

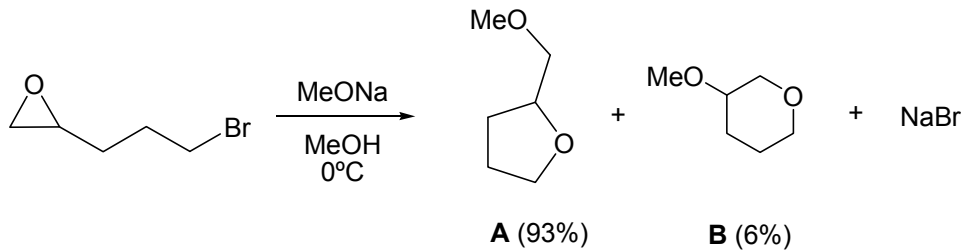


RESPUESTAS

Problema 1. (25 Puntos)

Reacción estudiada.

41 Marcas Totales



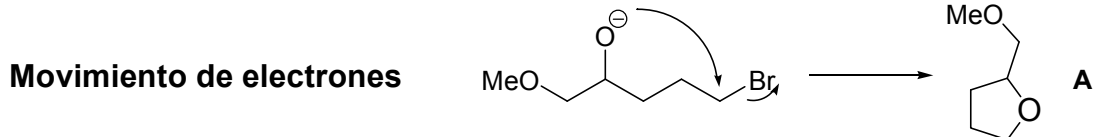
(a) Dibuja la estructura del intermediario **I** que es responsable de dar el producto mayoritario en el siguiente recuadro. **5 Marcas**



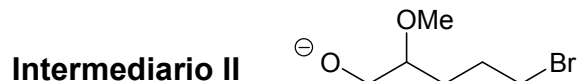
(b) La formación del intermediario **I** ocurre a través de un mecanismo de reacción. ¿De qué tipo de mecanismo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta en el correspondiente casillero. **3 Marcas**

- | | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|
| i) S _N 1 | <input type="checkbox"/> | ii) Sustitución electrofílica aromática | <input type="checkbox"/> |
| iii) S _N 2 | <input checked="" type="checkbox"/> | iv) E ₂ | <input type="checkbox"/> |

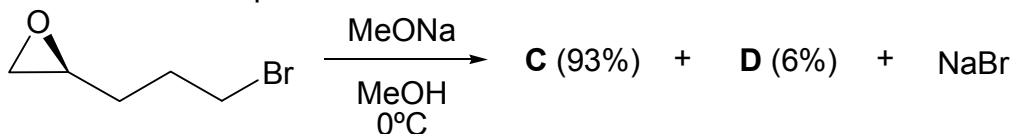
(c) Muestra el movimiento de electrones en el intermediario **I** que ilustra la formación del compuesto **A** mediante la ayuda de flechas en el siguiente recuadro. **6 Marcas**



(d) Dibuja la estructura del intermediario **II** que es responsable de dar el producto minoritario en el correspondiente recuadro. **5 Marcas**



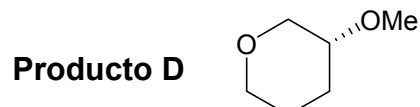
Suponte que la reacción se vuelve a repetir con un epóxido enantioméricamente puro, tal cual se indica en el Esquema.



(e) Dibuja las estructuras de los productos **C** y **D** en los correspondientes recuadros indicando claramente la estequiometría de los centros estereogénicos. **5 Marcas**



5 Marcas



5 Marcas

(f) Indica cuál es la configuración absoluta de los centros estereogénicos de los productos **C** y **D**, marcando con una cruz (X) la respuesta correcta en los correspondientes casilleros. **c/u 3 Marcas – 6 Marcas**

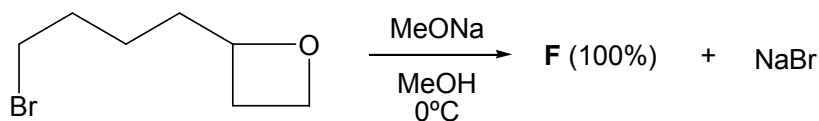


RESPUESTAS

Producto C i) R
ii) S

Producto D i) R
ii) S

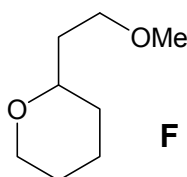
Cuando la reacción se lleva a cabo con el compuesto E se obtiene un único producto F, tal cual se indica en el Esquema.



E

(g) Dibuja la estructura del compuesto F en el correspondiente casillero.

