

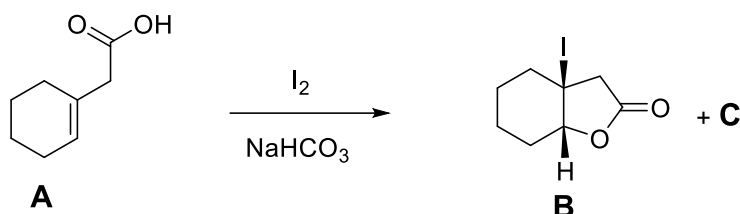


32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3
EXAMEN

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

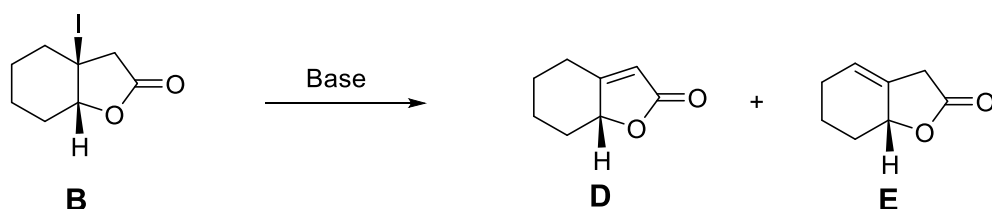
Ejercicio 1 (34 Puntos)

La iodolactonización es una reacción que permite la obtención de lactonas (ésteres cíclicos) a partir de ácidos carboxílicos β - γ insaturados. A continuación, se muestra un ejemplo de esta reacción.

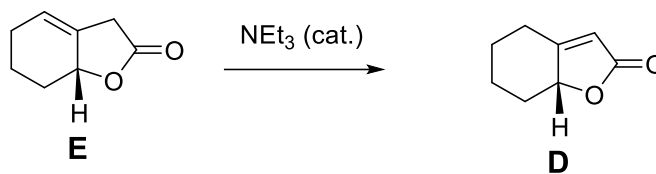


Los compuestos **B** y **C** se encuentran en la misma proporción.

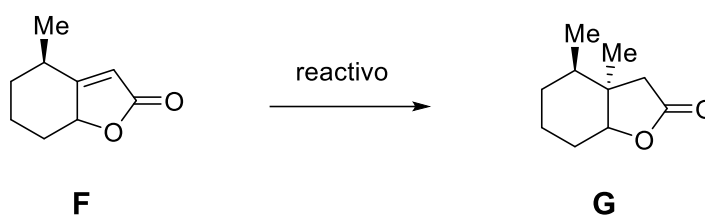
- 1) Escribe la estructura del compuesto **C** indicando claramente su estereoquímica.
- 2) Indica la configuración de todos los carbonos asimétricos del compuesto **B**.
- 3) Sabiendo que la reacción procede a partir de la base conjugada de **A**, escribe detalladamente el mecanismo que conduce a la formación de **B** mostrando de manera clara la estereoquímica del/de los intermediarios.
- 4) a) El tratamiento del compuesto **B** con una base adecuada conduce a la formación exclusiva de **D**. Justifica por qué se forma exclusivamente **D** y no se observa formación de **E**.



- b) El compuesto **E** puede sintetizarse utilizando otra metodología. Sin embargo, en presencia de cantidades catalíticas de una base como trietilamina, el compuesto **E** forma rápidamente **D**. Escribe el mecanismo involucrado de manera detallada.

