

33^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

15 DE SEPTIEMBRE DE 2023

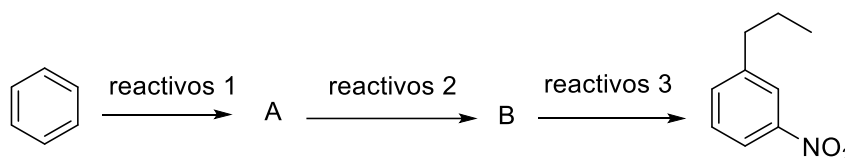
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

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

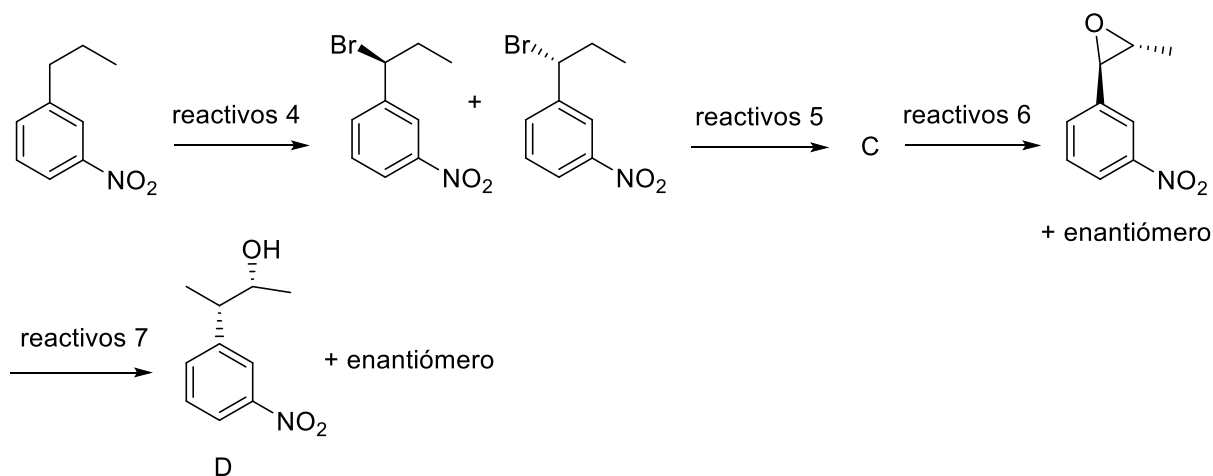
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente.**

EJERCICIO 1. (31 puntos)

Uno de los desafíos de la síntesis de derivados del benceno es el diseño de una secuencia sintética que introduzca los sustituyentes en el orden apropiado para la obtención de la molécula objeto de síntesis. **(a)** Completa la secuencia de reacciones adecuada para la obtención del m-nitropropilbenceno indicando las estructuras de los compuestos **A** y **B** e indicando los reactivos **1, 2 y 3** necesarios para llevarlas a cabo.

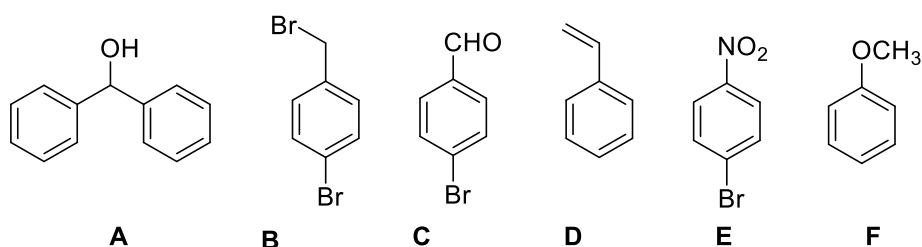


Una vez sustituido el anillo del benceno, las cadenas laterales pueden ser modificadas para introducir una variedad de grupos funcionales. **(b)** Proporciona una estructura para el compuesto **C** y los reactivos **4, 5, 6** y **7** necesarios para obtener el alcohol secundario **D** junto con su enantiómero, teniendo en cuenta la estereoquímica de todos los productos intermediarios.



