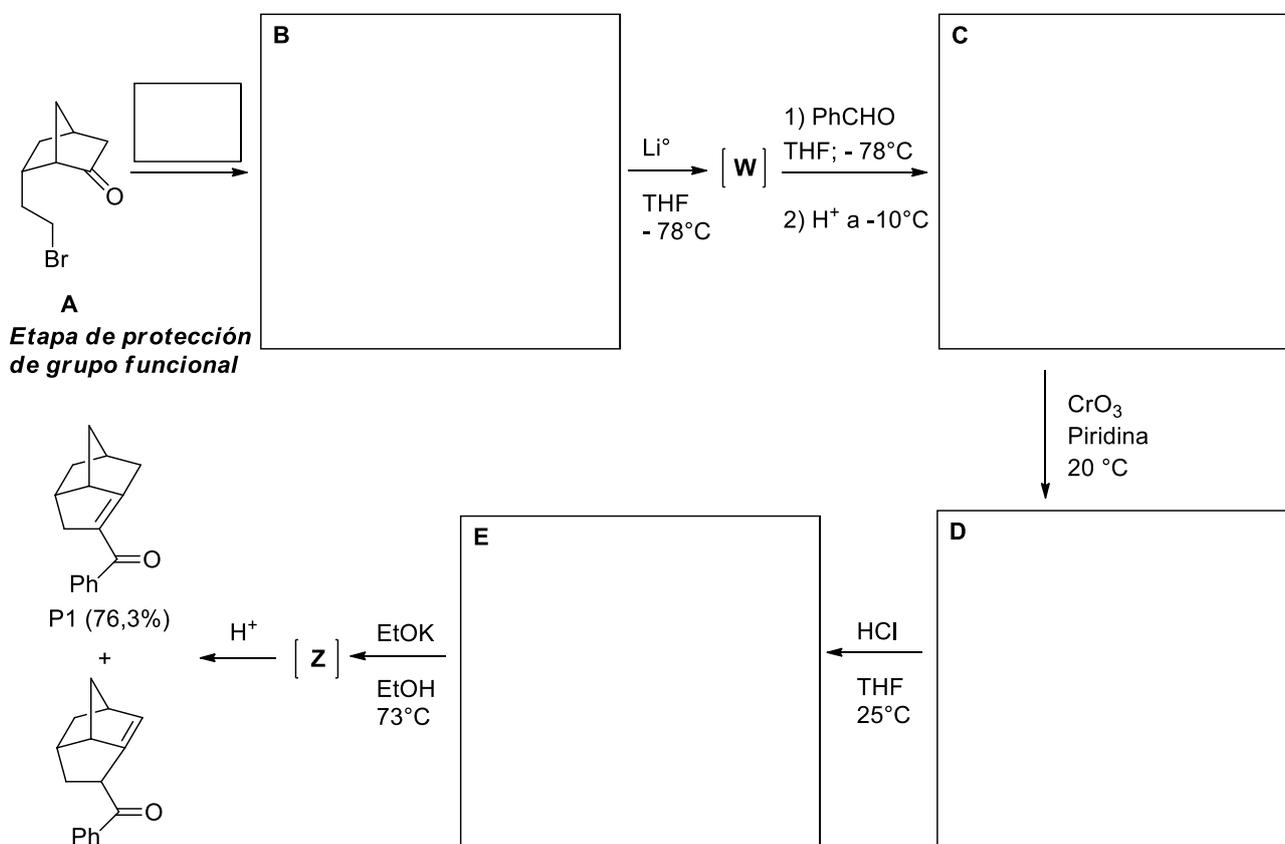


27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
18 DE SEPTIEMBRE DE 2017
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

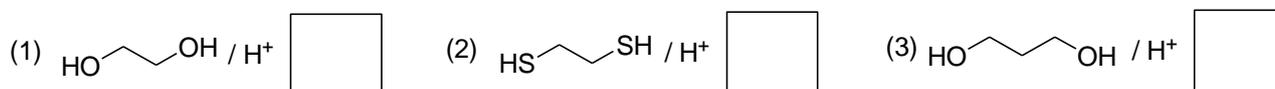
Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

EJERCICIO 1. En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo la siguiente secuencia de reacciones.

