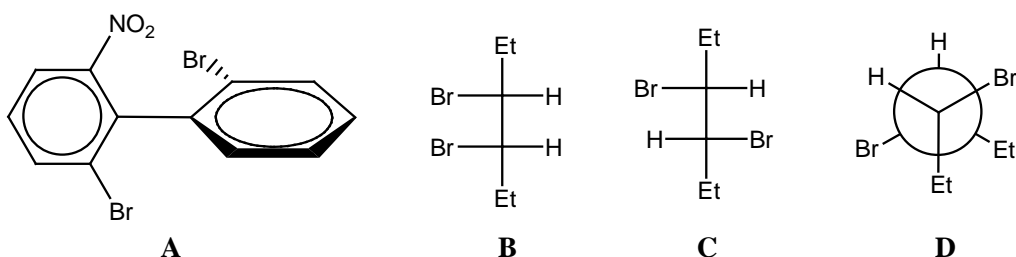


24<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA  
 1 DE OCTUBRE DE 2014  
 CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

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.**

(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 correspondiente recuadro.

(i) El compuesto **A** no presenta carbonos asimétricos por lo tanto el valor de  $\alpha_D$  es cero.

(iv) El compuesto **B** es el diastereómero de **D**.

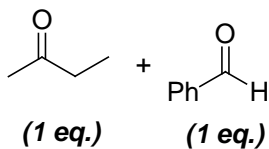
(ii) El compuesto **B** es el enantiómero de **C**.

(v) El compuesto **C** presenta actividad óptica.

(iii) Los compuestos **C** y **D** son la misma molécula.

(vi) El compuesto **B** no es un compuesto *meso*.

(b) ¿Qué productos se obtienen en las siguientes reacciones? Dibuja dichos productos en los correspondientes recuadros.



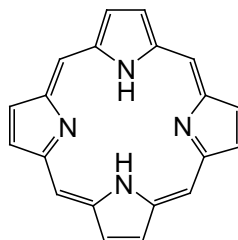
i) *t*-BuOK / *t*-BuOH  
 70°C  
 ii) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

i) LDA / éter  
 - 78°C  
 ii) NH<sub>4</sub>Cl s.s. (25°C)



**N.B.:** eq. significa equivalente químico.

(c) La siguiente estructura se la denomina **Porfirina**:



(i) ¿Es la porfirina un compuesto aromático? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

Sí                       No

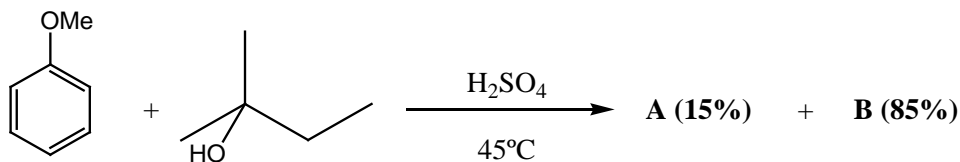
(ii) ¿Cuántos electrones  $\pi$  presenta la porfirina? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

4                       18                       26                       22                       10

(iii) ¿Para la porfirina, cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

- (i) La porfirina no verifica la regla de Hückel.
- (ii) La porfirina es una molécula plana.
- (iii) La porfirina verifica la regla de Hückel.
- (iv) Los orbitales *p* de la porfirina se solapan entre ellos.
- (v) En la molécula de porfirina los anillos aromáticos no están conjugados.

**EJERCICIO 2. (a)** Los alcoholes terciarios, alilílicos y bencílicos se deshidratan fácilmente en un medio ácido fuerte y con calor para dar un carbocatión muy estable en esas condiciones experimentales. Para ilustrar la reactividad de esta especie carbocatónica, en el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo la siguiente reacción química.



(i) Indica de qué tipo de reacción se trata. Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.

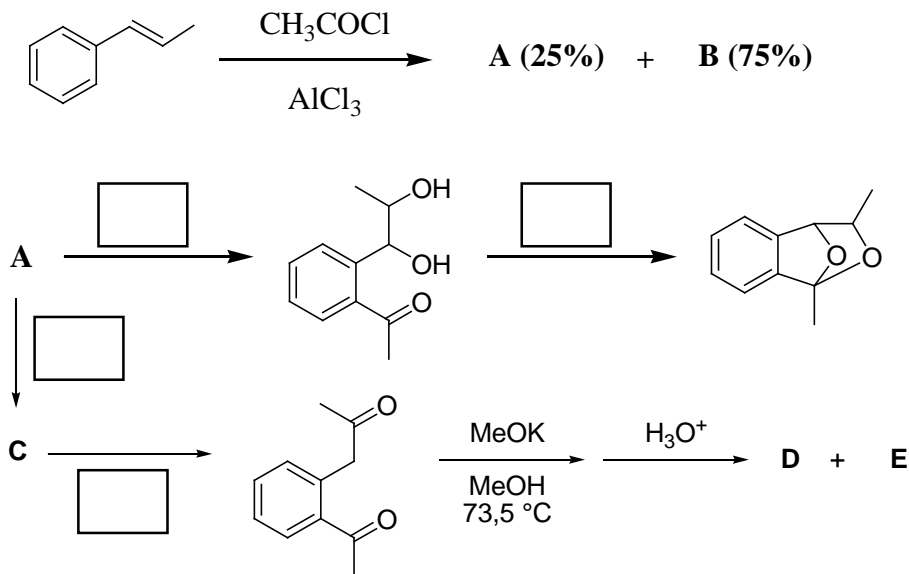
- |                       |                          |                          |                          |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $S_N1$                | <input type="checkbox"/> | SEA                      | <input type="checkbox"/> |
| Adición electrofílica | <input type="checkbox"/> | Sustitución nucleofílica | <input type="checkbox"/> |

