

34<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA  
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024  
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3  
EXAMEN

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

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 (20 Puntos)**

A. Los mecanismos de reacción describen los pasos sucesivos a nivel molecular que tienen lugar en una reacción química. Las reacciones químicas pueden ser complejas y la existencia de reacciones competitivas complica la obtención de resultados. Entender los mecanismos que tienen lugar en los pasos de reacción elementales permite empezar a comprender cómo influir en el resultado global.

Responde a las siguientes preguntas acerca de los mecanismos de las reacciones **A** y **B**.



(a) Marca con una cruz el tipo de mecanismo por el que ocurre la reacción **A**:

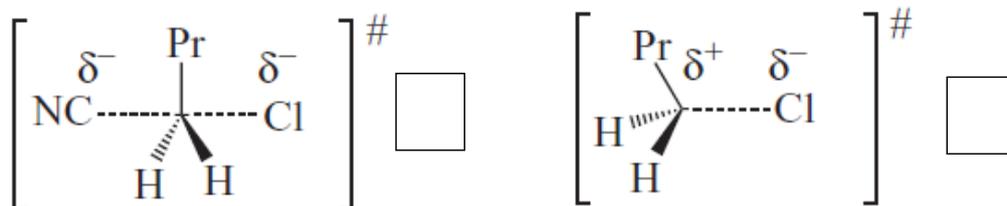
$S_N1$       $S_N2$       $E1$       $E2$

(b) Indica cuál es la ecuación de velocidad del proceso **B**:

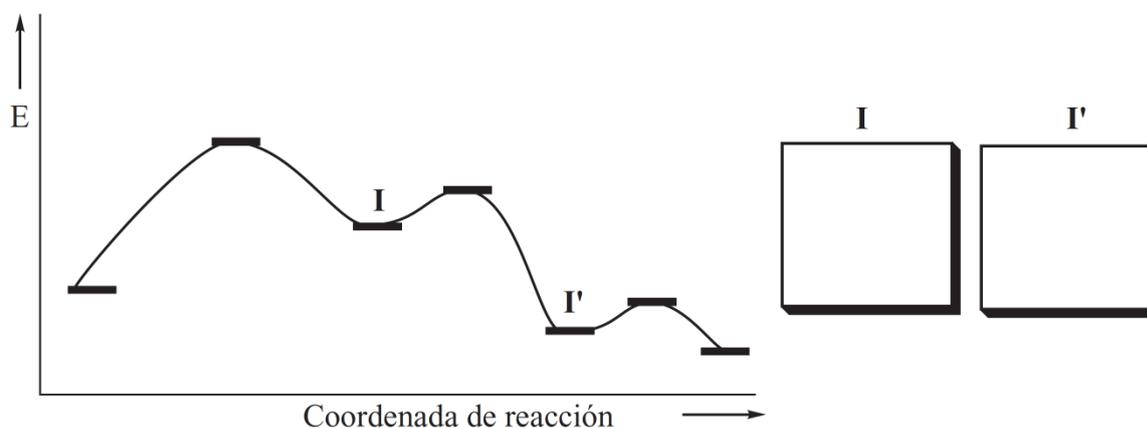
$V = k [C_4H_9Cl] [H_2O]$       $V = k [C_4H_9Cl]$

$V = k [HO^-]$       $V = k [C_4H_9Cl]^2$

(c) ¿Señala cuál de los siguientes esquemas representan mejor al estado de transición de la etapa determinante de la velocidad del proceso **A**?



(d) Completa el diagrama energético de la reacción **B** indicando en los recuadros las estructuras de los intermediarios **I** y **I'**.