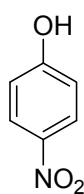
6 Marcas



Problema 2. (25 Puntos)

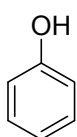
66 Marcas Totales

(a) Asignación de valores de pK_a .



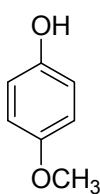
7,14

3 Marcas



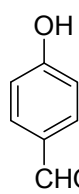
9,95

3 Marcas



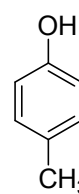
10,20

3 Marcas



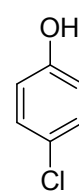
7,66

3 Marcas



10,19

3 Marcas

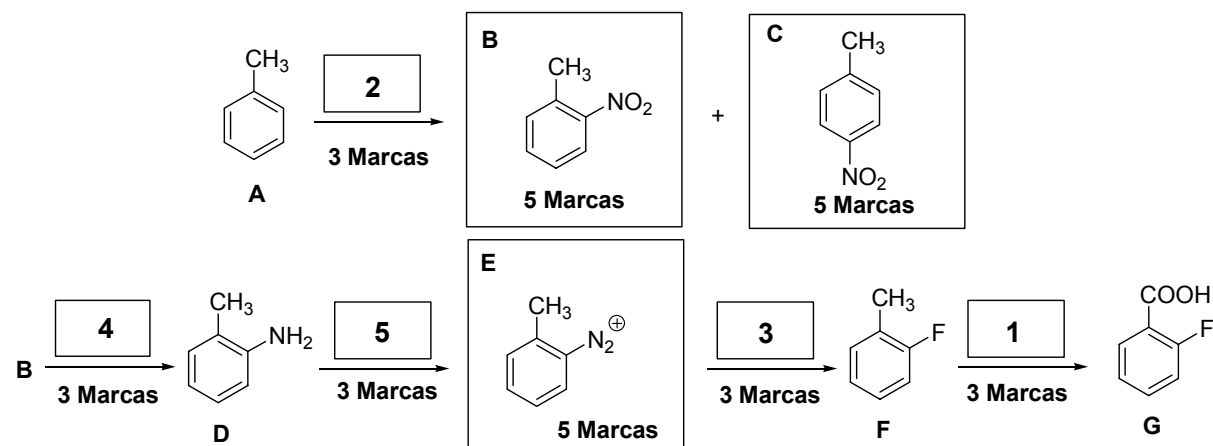


9,38

3 Marcas

(b) Secuencia completa.

30 Marcas



Reactivos:

(1) $\text{KMnO}_4 / \text{NaOH} / \text{calor}$

(2) $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 / 0^\circ\text{C}$

(3) $\text{HBF}_4 / 25^\circ\text{C}$

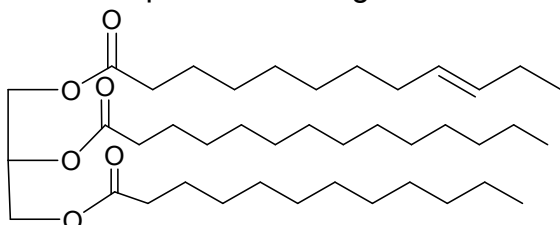
(4) $\text{Zn}^0 / \text{CH}_3\text{COOH} / \text{calor}$

(5) $\text{NaNO}_2 / \text{HCl} / 0^\circ\text{C}$



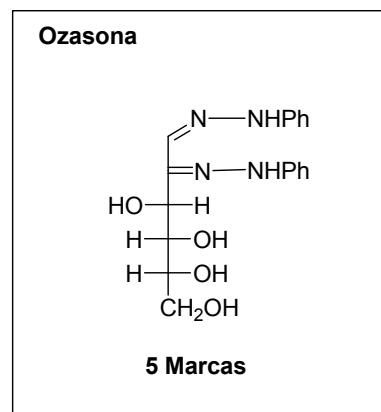
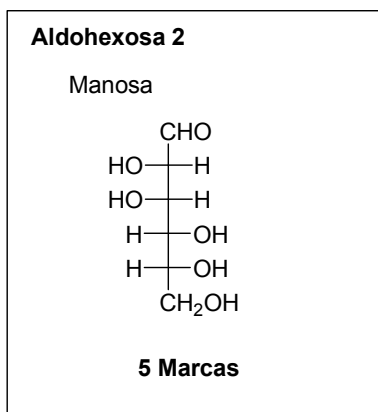
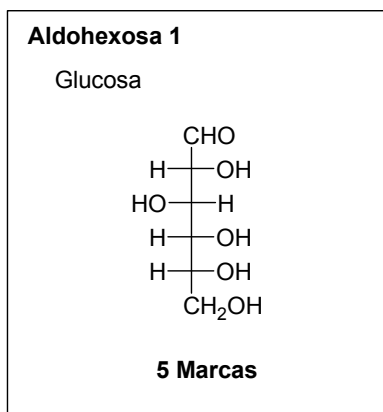
RESPUESTAS

(c) Dibuja la estructura de un triglicérido que presente las siguientes características: i) actividad óptica, ii) consume 1 mol de hidrógeno (H_2 / Pt) y iii) la hidrólisis básica libera sólo dos tipos de ácidos grasos en el siguiente recuadro. **6 Marcas**



Pueden ser cualquier otro que sea razonable.

