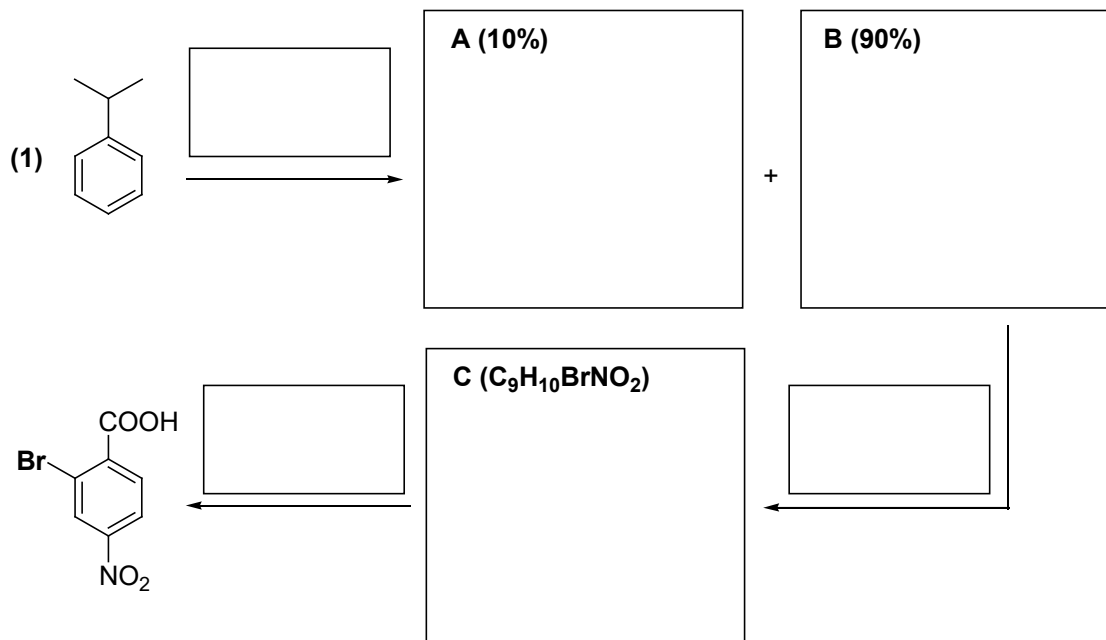


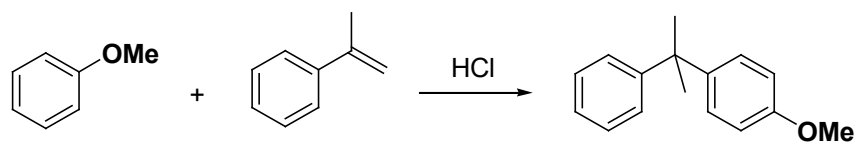
28^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
17 DE SEPTIEMBRE DE 2018
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.

Ejercicio 1. (a) ¿Cómo llevaría a cabo las siguientes transformaciones químicas? Indica los reactivos y los intermediarios en los correspondientes recuadros.

