

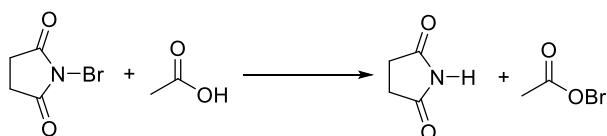
**29<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA**

**23 DE SEPTIEMBRE DE 2019**

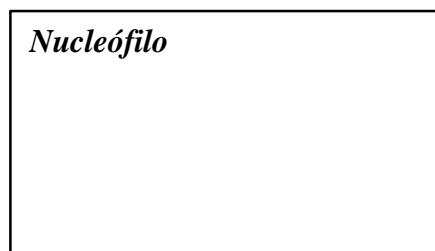
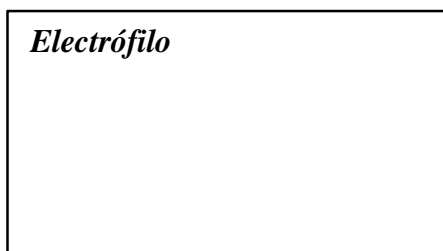
**CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3**

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

**EJERCICIO 1. (a)** Una forma elegante para bromar dobles enlaces consiste en hacer uso de NBS, N-bromo succinimida, en presencia de ácido acético y acetato de sodio para liberar el electrófilo lentamente. La reacción involucrada en este proceso se muestra a continuación donde se observa la formación del acetato de bromonio.

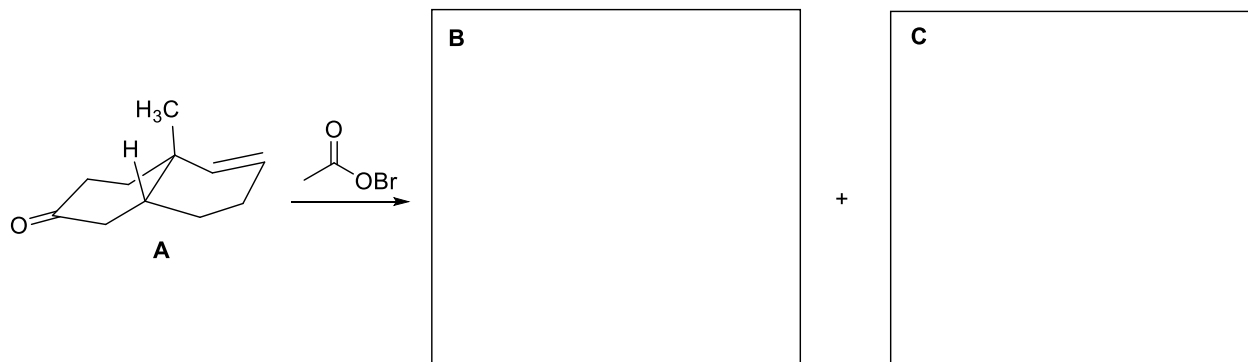


(i) Dado que el solvente de la reacción es ácido acético glacial, un solvente polar, donde se favorece la ruptura heterolítica del acetato de bromonio, dibuje en los correspondientes recuadros el **nucleófilo** y el **electrófilo** que se forman en estas condiciones de reacción.



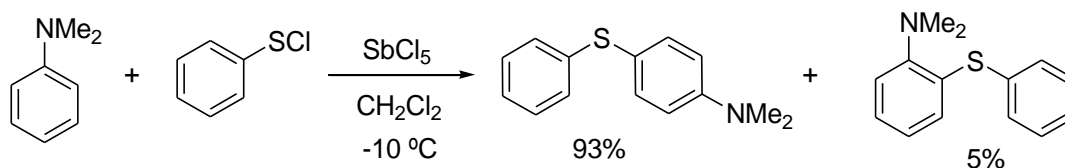
El reactivo así obtenido se lo hace reaccionar con el compuesto **A** y se obtiene dos productos **B** y **C**, siendo el compuesto **C** minoritario. Esta reacción muestra la elevada selectividad de la adición electrofílica sobre el compuesto **A**.

(ii) Dibuje, en los correspondientes recuadros, las estructuras de **B** y **C** indicando la estereoquímica en dichos productos.