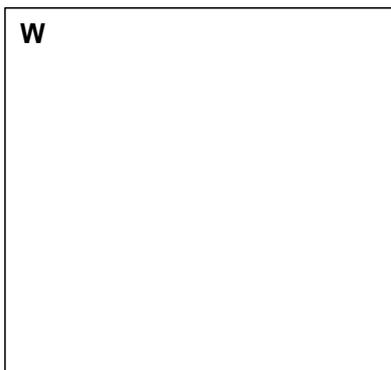


(a) Dibuja las estructuras de los compuestos **B**, **C**, **D** y **E** en los correspondientes recuadros indicados en el esquema.

(b) En la transformación de **A** a **B**, ¿cuál reactivo debería utilizar de los que se indican a continuación? Marca con una cruz (X) el/los reactivo/s que consideres adecuados para realizar dicha transformación.



(c) Dibuja la estructura del intermediario **W** en el correspondiente recuadro.



(d) En la transformación de **W** a **C**, ¿qué tipo de mecanismo de reacción está involucrado? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres adecuadas.

- | | | | |
|----------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| (i) Adición Nucleofílica | <input type="checkbox"/> | (iii) Sustitución Nucleofílica | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Adición Electrofílica | <input type="checkbox"/> | (iv) Sustitución Nucleofílica Unimolecular | <input type="checkbox"/> |

(e) Dibuja la estructura del intermediario **Z** en el correspondiente recuadro.

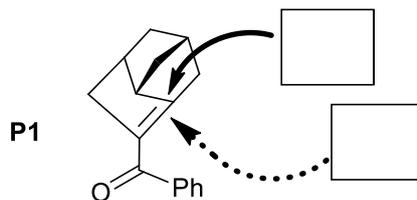


(f) El compuesto **P1** se obtiene con un buen rendimiento químico y es necesario justificarlo. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

- | | |
|---|--------------------------|
| (i) Porque el medio ácido tiene una concentración adecuada. | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar el alqueno menos sustituido. | <input type="checkbox"/> |
| (iii) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar el alqueno conjugado. | <input type="checkbox"/> |
| (iv) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar cualquiera de los posibles alquenos. | <input type="checkbox"/> |

(g) El producto **P1** es un excelente aceptor de Michael. Cuando se hace reaccionar el compuesto **P1** con un nucleófilo como el etanotiol (EtSH), la reacción de adición ocurre eficientemente.

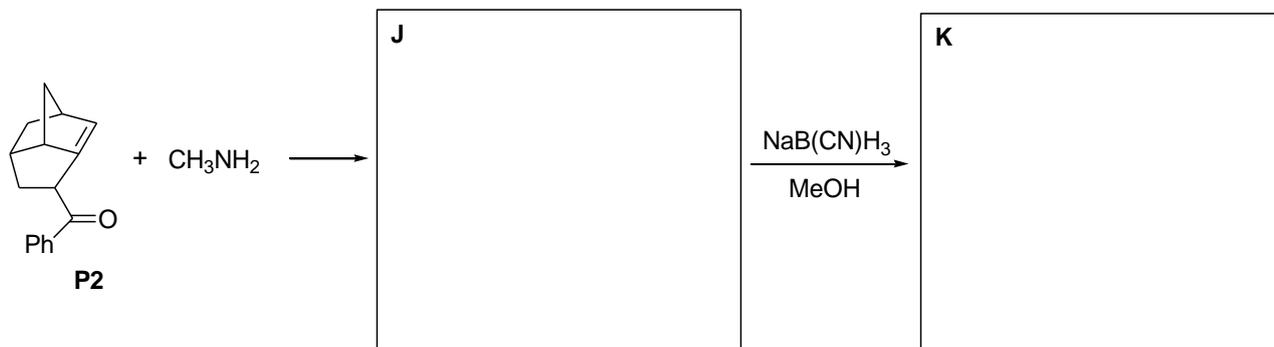
(i) Marca con una cruz (X) cuál será la cara de ataque del nucleófilo.



