



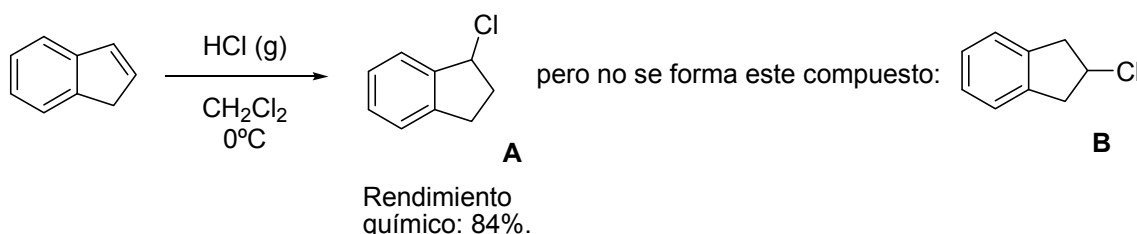
22^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

1 DE OCTUBRE DE 2012

CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

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

EJERCICIO 1. (a) Tú cuentas con el siguiente resultado experimental:



(1) ¿Cómo justificarías este hecho experimental? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

(i) El compuesto **B** no se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario.

(ii) El compuesto **A** se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario y bencílico.

(iii) Solamente el compuesto **A** se forma por que el ion cloronio (Cl^+) está estabilizado por resonancia.

(iv) Solamente el compuesto **A** se forma por que la reacción sigue la regioquímica anti Markovnikov.

(2) ¿Cuántos estereoisómeros se forman y qué relación de estereoisomería existe entre ellos? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

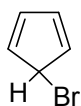
(i) Se forman **dos** estereoisómeros y son diastereoisómeros.

(ii) No se forman estereoisómeros.

(iii) Se forman **dos** estereoisómeros y son enantiómeros.

(iv) Se forma enantioselectivamente **un** único enantiómero.

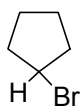
(b) Cada uno de los compuestos **A**, **B** y **C** se trataron con solución metanólica de AgNO_3 . Se observó que presentaban reactividades muy diferentes, tal cual se indica en el esquema.



A

poco reactivo
frente a la Ag^+

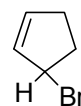
El AgBr aparece
a los 15 minutos



B

reactivo
frente a la Ag^+

El AgBr aparece
a los 2 minutos



C

muy reactivo
frente a la Ag^+

El AgBr aparece
inmediatamente

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

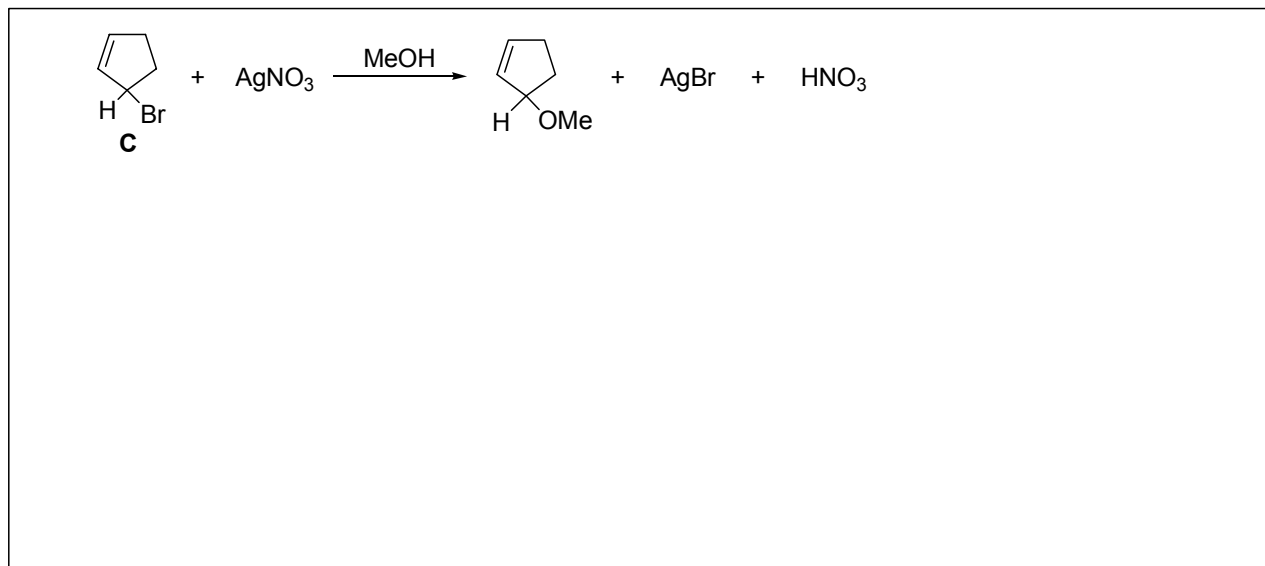
(i) El compuesto **C** es el más reactivo frente al ion Ag^+ porque se forma un carbocatión alílico.