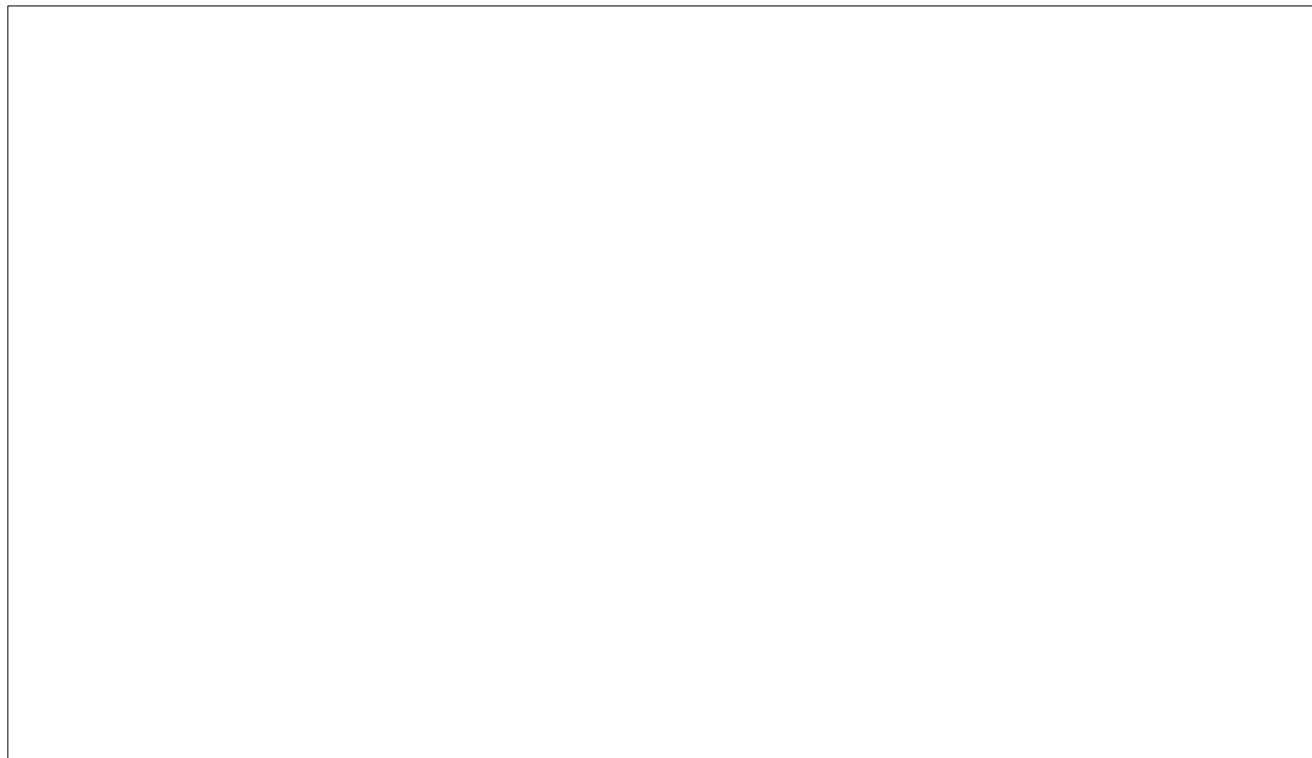
(iii) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción para la obtención del compuesto **B**.

(b) El cloruro de bencensulfenilo es un reactivo muy usado para incorporar en una molécula aromática un grupo bencenfilo. En general, la reacción se lleva a cabo en solventes de polaridad media tales como solventes halogenados. En presencia de un ácido de Lewis se libera el electrófilo, el bencensulfenil catión. Este reactivo se usó para realizar la siguiente reacción:

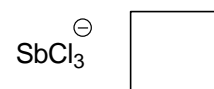
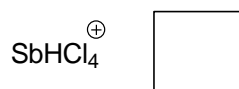
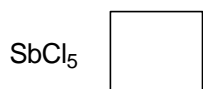


(i) Escribe la reacción de formación del electrófilo.

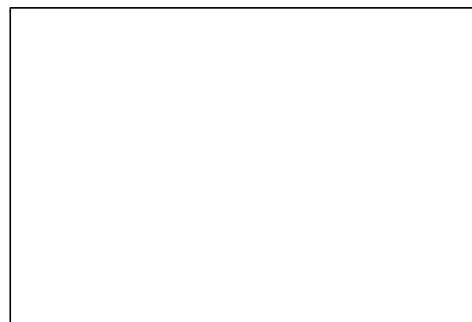
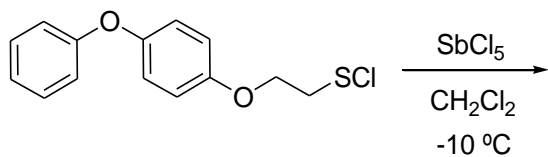
(ii) Dibuje las estructuras de resonancia que justifican la formación del compuesto mayoritario.