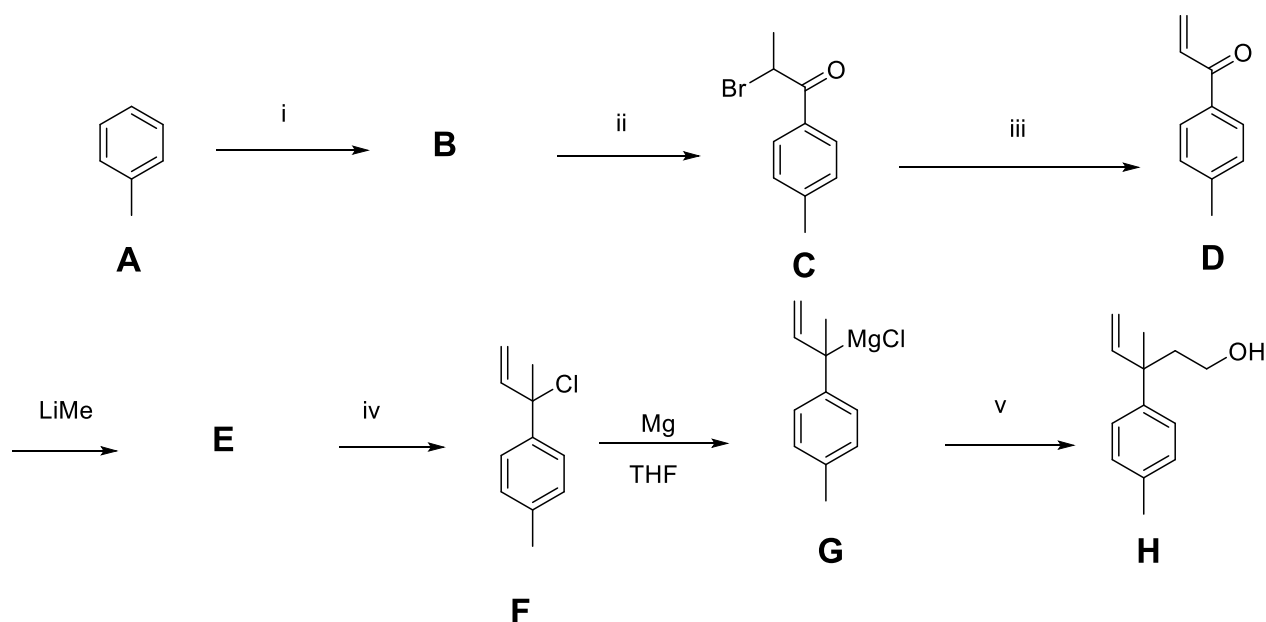


- 5) Las lactonas α,β -insaturadas comparten similitudes en cuanto a reactividad química con aldehídos y cetonas α,β -insaturados. A partir del compuesto **F** puede obtenerse el compuesto **G**. Indica el reactivo necesario y justifica la estereoquímica observada en el producto.



Ejercicio 2 (32 puntos)

Indica los reactivos y estructuras faltantes en la siguiente secuencia sintética.





Ejercicio 3 (34 puntos)

Parte A

El propanoato de sodio es la sal sódica del ácido propanoico, con la fórmula química $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$. Se presenta en forma natural en determinados quesos, como los “suizos”, pero también se obtiene industrialmente por la reacción del ácido propanoico con bases sódicas, como el hidróxido, el carbonato o el bicarbonato. Tiene aplicaciones como conservante de alimentos y se lo utiliza principalmente para inhibir la aparición de moho en productos de panadería. Se conoce que la pK_a del ácido propanoico (al que podrás llamar HPr) vale 4,87 a temperatura ambiente. Recuerda, además, que $\text{pK}_w = 14$, también a temperatura ambiente.

- (a) Si a 100,0 mL de una solución de HPr de concentración 0,300 M le agregas 4,81 g de NaPr ($M_r = 96,1 \text{ g/mol}$), determina el pH de la solución resultante. Puedes suponer que el agregado del sólido no modifica el volumen de la solución.
- (b) Se desea preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ únicamente mediante el agregado de solución de HCl 1,00 M a 50,0 mL de una solución de NaPr de idéntica concentración. Marca con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s en los recuadros correspondientes:

i- No es posible preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ agregando solución de HCl a una solución de NaPr.

ii- El volumen a utilizar de la solución de HCl 1,00 M estará entre 25,0 y 50,0 mL.

iii- A $\text{pH} = 4,50$ se cumplirá que la concentración de HPr será mayor a la de Pr^- .

iv- Si se agrega agua destilada a una solución de HCl 1,00 M hasta que $[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-5} \text{ M}$, también es posible obtener una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$.