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

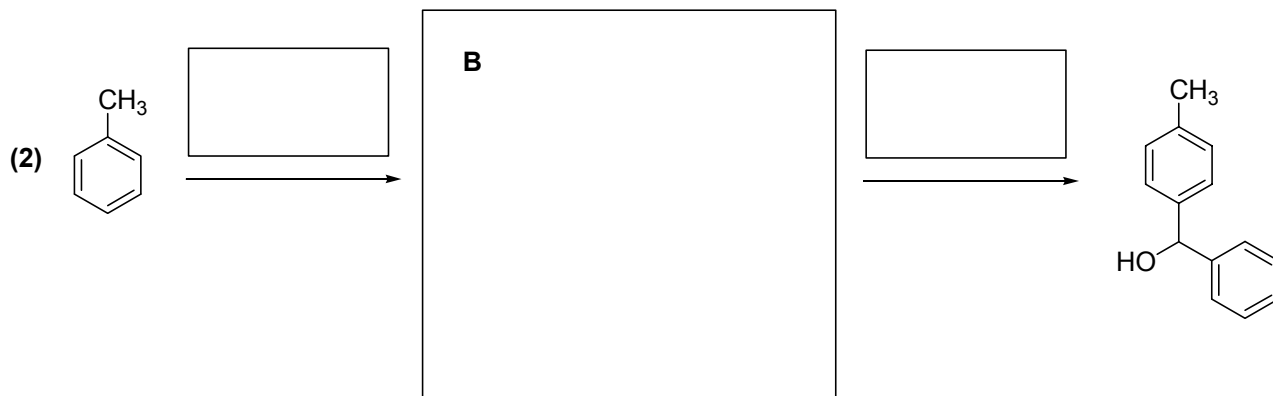
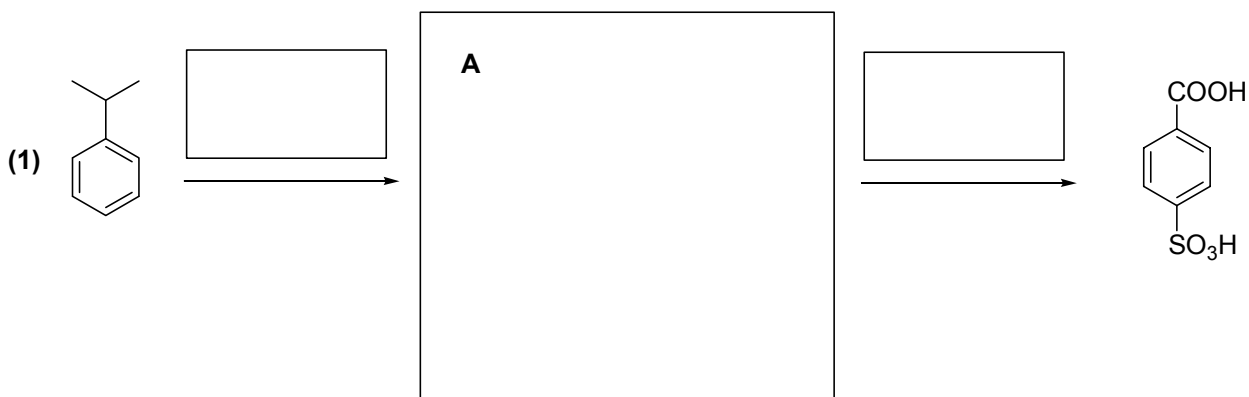
(iii) El compuesto **A** es el menos reactivo por que el carbocatión que se forma no es aromático.

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

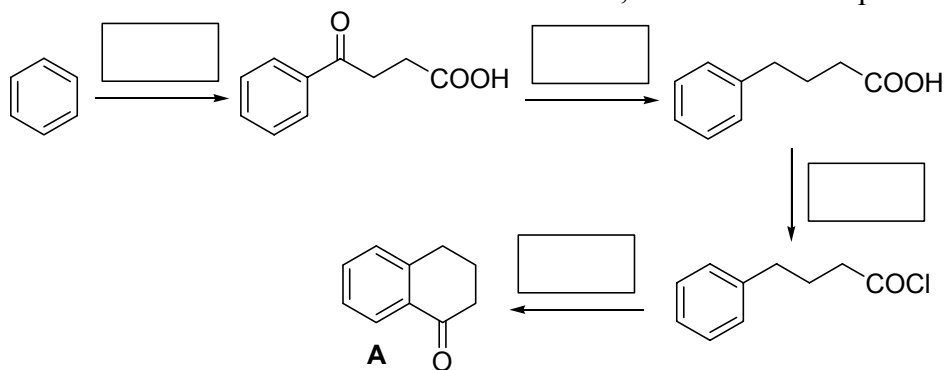
(2) Escribe el mecanismo involucrado en la reacción del compuesto **C** frente a la solución metanólica de AgNO_3 .