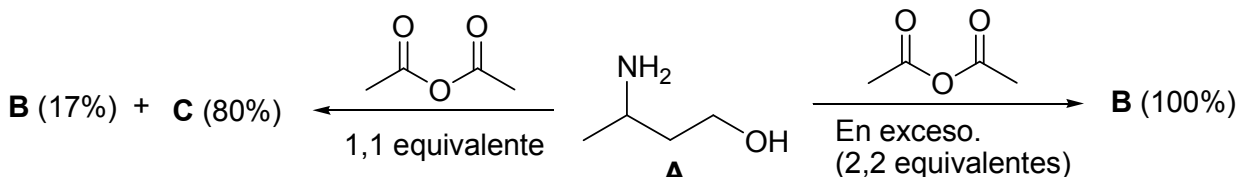
(d) Dibuja en proyección de Fischer las estructuras de los dos monosacáridos (aldohexosas) que dan la misma ozasona y la estructura de la ozasona en los correspondientes recuadros. **15 Marcas**



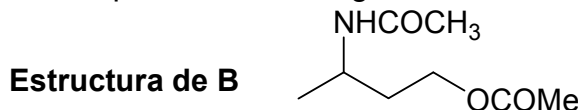
Problema 3. (25 Puntos)

Reacciones estudiadas:

34 Marcas Totales



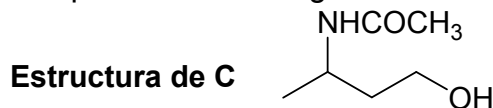
(a) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el siguiente recuadro. **5 Marcas**



(b) La transformación de **A** a **B** ocurre por uno de los siguientes mecanismos de reacción. ¿Cuál es el mecanismo de reacción? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta en el correspondiente casillero. **3 Marcas**

- | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| (i) Adición nucleofílica | <input type="checkbox"/> | (ii) Sustitución nucleofílica | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (iii) Adición electrofílica | <input type="checkbox"/> | (iv) Sustitución electrofílica aromática | <input type="checkbox"/> |

(c) Dibuja la estructura del compuesto **C** en el siguiente recuadro. **5 Marcas**



(d) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción para la obtención del producto **C** en el siguiente recuadro. **10 Marcas**

Corregir en base a lo que propone el alumno.

(e) El compuesto **C** se forma en un 80% de rendimiento. ¿Por qué? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta. **5 Marcas**



RESPUESTAS

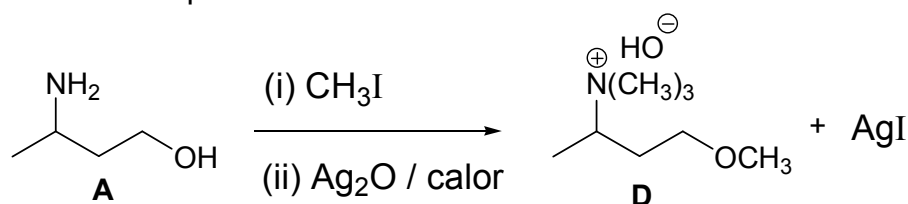
(i) Porque el grupo amino es más nucleofílico que el grupo hidroxilo.

(ii) Porque el grupo amino es menos nucleofílico que el grupo hidroxilo.

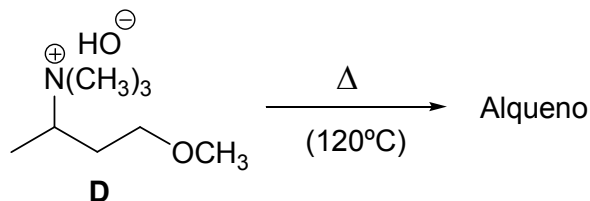
(iii) Porque el grupo amino es más básico que el grupo hidroxilo.

(iv) Porque el átomo de nitrógeno es más electronegativo que el átomo de oxígeno.