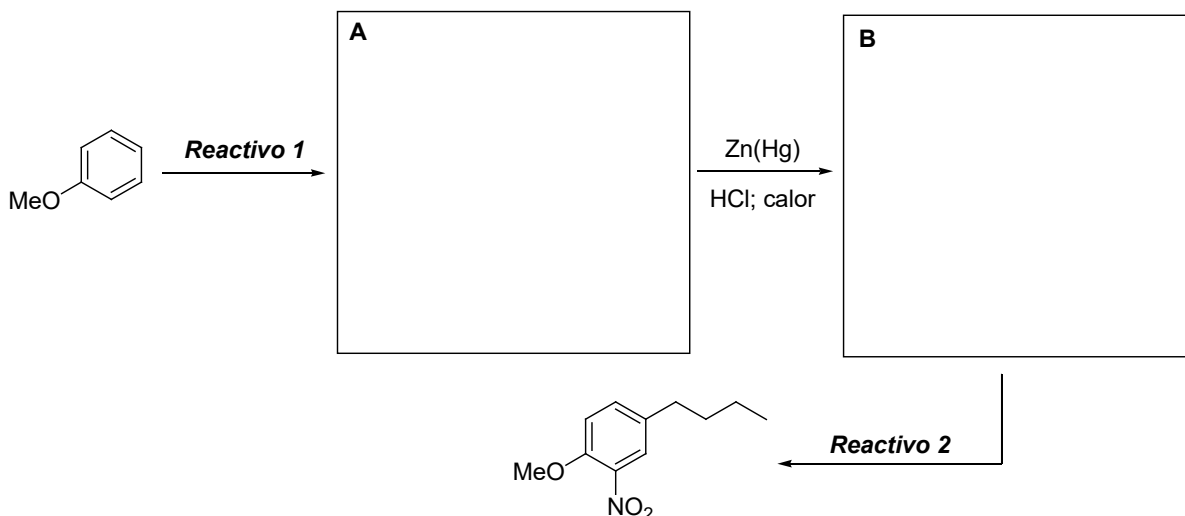


(b) Se cuenta con el siguiente resultado experimental,

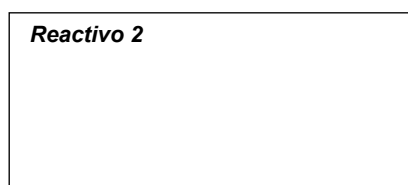
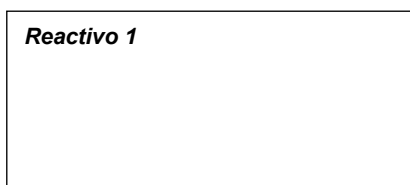


Escribe detalladamente en el recuadro el mecanismo de la reacción involucrado y justifica la orientación observada mediante el uso de estructuras de resonancia.

(c) Dada la siguiente secuencia de reacciones que se muestran a continuación,



(i) Indica cuáles son los **reactivos 1** y **2** en los siguientes recuadros.

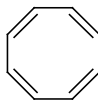


(ii) Dibuja las estructuras de los compuestos **A** y **B** en los recuadros del esquema.

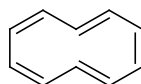
Ejercicio 2. (a) Se cuenta con los siguientes compuestos:



A



B



C



D

Indica cuáles son las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) escribiendo las letras C o I en los correspondientes casilleros.

(i) El compuesto **B** es aromático por que es plano y verifica la regla de Hückel.

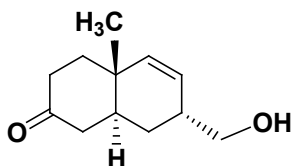
(ii) El compuesto **C** es aromático pues es plano, verifica la regla de Hückel y los dobles enlaces están conjugados.

(iii) Los compuestos **A** y **D** son aromáticos por que no importa la naturaleza de la carga.

(iv) Solamente el compuesto **A** es aromático pues es el único que es plano y verifica la regla de Hückel.

(v) Los compuesto **A** y **C** son aromáticos pues ambos compuestos son planos y verifican la regla de Hückel.

(b) Tú cuentas con el siguiente sesquiterpeno, un producto natural que forma parte de los aceites esenciales:



(i) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta el sesquiterpeno? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente casillero.

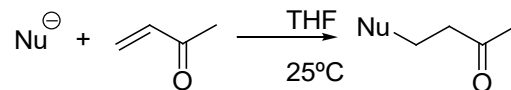
- | | | | |
|---|--------------------------|--|--------------------------|
| (1) Presenta un centro estereogénico. | <input type="checkbox"/> | (2) Presenta cinco centros estereogénicos. | <input type="checkbox"/> |
| (3) Presenta tres centros estereogénicos. | <input type="checkbox"/> | (4) No presenta ningún centro estereogénico. | <input type="checkbox"/> |

(ii) Dibuja la estructura del sesquiterpeno en el recuadro e indica la configuración absoluta de todos los centros estereogénicos.

(iii) Cuando se trata al sesquiterpeno con NaBH_4 en MeOH a temperatura ambiente se obtienen un par de diastereómeros **A** y **B**. Dibújalos en el correspondiente recuadro indicando la estereoquímica de todos los centros estereogénicos.

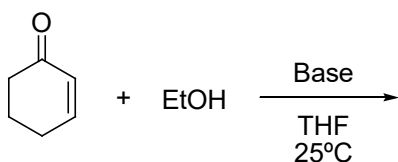
<i>Diastereómero A</i>	<i>Diastereómero B</i>

(c) La reacción de adición de Michael es una herramienta muy importante en síntesis orgánica ya que permite formar una nueva unión C - C. Para que dicha reacción ocurra, es necesario que estén presentes un nucleófilo y un aceptor de Michael, que es un sistema α,β -insaturado.



El nucleófilo puede ser un carbanión, un alcohol, un tiol o una amina.

Teniendo en cuenta la reacción de adición de Michael, ¿qué producto se obtiene en la reacción que se indica en el esquema? Dibújalo en el correspondiente recuadro.



Producto

Ejercicio 3.