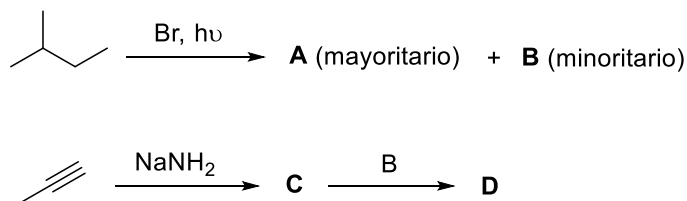
(c) Completa la siguiente tabla marcando con una X cuál de los compuestos que figuran a continuación (A-F) es el **más reactivo** para la reacción que se indica. Marca solo una opción por tipo de reacción.

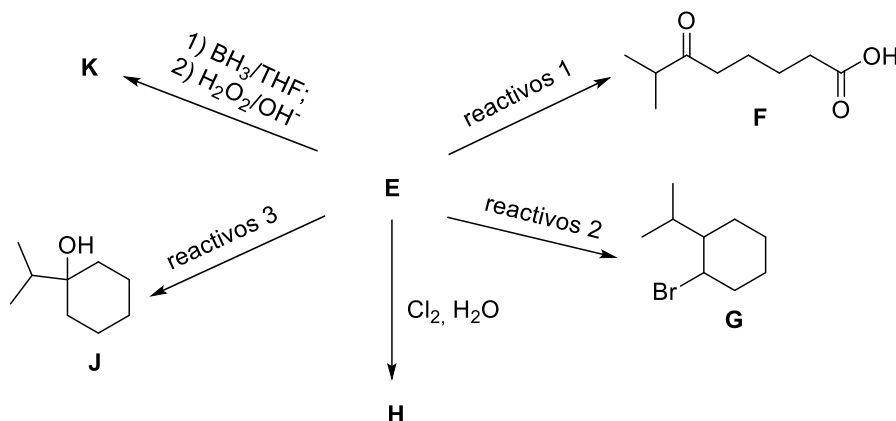
	A	B	C	D	E	F
1. Sustitución nucleofílica bimolecular						
2. Sustitución electrofílica aromática						
3. Adición electrofílica						
4. Sustitución nucleofílica aromática						
5. Sustitución nucleofílica unimolecular						
6. Adición nucleofílica						



EJERCICIO 2. (35 puntos)

Los compuestos insaturados son excelentes precursores para la introducción de numerosos grupos funcionales cuya reactividad es explorada para la síntesis de compuestos más complejos. (a) Completa los siguientes esquemas de reacciones proporcionando estructuras para los compuestos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **H** y **K** y las condiciones para los reactivos **1**, **2** y **3**. No es necesario indicar la estereoquímica de los productos. Nota: el compuesto **B** que se utiliza en el segundo paso de reacción es el mismo que se obtiene como compuesto minoritario en la primera reacción.





(b) El compuesto G puede existir como 4 estereoisómeros diferentes. Proporciona estructuras para los distintos isómeros.

(c) Completa las siguientes sillas formulando las dos conformaciones sillas posibles de uno de los isómeros *cis* del compuesto G.



EJERCICIO 3. (34 puntos)

PARTE A

El ácido pentanoico (HVal) es un ácido orgánico débil de olor desagradable, que se encuentra, entre otros lados, en la planta *Valeriana officianalis*. Es por esto que también se lo conoce como “ácido valérico”, y sus sales conjugadas se denominan valeratos. Los valeratos son utilizados en perfumes y cosméticos y como aditivos en la industria alimenticia, ya que por el contrario, tienen olores frutales agradables.

Datos para la Parte A: HVal ($\delta = 0,930 \text{ g mL}^{-1}$, $M_r 102 \text{ g/mol}$, $\text{pK}_a (25^\circ\text{C}) = 4,82$), NaVal ($M_r 124 \text{ g/mol}$). $K_w = 1 \times 10^{-14} (25^\circ\text{C})$.