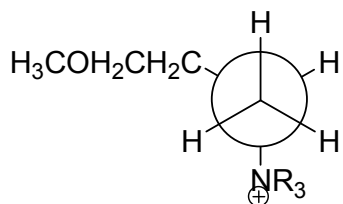
De acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones, el compuesto **A** se transforma cuantitativamente el compuesto **D**.



Cuando al compuesto **D** se lo calienta a 120°C ocurre la reacción de eliminación de Hoffmann, obteniéndose el alqueno menos sustituido. Esta reacción es concertada y ocurre a través de un estado de transición con geometría *antiperiplanar*.



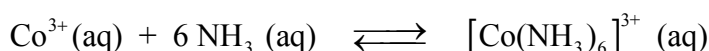
(f) Dibuja uno de los rotámeros en proyección de Newman que justifica la formación del alqueno en el correspondiente recuadro. **6 Marcas**





Problema 4. (25 Puntos)

Si a una solución que contiene al ion Co^{3+} se le agrega amoníaco se observa la formación del ion complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cuya constante de formación vale $4,6 \times 10^{33}$ a 25°C :



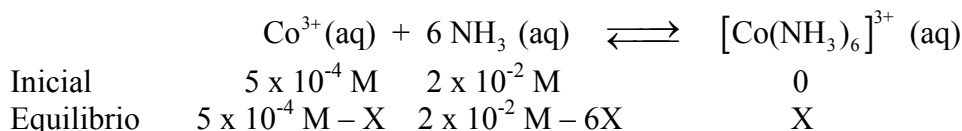
- (a)** Si a 125 mL de una solución de Co^{3+} $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ se le agregan 250 mL de una solución de amoníaco $3,0 \times 10^{-2} \text{ M}$, calcula la concentración de TODAS las especies presentes en el equilibrio de complejación. (no tengas en cuenta la hidrólisis del amoníaco)

7 puntos

Primero planteamos el balance de masa del sistema:

$$[\text{Co}^{3+}]_{\text{total}} = \frac{1,5 \times 10^{-3} \text{ M} \times 125 \text{ mL}}{375 \text{ mL}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{Co}^{3+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = \frac{3,0 \times 10^{-2} \text{ M} \times 250 \text{ mL}}{375 \text{ mL}} = 2 \times 10^{-2} \text{ M} = [\text{NH}_3] + 6 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$$



Como la concentración de amoníaco total es mucho mayor que la de Co^{3+} y, además, la constante de formación de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ presenta un valor muy grande (es decir, está muy favorecida la formación del complejo), la concentración de Co^{3+} libre en el equilibrio será despreciable:

$$[\text{Co}^{3+}]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M} = \cancel{[\text{Co}^{3+}]} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \quad \text{Es decir: } \boxed{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

Luego: $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-2} \text{ M} = [\text{NH}_3] + 6 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 Entonces, como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$: $\boxed{[\text{NH}_3] = 1,7 \times 10^{-2} \text{ M}}$

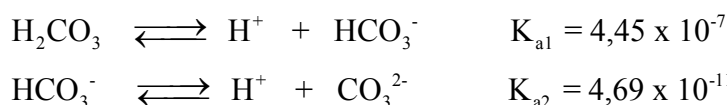
Como la concentración de Co^{3+} en el equilibrio ha sido despreciada en el balance de masa, para conocerla será necesario recurrir a la constante de formación del complejo:

$$K_f = 4,6 \times 10^{33} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}] \times [\text{NH}_3]^6} = \frac{5 \times 10^{-4}}{[\text{Co}^{3+}] \times (1,7 \times 10^{-2})^6}$$

Entonces, despejando se obtiene: $\boxed{[\text{Co}^{3+}] = 4,5 \times 10^{-27} \text{ M}}$

Donde claramente resulta despreciable como se supuso para poder resolver el ejercicio.

El ácido carbónico, H_2CO_3 , es diprótico:



- (b)** Calcula el pH de una solución de H_2CO_3 $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ y la concentración de TODAS las especies presentes en el equilibrio. Recuerda que $K_w = 1 \times 10^{-14}$.