(iii) ¿Cuál es la base que abstrae el protón para rearomatizar el intermediario carbocatiónico? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta.

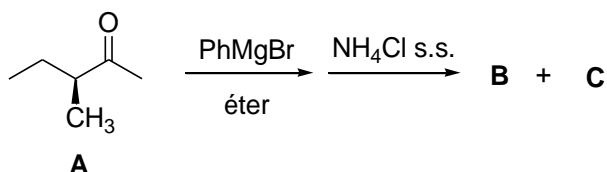


(iv) Dibuje la estructura del compuesto en el correspondiente recuadro que se forma en la siguiente reacción.





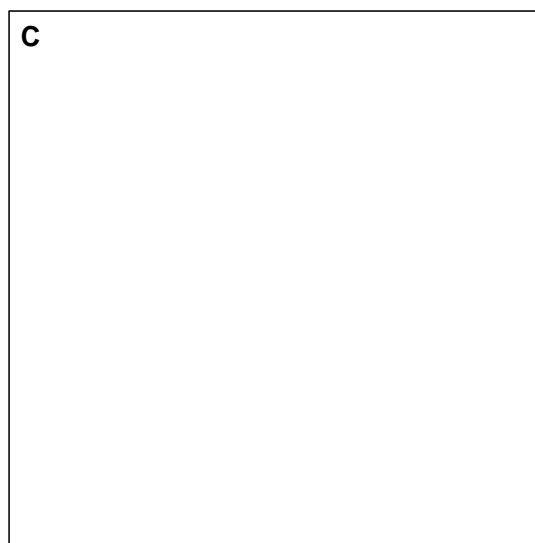
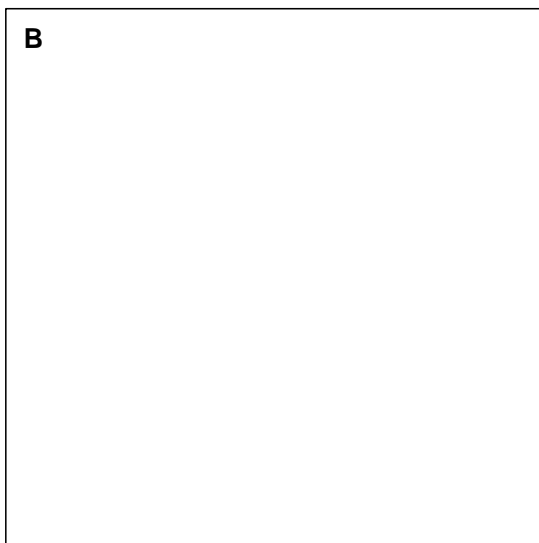
**EJERCICIO 2. (a)** La reacción del compuesto **A** con bromuro de fenilmagnesio da dos productos **B** y **C**, tal cual se muestra en el esquema.



(i) Indica la configuración absoluta del centro estereogénico del compuesto **A** marcando con una cruz (X) la respuesta correcta.



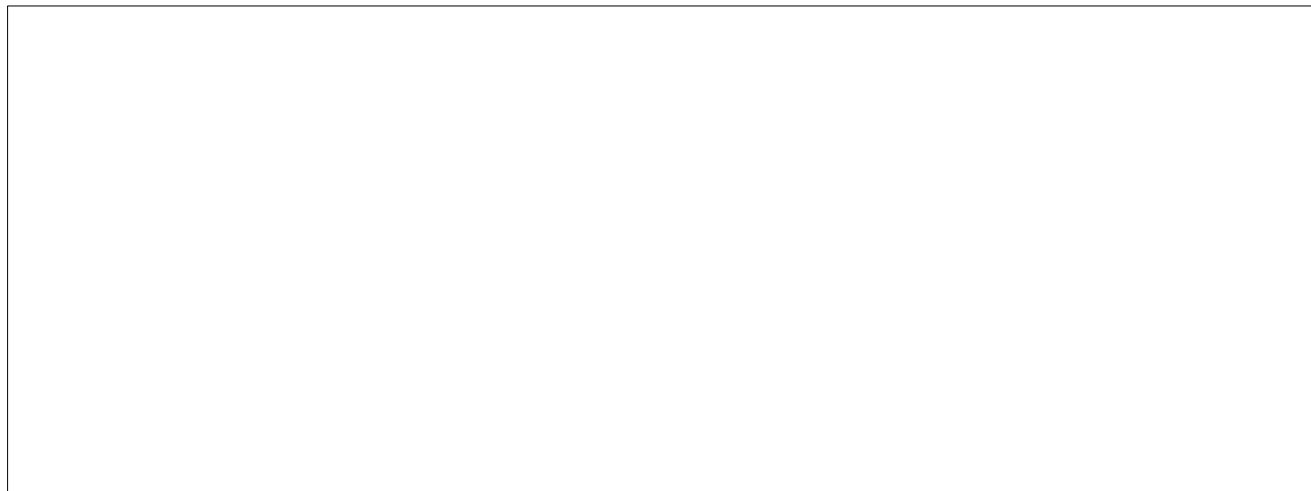
(ii) Dibuja las estructuras de los productos **B** y **C** indicando la estereoquímica de los mismos en los correspondientes recuadros.



