_a y C_b corresponden al número de moles de ácido o de base fuerte por litro de solución necesarios para producir un cambio en una unidad en el pH. De esta manera, se deduce que β tiene unidades de mol/L, es decir, molar (M). Cuanto mayor la capacidad reguladora, más resistente es la solución al cambio de pH.

La capacidad reguladora (β) también se puede expresar de la siguiente manera:

$$\beta = 2,303 \left([H^+] + [OH^-] + \frac{K_a [H^+] [buffer]_{total}}{(K_a + [H^+])^2} \right)$$

Donde $[H^+]$ = concentración de H^+ en la solución *buffer*; $[OH^-]$ = concentración de OH^- en la solución *buffer*; K_a = constante de acidez del ácido de la solución *buffer*; $[buffer]_{total}$ = concentración total de la solución *buffer* (ácido + base conjugada).

- (d) Calcula la capacidad reguladora, a su propio pH, de una solución de BBS que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio.

$$\beta = \text{_____ M}$$

(e) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

i-La capacidad reguladora de una solución 100 mM en BSS vale 0,0576 si $\text{pH} = \text{pK}_a$ de H_3BO_3 .

ii-La capacidad reguladora de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es 10 veces más grande que el de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

iii-El pH de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es idéntico al de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

iv-El cambio de pH producido por el agregado de $2,5 \times 10^{-2}$ moles de NaOH sólido a 1 L de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es idéntico al observado si esa misma cantidad de NaOH sólido se agrega a 1 L de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

-B- Una solución contiene $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ambos en concentración 0,01 M. 100 mL de dicha solución se tratan con 100 mL de KIO_3 0,03 M y se verifica que la concentración de Ba^{2+} en la solución final (después de la mezcla) es $2,5 \times 10^{-3}$ M.

Datos: $K_{ps} \text{Pb}(\text{IO}_3)_2 = 3 \times 10^{-13}$; $K_{ps} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 6 \times 10^{-10}$.

(a) Determina la fracción de Ba(II) precipitada.

Fracción de Ba(II) precipitada = _____

(b) ¿Cuál es la concentración de Pb^{2+} en la solución final (después de la mezcla)?

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

(c) Marca con una X las opciones que consideres correctas:

i- Dado que la solución inicial contiene igual concentración de Pb^{2+} y de Ba^{2+} es de esperar, al agregar IO_3^- , que la fracción precipitada de Pb(II) sea mayor que la de Ba(II) ya que la solubilidad del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ es menor que la del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

ii- Si a los 100 mL de solución de $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ se le agrega solución de IO_3^- siempre precipitarán tanto $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ como $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, para cualquier valor de concentración de IO_3^- agregada.

iii- Como el $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ es más soluble que el $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ y teniendo en cuenta que la solución inicial contiene igual concentración de Pb^{2+} y de Ba^{2+} es de esperar que al agregar IO_3^- la concentración de Pb^{2+} en la solución final sea mayor que la de Ba^{2+} .

iv- Dado el valor de la concentración de IO_3^- agregada no es posible que precipiten Ba(II) y Pb(II) ambos al 100 %.

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>