RESPUESTAS

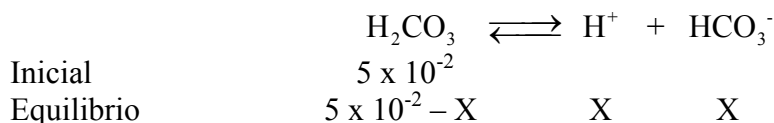
Primero planteamos el balance de masa del sistema:

6 puntos

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-2} \text{ M} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Como la segunda constante de acidez, K_{a2} , es muy chica y, además, la concentración del ácido es alta, se puede despreciar $[\text{CO}_3^{2-}]$ en el equilibrio. De esta manera, se puede tratar al sistema como a un ácido monoprótico:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-2} \text{ M} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + \cancel{[\text{CO}_3^{2-}]}$$



$$\text{Reemplazando en } K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{X^2}{5 \times 10^{-2} - X}$$

$$\text{Resolviendo la cuadrática se obtiene que } X = [\text{H}^+] = 1,49 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$Y, \text{ por lo tanto: } [\text{OH}^-] = 6,71 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{Entonces, } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3,83$$

Dado que $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}} \gg K_{a1}$ (esto es, al menos 1000 veces), también se podría haber resuelto directamente como:

$$[\text{H}^+] = (K_{a1} \times [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}})^{1/2} = (4,45 \times 10^{-7} \times 5 \times 10^{-2})^{1/2} = 1,49 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Luego: } [\text{H}_2\text{CO}_3] = 5 \times 10^{-2} \text{ M} - X \quad \text{Entonces } [\text{H}_2\text{CO}_3] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = X \quad \text{Entonces } [\text{HCO}_3^-] = 1,49 \times 10^{-4} \text{ M}$$

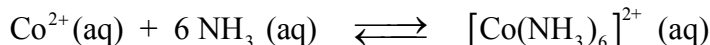
Como $[\text{CO}_3^{2-}]$ fue despreciada en el balance de masa, para conocer su concentración en el equilibrio será necesario recurrir a la segunda constante de acidez, K_{a2} :

$$K_{a2} = 4,69 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1,49 \times 10^{-4} \times [\text{CO}_3^{2-}]}{1,49 \times 10^{-4}}$$

$$\text{Entonces, } [\text{CO}_3^{2-}] = 4,69 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Donde claramente resulta despreciable como se supuso para poder resolver el ejercicio.

El ion Co^{2+} también puede formar un ion complejo en presencia de amoníaco:



Por otro lado, la sal CoCO_3 (carbonato de $\text{Co}(\text{II})$) es muy poco soluble en agua pura, siendo su producto de solubilidad $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-10}$, a temperatura ambiente.

(c) Indica en cual de los siguientes casos se favorece la disolución de la sal. Marca con una cruz (X) la/s respuesta/s que consideres correcta/s: 2 puntos

- i- Disolución de la sal a $\text{pH} = 3$
- ii- Disolución de la sal en una solución de $[\text{NaOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$
- iii- Disolución de la sal en una solución de $[\text{NH}_3] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$

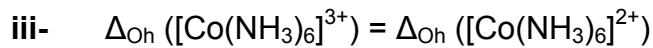
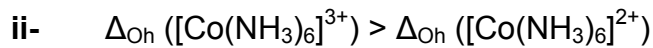
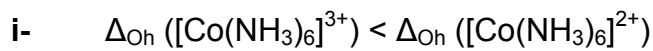
(d) En base a la Teoría de Campo Cristalino, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:



20ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL - NIVEL 3
SUBNIVEL NO ENTRENADOS

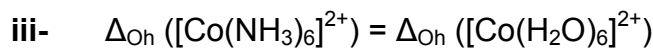
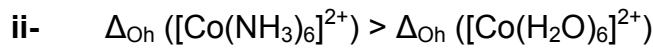
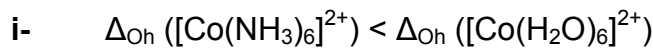
RESERVADO OAQ - CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN

RESPUESTAS



2,5 Puntos

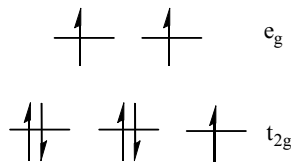
(e) En base a la teoría de Campo Cristalino, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:



2,5 Puntos

(f) Determina, en unidades de Δ_{Oh} , la Energía de Estabilización por Campo Cristalino para el ión complejo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, teniendo en cuenta que dicho complejo es de alto spin. Dato: $CE(Co) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

La configuración electrónica del Co^{2+} es " $3d^7$ ", y como el ion se halla en un ambiente octaédrico y es de alto spin, entonces la configuración electrónica del cobalto en el complejo será la siguiente:



$$\text{Finalmente, } EECC = \frac{2}{5} \Delta_{Oh} \times (n_e^{t_{2g}}) - \frac{3}{5} \Delta_{Oh} \times (n_e^{e_g}) = \frac{2}{5} \Delta_{Oh} \times (5) - \frac{3}{5} \Delta_{Oh} \times (2) = \frac{4}{5} \Delta_{Oh}$$

5 PUNTOS TOTALES