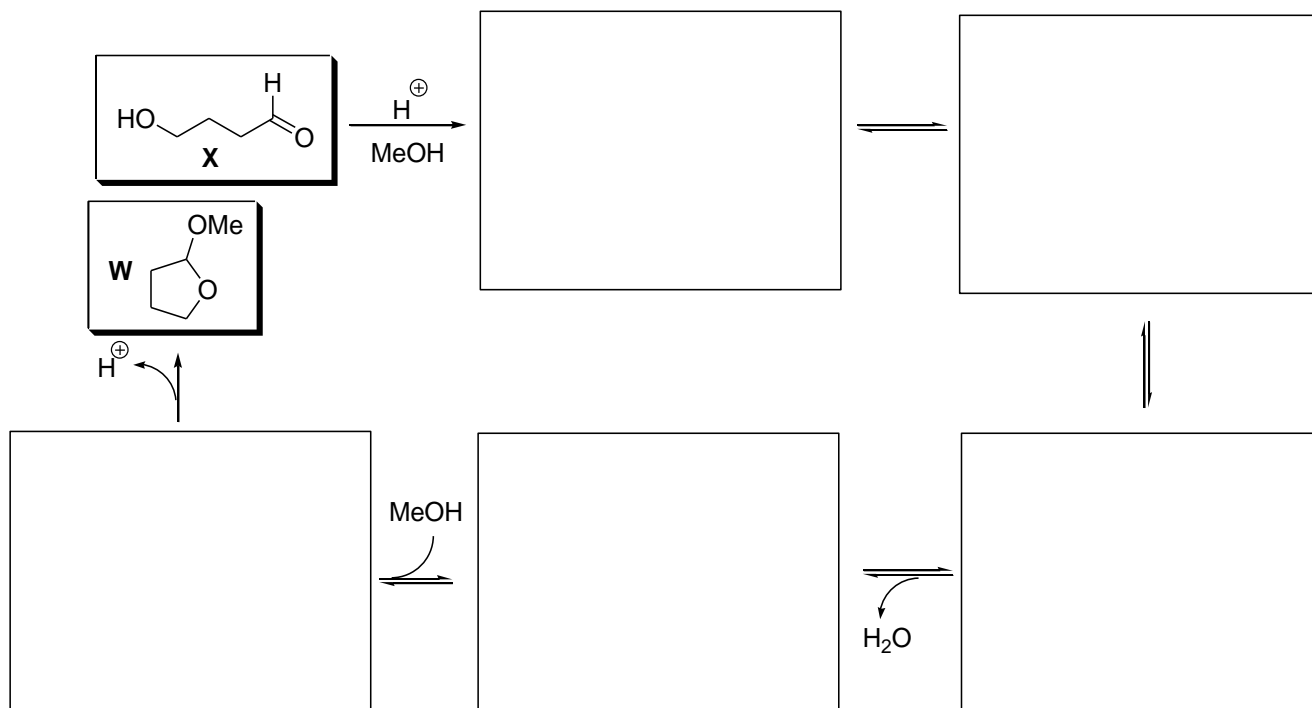
(iii) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan los productos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.



(iv) Si la misma reacción se llevara a cabo con bromuro de metilmagnesio en lugar de bromuro de fenilmagnesio, ¿cuántos productos se obtendrían? Dibuja las estructuras de los productos indicando la estereoquímica de los mismos en el correspondiente recuadro.



(b) Complete el siguiente esquema dibujando los intermediarios involucrados para transformar el compuesto **X** en el compuesto **W**.