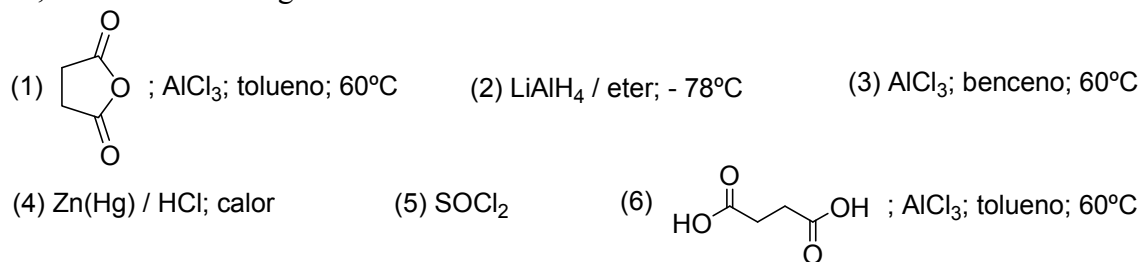
(c) ¿Cómo llevaría a cabo las siguientes transformaciones químicas? Indica los reactivos y los intermediarios en los correspondientes recuadros.



EJERCICIO 2. A continuación se muestra una secuencia sintética que es muy útil para preparar cetonas cíclicas de seis miembros unidas a anillos aromáticos, tal cual es el compuesto **A**.

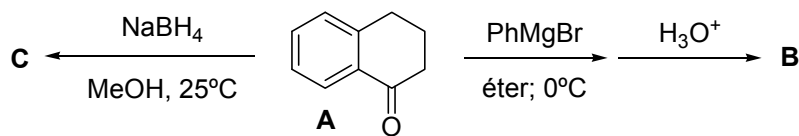


Además, cuentas con los siguientes reactivos:

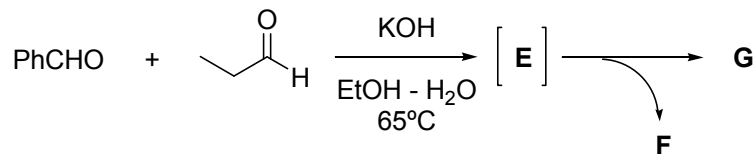


(i) Escribe en los correspondientes recuadros del esquema de reacciones, los reactivos que seleccionarías para realizar cada transformación química.

(ii) Dibuja las estructuras de los productos **B** y **C** que se forman en las siguientes reacciones.



(iii) Dibuja la estructura de los productos **E**, **F** y **G** que se muestran en el esquema.



EJERCICIO 3.

(a) En el laboratorio dispones de soluciones 2 M de HCl, NaOH, NH₃ y HAcO (ácido acético). Si deseas preparar 500 mL de una solución reguladora de pH = 8,70:

(i) ¿Qué par de las soluciones disponibles necesitas?

(ii) Escribe el par ácido/base conjugado que regulará a pH = 8,70.

(iii) Determina el valor del cociente [base conjugada] / [ácido conjugado] en la solución reguladora a pH = 8,70.

(iv) Calcula el volumen de las soluciones elegidas en (i) para preparar la solución reguladora de pH = 8,70.

(v) Calcula la variación de pH (expresada como $\Delta\text{pH} = \text{pH final} - \text{pH inicial}$) que se produce cuando a 100,0 mL de la solución reguladora preparada se le agregan 10,0 mL de una solución de HCl $9,25 \times 10^{-2}$ M.

(vi) Calcula el ΔpH que se produce cuando a 50,0 mL de la solución reguladora preparada se le agregan 55,0 mg de NaOH, sin variación de volumen.

(vii) Determina la máxima cantidad de FeCl₂·4H₂O (expresada en mg) que podrás agregar a 250,0 mL de la solución reguladora de pH = 8,70 sin que se observe aparición de precipitado. Asume que el volumen de la solución no cambia por el agregado del sólido.

Datos: $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4,74$; $\text{pK}_a \text{HAcO} = 4,74$; $\text{K}_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 8 \times 10^{-16}$.

(b) Los K_{ps} del AgCl y del AgI son, respectivamente, $1,5 \times 10^{-10}$ y $1,5 \times 10^{-16}$. Si se agrega lentamente y agitando AgNO₃ sólido a un litro de solución 1 M en KCl y 0,1 M en KI, calcula:

(i) La concentración de Ag⁺ cuando comienza a precipitar AgI.

(ii) La concentración de Ag⁺ cuando comienza a precipitar AgCl.

(iii) ¿Cuál de las dos sales precipita primero?

(iv) La concentración de I⁻ cuando comienza a precipitar el AgCl.

(v) El cociente AgCl / AgI cuando precipitó 1/10 del cloruro inicial.