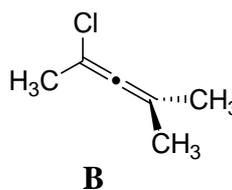
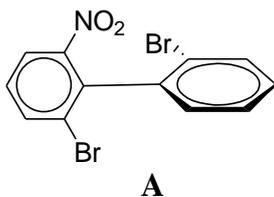
(ii) ¿De qué tipo de adición se trata? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.



(h) ¿Cuáles productos se obtienen cuando se hace reaccionar el compuesto **P2** con metilamina a pH 5,5 seguido de tratamiento con NaB(CN)H₃ en MeOH? Dibuja los productos **J** y **K** en los correspondientes recuadros



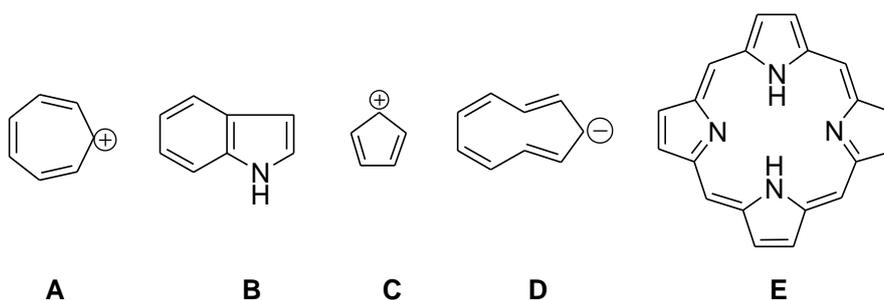
EJERCICIO 2. (a) Dados los siguientes compuestos:



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

- (i) El compuesto **A** no presenta carbonos asimétricos por lo tanto el valor de α_D es cero.
- (ii) El compuesto **B** es una molécula quiral.
- (iii) El compuesto **A** posee un enantiómero.
- (iv) El compuesto **B** no presenta estereoisomería.
- (v) El compuesto **B** posee un enantiómero.

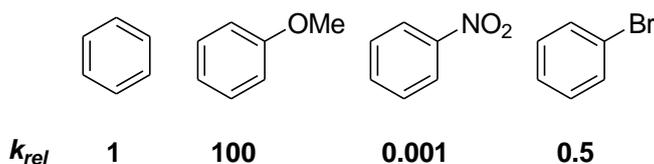
(b) Dados los siguientes compuestos,



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

- (i) El catión **C** no verifica la regla de Hückel.
- (ii) Los compuestos **A**, **B** y **D** son aromáticos.
- (iii) El compuesto **B** presenta 10 electrones π .
- (iv) El compuesto **D** presenta 8 electrones π .
- (v) En el compuesto **E** los orbitales p se solapan eficientemente.

(c) Se han determinado las constantes de velocidad (k_{rel}) para la reacción de cada uno de los siguientes compuestos con Cl_2 en presencia de limaduras de Fe^0 .



(i) Este comportamiento químico debemos justificarlo. Indica cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I). Escribe las letras C o I en el casillero correspondiente.



(1) El metoxibenceno es el sustrato más veloz frente a la cloración porque el grupo metoxilo es un fuerte grupo donador de electrones .

(2) El nitrobenceno es poco reactivo porque el anillo está fuertemente desactivado.

(3) Como el anillo del bromobenceno está moderadamente activado, su velocidad de reacción es la mitad que la del benceno.

(4) El bromobenceno se ubica entre el benceno y el nitrobenceno pues el átomo de bromo es un grupo atractor de electrones.

(5) El nitrobenceno tiene una k_{rel} igual a 0.001 porque el grupo nitro no es coplanar con el anillo aromático.

(ii) Escribe la reacción de formación del electrófilo en la reacción de cloración del metoxibenceno en el correspondiente recuadro.