- (c) Si a 250,0 mL de una solución reguladora basada en HPr/NaPr de $\text{pH} = 4,50$, donde $[\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{HPr}] + [\text{Pr}^-] = 0,750 \text{ M}$, se le agrega NaOH (s) (sin cambio de volumen):
- i- Escribe la reacción que ocurre al agregar NaOH(s) a la solución reguladora.
- ii- ¿Cuáles son las concentraciones molares de HPr y de Pr^- en la solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ y $[\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{HPr}] + [\text{Pr}^-] = 0,750 \text{ M}$?



- iii- Determina la masa de NaOH(s) que deberás agregar a los 250,0 mL de la solución reguladora para que el pH final sea 4,89.

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:

$$\beta = \frac{\partial C_b}{\partial pH} = - \frac{\partial C_a}{\partial pH}$$

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. Vale mencionar que en determinadas condiciones se puede aproximar la expresión de β de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\partial C_b}{\partial pH} = - \frac{\partial C_a}{\partial pH} \cong \frac{\Delta C_b}{\Delta pH} \cong - \frac{\Delta C_a}{\Delta pH}$$

- (d) Si ahora cuentas con 100,0 mL de una solución reguladora basada en HPr/NaPr, cuyo $\beta = 0,196$ M, y le agregas 2,00 mL de solución de HCl 0,500 M, ¿cuál es el valor de ΔpH observado? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Parte B

Los haluros de plata (AgX , con $X = Cl, Br$ o I) se utilizan en fotografía, particularmente en emulsiones durante el proceso de revelado en películas y en papel. El $AgBr$ es el principal componente sensible a la luz de las actuales emulsiones fotográficas, aunque también se utilizan los otros haluros.

Datos: $K_{ps} AgCl = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{ps} AgBr = 5,0 \times 10^{-13}$; $K_{ps} AgI = 8,3 \times 10^{-17}$.

- (e) Si a 50,0 mL de una solución de NaCl 1×10^{-5} M se le agrega $AgNO_3$ (s) (sin cambio de volumen), determina la concentración molar de Ag^+ en solución cuando ha precipitado el 25% del Cl^- total como $AgCl$ (s).
- (f) Si se cuenta con una solución saturada de $AgBr$, responde:
- i- ¿Cuál es la concentración molar de Br^- y de Ag^+ en la solución?



ii- ¿Qué esperas que ocurra al agregarle unos cristales de KBr (s)? Marca con una “X” la opción que consideres correcta:

- 1) Que se disuelva todo el KBr (s) agregado
- 2) Que se disuelva sólo una porción del KBr (s) agregado
- 3) Que la totalidad del KBr (s) agregado permanezca como sólido

(g) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

i- Una solución saturada de AgBr y otra solución saturada de AgI presentan la misma concentración molar de Ag^+ ya que ambas sales tienen la misma estequiometría.

ii- Una única solución saturada tanto en AgCl como en AgBr presentará una menor concentración molar de Br^- , en comparación a la observada en una solución saturada únicamente en AgBr.

iii- Si a una solución con $[Cl^-]_0 = [Br^-]_0 = [I^-]_0$ se le agrega $AgNO_3$ (s), cuando justo comience a precipitar AgI (s) se cumplirá que $[Ag^+] = \frac{K_{ps\ AgBr}}{[Br^-]_0}$

iv- Si a una solución con $[Cl^-]_0 = [Br^-]_0 = [I^-]_0$ se le agrega $AgNO_3$ (s), cuando justo comience a precipitar AgCl (s) se cumplirá que $[Br^-] = \frac{K_{ps\ AgBr}}{K_{ps\ AgCl}} [Cl^-]_0$