Parte A

El benzoato de sodio ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$) es una sal del ácido benzoico, blanca, cristalina y gelatinosa o granulada. Es soluble en agua y ligeramente soluble en etanol. La sal es antiséptica y se usa generalmente para conservar alimentos ya que mata eficientemente a la mayoría de las levaduras, de las bacterias y de los hongos. El benzoato de sodio sólo es efectivo en condiciones ácidas ($\text{pH} < 6$) lo que hace que su uso más frecuente sea en conservas, vinagres, en bebidas carbonatadas, en mermeladas, en jugos de frutas y en salsas de comida china. Más recientemente, además, viene estando presente en muchas bebidas gaseosas como Sprite, Fanta y Coca Cola Zero. Se conoce que el valor de pK_a del ácido benzoico (al que podrás llamar HBz) vale 4,19 a temperatura ambiente.

- (a) Se pesan 16,0 g de benzoato de sodio y se transfieren cuantitativamente a un matraz de 250,0 mL, llevando a volumen con agua destilada. Calcula el pH de la solución resultante.
- (b) Se desea preparar una solución reguladora (*buffer*) de $\text{pH} = 5,00$ basada en benzoato de sodio (NaBz) y en ácido benzoico (HBz). Calcula la relación de concentraciones $[\text{NaBz}] / [\text{HBz}]$ que debe tener la solución para cumplir con el requerimiento de pH.

El poder regulador (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 el poder regulador, más resistente es la solución al cambio de pH.

El poder regulador (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).

- (c)** Se cuenta en el laboratorio con una solución de NaBz de concentración 0,500 M. Con el objetivo de preparar 250,0 mL de la solución reguladora de $pH = 5,00$ y poder regulador $\beta = 0,056$ M decides utilizar la solución de NaBz 0,500 M y agregarle un dado volumen de una solución de HCl 1,0 M.
- i-** Determina la concentración total de la solución *buffer*, $[buffer]_{total}$ a $pH = 5,00$ tal que su poder regulador sea 0,056 M.
 - ii-** Determina, además, las concentraciones de HBz y de NaBz en el equilibrio en la solución reguladora de $pH = 5$ y $\beta = 0,056$ M.
 - iii-** Calcula los volúmenes de la solución de NaBz 0,500 M y de HCl 1,0 M (en mL) necesarios para preparar los 250,0 mL de la solución reguladora de $pH = 5,00$ y $\beta = 0,056$ M.
- (d)** Si a 50,0 mL de una solución que es 0,350 M en HBz y 0,250 M en NaBz se le agregan 5×10^{-3} moles de NaOH (sin cambio de volumen) determina el cambio de pH ($\Delta pH = pH_{final} - pH_{inicial}$) que se produce.
- (e)** Suponiendo que el poder regulador β de una solución *buffer* es aceptable siempre y cuando $pH = pK_a \pm 1$, determina el máximo número de moles de NaOH que se podrán agregar a 1 L de una solución que es 0,350 M en HBz y 0,250 M en NaBz para seguir teniendo una solución *buffer* con poder regulador aceptable. Puedes suponer que el agregado de NaOH no modifica el volumen de la solución.
- (f)** Marca con una "X" las opciones que consideres correctas, en los recuadros correspondientes:

- i-** Para una dada concentración de $[buffer]_{total}$, el máximo poder regulador β se obtiene cuando $pH = pK_a$.
- ii-** El poder regulador β de una solución donde se cumple que $[HBz] = 0,5 \times [NaBz]$ es siempre el mismo, independientemente de cual sea $[buffer]_{total}$.
- iii-** En la titulación ácido-base de una solución de $[HBz] = 0,500$ M con NaOH de idéntica concentración, se obtiene una buena solución reguladora cuando el volumen de NaOH agregado es la mitad del volumen de la solución de HBz.
- iv-** Si se parte de una solución de $[NaBz] = 0,500$ M y se la lleva a $pH = 7,00$ mediante el agregado de HCl, se obtiene una solución con un buen poder regulador β .

Parte B

Se cuenta en el laboratorio con una solución donde $[Pb^{2+}] = 0,1$ M y $[Ba^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ M. A dicha solución se le agrega Na_2SO_4 (s) (sin cambio de volumen), hasta que se observa la aparición de precipitado. Se conoce que los K_{ps} de $PbSO_4$ y de $BaSO_4$ valen $6,3 \times 10^{-7}$ y $1,1 \times 10^{-10}$, respectivamente, a temperatura ambiente.

- (a)** Indica cuál es la sal que precipita primero (es decir, con la menor cantidad de Na_2SO_4 agregado), realizando los cálculos que consideres convenientes para justificar tu respuesta.
- (b)** Determina la concentración de Ba^{2+} en solución cuando ha precipitado el 10% del Pb^{2+} presente en la misma.
- (c)** Si se agrega Na_2SO_4 (s) hasta que la concentración total de SO_4^{2-} agregada es 0,2 M, determina la concentración de Pb^{2+} y de Ba^{2+} en la solución.