(ii) Dibuja las estructuras de los compuestos **A** y **B**.

(iii) Escriba las estructuras de resonancia del intermediario que se forma en la reacción para dar el compuesto **B**.

(iv) Dibuja un diagrama de energía potencial ( $E_p$ ) vs. Coordenada de reacción para la obtención del compuesto **B**.

**(b)** Completa el siguiente esquema de reacciones indicando los reactivos necesarios para realizar las transformaciones químicas y las estructuras de los compuestos **A**, **B**, **C**, **D** y **E**.



Reactivos: (1)  $\text{OsO}_4$  /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (2)  $\text{CrO}_3$ , piridina; (3)  $\text{H}^+$ ; benceno; (4) i)  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; ii)  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{NaOH}$

### EJERCICIO 3.

(a) Se desea preparar 1 L de una solución reguladora de  $\text{pH} = 4,50$ . Para ello dispones de las siguientes soluciones y datos:

- Solución de ácido propiónico ( $\text{HPr}$ ) 1,0 M
- Solución de  $\text{HCl}$  5,0 M
- Solución de propionato de sodio ( $\text{NaPr}$ ) 1,0 M
- Solución de  $\text{NaOH}$  1,0 M
- Agua destilada
- $\text{pK}_a \text{ HPr} = 4,60$

Tu docente de laboratorio te indica, además, que en la solución reguladora a preparar, se debe cumplir que la concentración de la base conjugada sea 0,30 M.

(i) Indica el par ácido-base conjugado que regula a  $\text{pH} = 4,50$ .

(ii) Determina la concentración del ácido conjugado en la solución reguladora de  $\text{pH} = 4,50$ .

(iii) Tu compañero Rolo te quiere ayudar y para ello te sugiere que una forma de preparar la solución reguladora de  $\text{pH} = 4,50$  es utilizando las soluciones de  $\text{NaPr}$  y de  $\text{HPr}$  y llevando a un volumen final de 1 L mediante el agregado de agua destilada. Calcula los volúmenes de las soluciones de  $\text{NaPr}$  y de  $\text{HPr}$  necesarios para preparar 1 L de solución reguladora de  $\text{pH} = 4,50$ .

(iv) Por otro lado, tu compañero Javier te comenta que hay otra forma de preparar la solución reguladora de  $\text{pH} = 4,50$ : agregar en un matraz de 1 L 678 mL de la solución de  $\text{NaPr}$  y 150 mL de la solución de  $\text{HCl}$ , y llevar a volumen con agua destilada. Justifica, realizando los cálculos que consideres necesarios, si tu compañero Javier te dio la indicación correcta.

(v) Determina el cambio de  $\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH} = \text{pH final} - \text{pH inicial}$ ) que ocurre cuando a 500 mL de la solución reguladora preparada se le adicionan, sin cambio de volumen,  $5 \times 10^{-2}$  moles de  $\text{NaOH}$ .

(vi) Finalmente, tu compañero Alejandro te dice que también es posible preparar la solución reguladora de  $\text{pH} = 4,50$  mediante el empleo de las soluciones de  $\text{NaPr}$  y de  $\text{NaOH}$ , llevando a volumen con agua destilada. Justifica en no más de 5 renglones si Alejandro tiene o no razón.

(b) Si se mezclan 50,0 mL de solución de  $\text{BaCl}_2$   $1 \times 10^{-2}$  M con 25,00 mL de solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $5 \times 10^{-3}$  M:

(i) ¿Cuál es la concentración de  $\text{Ba}^{2+}$  en la solución resultante?

(ii) ¿Cuál es la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la solución resultante?

(iii) Determina la masa de  $\text{BaSO}_4$  (en miligramos) que precipita.

Dato:  $K_{\text{ps}} \text{BaSO}_4 = 1,5 \times 10^{-9}$ .