### EJERCICIO 3.

#### Parte A

En el laboratorio en el cual te desempeñas como técnico te piden que prepares 250,0 mL de una solución reguladora de  $\text{pH} = 5,00$  basada en ácido acético y en acetato de sodio.

Dato:  $K_a$  ácido acético (HAc) =  $1,78 \times 10^{-5}$

- Determina la concentración total que tendría la solución reguladora si se cumple, además, que la concentración de acetato en el equilibrio es 0,750 M.
- Para preparar los 250,0 mL de la solución reguladora de  $\text{pH} = 5,00$  cuentas solamente con una botella que contiene 2,0 L de una solución de ácido acético de concentración 1,00 M, con NaOH (s) y con una solución de HCl de concentración 5,0 M. Indica qué reactivos elegirías y las cantidades a tomar de cada uno de ellos (volúmenes o gramos, según corresponda), realizando los cálculos que consideres convenientes. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos y que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.

Para otro ensayo del laboratorio, necesitas una solución reguladora de  $\text{pH} = 9,00$ . Buscando, encuentras una botella cuyo rótulo indica: “buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M}$ ”. Tomas un pHmetro calibrado y al medir el pH de dicha solución obtienes que el mismo vale 9,25. Entonces, decides acidificar el buffer de la botella, hasta que el pH leído con el pHmetro sea exactamente de 9,00.

Datos:  $K_b \text{NH}_3 = 1,78 \times 10^{-5}$ ;  $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$

- Determina la concentración de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en la solución “buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M}$ ” de  $\text{pH} = 9,25$ .
  - Si partes de 1,0 L de la solución “buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M}$ ” de  $\text{pH} = 9,25$  y teniendo en cuenta que la acidificación la llevas a cabo agregando una solución de HCl 1,25 M, ¿qué volumen de esta última solución deberás agregar para que el pH final sea de 9,00? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.
  - Si ahora a 500,0 mL de la solución “buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M}$ ” de  $\text{pH} = 9,25$  le agregas 100,0 mL de la solución de HCl 1,25 M, calcula el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.
- (f) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

i- En la titulación ácido-base de una solución de  $[\text{HAc}] = 0,500 \text{ M}$  con NaOH de idéntica concentración, se obtiene una buena solución reguladora cuando el volumen de NaOH agregado es idéntico al volumen de la solución de HAc.

ii- Si se parte de una solución de  $[\text{NH}_3] = 0,500 \text{ M}$  y se la lleva a  $\text{pH} = 9,50$  mediante el agregado de HCl, se obtiene una solución reguladora del pH.

iii- Es posible preparar una buena solución reguladora de  $\text{pH} = 7,00$  mezclando volúmenes adecuados de soluciones de  $[\text{HCN}] = 1,00 \text{ M}$  y de  $[\text{NaCN}] = 1,00 \text{ M}$  ( $K_a \text{HCN} = 6,2 \times 10^{-10}$ ).




**Parte B**

Con el objetivo de realizar un ensayo de contaminación ambiental, necesitas contar con una solución de  $\text{Pb}^{2+}$ . Dadas las características de dicho ion, decides buscar en el laboratorio alguna solución ya preparada, para minimizar la generación de residuos tóxicos. Buscando, encuentras un gotero con 100,0 mL de una solución saturada en  $\text{PbI}_2(\text{s})$ .

Dato:  $\text{pK}_{\text{ps}} \text{PbI}_2 = 8,10$

- (g) Calcula las concentraciones molares de  $\text{Pb}^{2+}$  y de  $\text{I}^-$  en la solución saturada en  $\text{PbI}_2(\text{s})$ .
- (h) Si tomas 50,0 mL de la solución saturada en  $\text{PbI}_2(\text{s})$ , teniendo especial cuidado en no arrastrar el sólido que se encuentra en equilibrio, y le agregas 15 mg de  $\text{AgNO}_3(\text{s})$ , indica el número de moles de  $\text{AgI}(\text{s})$  que precipitan. Puedes suponer que el volumen de la solución no se modifica por el agregado de  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  ( $\text{pK}_{\text{ps}} \text{AgI} = 16,08$ ).
- (i) Si partes de 25,00 mL de la solución saturada en  $\text{PbI}_2(\text{s})$  y le agregas  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  (sin cambio de volumen), determina la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  que tendrá que alcanzarse en solución para que comience a precipitar  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  ( $\text{pK}_{\text{ps}} \text{PbSO}_4 = 6,20$ ).