- Calcula el pH de una solución de valerato de sodio (NaVal) 0,450 M.
- A 200 mL de esa solución se le agregan 7,00 mL de ácido valérico. Calcula el pH de la solución resultante. Considera volúmenes aditivos.
- Marca con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes:

i- La solución del ítem b) es una solución reguladora.

ii- Es posible preparar una solución que regule el pH alrededor de 8, basada únicamente en HVal y NaVal.

iii- Si se le agregan 5 mL de HCl concentrado (aproximadamente 12 M) a 200 mL de solución del ítem a), se obtiene una solución reguladora.

iv- Si se le agregan 5 mL de NaOH 12 M a 200 mL de solución del ítem a), se obtiene una solución reguladora.

v- Si se tiene una solución de HVal/NaVal cuyo pH es igual al pK_a del HVal, la concentración de ambas especies es la misma.

d) En el laboratorio, te encargan preparar una solución reguladora de $pH = 4,2$. Calcula cuántos gramos de NaVal y cuántos mL de HVal necesitarías para preparar 100,0 mL de este buffer, teniendo en cuenta que la concentración total requerida para el buffer ($[buffer]_{TOTAL} = [Val] + [HVal]$) es 0,250 M.

e) Cuando te dispones a preparar la solución reguladora requerida según lo calculado en el ítem anterior, descubres que cuentas con HVal, pero que ya no te queda suficiente NaVal. Tu supervisor te recuerda que, de todas maneras, hay soluciones de HCl y NaOH 0,500 M disponibles, así que deberías poder preparar el buffer requerido sin problemas.

i) ¿Cuál de las dos soluciones (HCl o NaOH) te sirve para preparar la solución reguladora de $pH = 4,2$, si sólo dispones de HVal? Justifica utilizando una reacción química balanceada.

ii) Calcula cuántos mL de HVal y de la solución elegida en e)i) necesitas ahora para preparar los 100,0 mL de buffer $pH = 4,2$ de concentración total 0,250 M.

f) Si se le agregan 1,50 mL de HCl 0,500 M a 50 mL de la solución reguladora preparada se observa que el pH *desciende* 0,08 unidades. Calcula el poder regulador de esta solución.

Recuerda que 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. En determinadas condiciones se puede aproximar la expresión de β de la siguiente manera:

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

Donde C_a y C_b corresponden al número de moles de ácido o de base fuerte agregados por litro de solución necesarios para producir un cambio en una unidad en el pH. Entonces, β tiene unidades de mol/L, es decir, molar (M).

PARTE B

Una gran cantidad de metales pueden encontrarse naturalmente en minerales formando sulfuros. Los metales de transición forman sulfuros de distintos colores y de solubilidad variable. Contesta las siguientes preguntas, considerando que los únicos equilibrios relevantes son los de solubilidad.

Datos Parte B: MnS (rosado, $pK_{ps} = 12,6$), CuS (negro, $pK_{ps} = 35$), Ag_2S (negro, $pK_{ps} = 49,1$)

g) Si tienes una solución de $AgNO_3$ 1×10^{-10} M a la cual le burbujearas H_2S (g), determina la máxima concentración de S^{2-} que podrá existir en solución para que no se observe precipitación de Ag_2S .

h) Se cuenta con 100,0 mL de una solución 1×10^{-6} M de $MnSO_4$, a la cual se le agrega Na_2S sólido sin cambio de volumen. Calcula la fracción de Mn^{2+} que ha precipitado cuando la concentración de S^{2-} en solución es de $6,5 \times 10^{-6}$ M. La fracción precipitada, $f_{precipitada}$, podrás calcularla de la siguiente manera:

$$f_{precipitada} = \frac{\text{moles } Mn_{totales}^{2+} - \text{moles } Mn_{solución}^{2+}}{\text{moles } Mn_{totales}^{2+}}$$

i) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes:

i- La solubilidad molar del MnS es mayor que la del CuS, ya que su K_{ps} es más grande.

ii- La solubilidad molar del Ag_2S es menor que la del CuS, ya que su K_{ps} es más chica.



iii- La solubilidad del MnS en agua pura es mayor que la solubilidad del MnS en una solución de MnSO_4 1×10^{-4} M.

iv- Si se agrega gota a gota una solución de Na_2S (completamente soluble) a una solución que contiene MnSO_4 , CuSO_4 y AgNO_3 todos en concentración 1×10^{-4} M, se observará primero la aparición de un precipitado rosado, y en segundo lugar la aparición de un precipitado negro.