(iii) Dibuja los regioisómeros que se obtienen en la cloración del metoxibenceno en el correspondiente recuadro.

(iv) Escribe las estructuras de resonancia del intermediario de Wheland (o intermediario carbocatiónico) en la reacción de cloración del metoxibenceno para el regioisómero mayoritario en el correspondiente recuadro.



EJERCICIO 3.

(a) Se desean preparar 50,0 mL de una solución reguladora de $\text{pH} = 5,20$. Como en el laboratorio cuentas con una botella con solución de ácido propanoico (HPr , $\text{pK}_a = 4,87$) de concentración 1 M decides utilizarla. Tomas 25,00 mL de dicha solución y luego llevas a volumen en un matraz de 50,0 mL, empleando únicamente una solución ya preparada de NaOH .

(i) Indica cuál es el par ácido-base conjugado que regulará a $\text{pH} = 5,20$.

(ii) ¿Cuál deberá ser la relación $[\text{Pr}^-] / [\text{HPr}]$ en la solución reguladora a $\text{pH} = 5,20$?



(iii) Determina la concentración molar de la solución de NaOH necesaria para preparar los 50,0 mL de la solución reguladora de $\text{pH} = 5,20$. Calcula además las concentraciones de HPr y de Pr^- en el equilibrio. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

$$[\text{NaOH}] = \text{_____ M}$$

$$[\text{HPr}] = \text{_____ M}$$

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

(iv) Determina la variación de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) que se producirá si a 10,00 mL de la solución reguladora obtenida en el ítem (iii) se le añaden $1,25 \times 10^{-4}$ moles de NaOH sólido.



$\Delta\text{pH} =$ _____

(v) Si ahora a 10,00 mL de la solución de HPr 1 M se le agrega solución de NaOH de concentración 0,5 M, ¿cuál será el pH de la solución resultante cuando se hayan agregado 20,00 mL de la solución de NaOH? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

$\text{pH} =$ _____



(b) Si a 50 mL de una solución que es 10^{-2} M en I^- y 2×10^{-2} M en CrO_4^{2-} se le agrega un dado número de moles de AgNO_3 sólido (n_{AgNO_3}), se observa la aparición de precipitados y, además que, luego del agregado de esa cantidad de AgNO_3 , la concentración de Ag^+ en la solución es 10^{-4} M.

Datos: $pK_{ps} \text{AgI} = 16$; $pK_{ps} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 12$.

(i) Calcula $[\text{I}^-]$ y $[\text{CrO}_4^{2-}]$ en solución luego del agregado de AgNO_3 (s) (n_{AgNO_3}). Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.

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

$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{solución}} = \text{_____ M}$

(ii) Calcula n_{AgNO_3} (puedes admitir que no hay procesos de hidrólisis). (Si no pudiste resolver el ítem anterior, puedes suponer que $[\text{I}^-]_{\text{solución}} = 1 \times 10^{-10}$ M y $[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{solución}} = 1 \times 10^{-6}$ M).

$n_{\text{AgNO}_3} = \text{_____}$



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

1- Dado que la solución contiene inicialmente una mayor concentración de CrO_4^{2-} que de I^- es de esperarse que la primera sal que comience a precipitar luego de un pequeño agregado de $\text{AgNO}_3(\text{s})$ sea Ag_2CrO_4 .

2- Para una solución que es $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en $[\text{I}^-]$ y $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en $[\text{CrO}_4^{2-}]$ es de esperarse que luego del agregado de suficiente cantidad de $\text{AgNO}_3(\text{s})$, la concentración de $[\text{I}^-]$ en solución sea menor que la de $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ya que la solubilidad del AgI es menor que la del Ag_2CrO_4 .

3- Si luego del agregado de AgNO_3 sólido la concentración de Ag^+ en solución hubiese sido 10^{-6} M entonces habría precipitado $\text{AgI}(\text{s})$ prácticamente al 100 % mientras que no se habría observado precipitado de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.