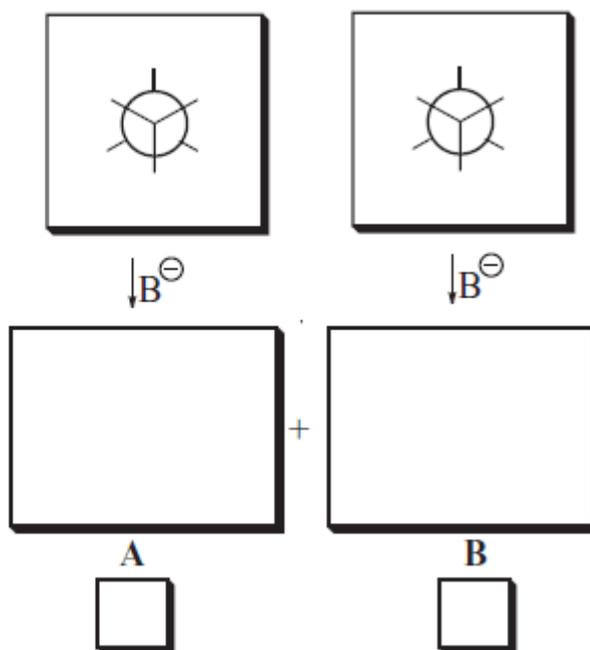
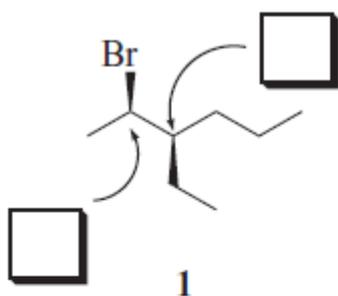
**B.** El compuesto **1** reacciona con EtONa/EtOH para dar una mezcla de alquenos **A** y **B**.

(a) Asigna la configuración de los carbonos 2 y 3.

(b) Dibuja la proyección de Newman a lo largo del enlace C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en la conformación más favorable para la reacción.

(c) Dibuja las estructuras de los productos **A** y **B**.

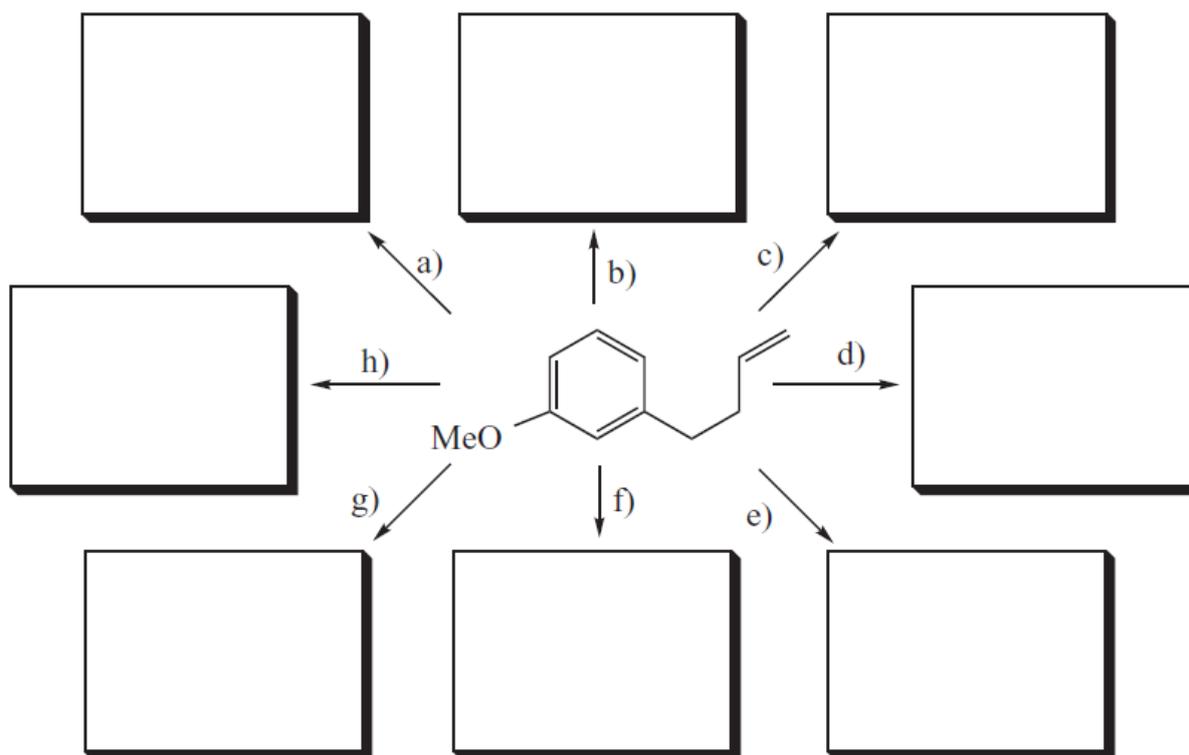
(d) Marca con una cruz cuál es el producto mayoritario de la reacción.



### Ejercicio 2 (45 Puntos)

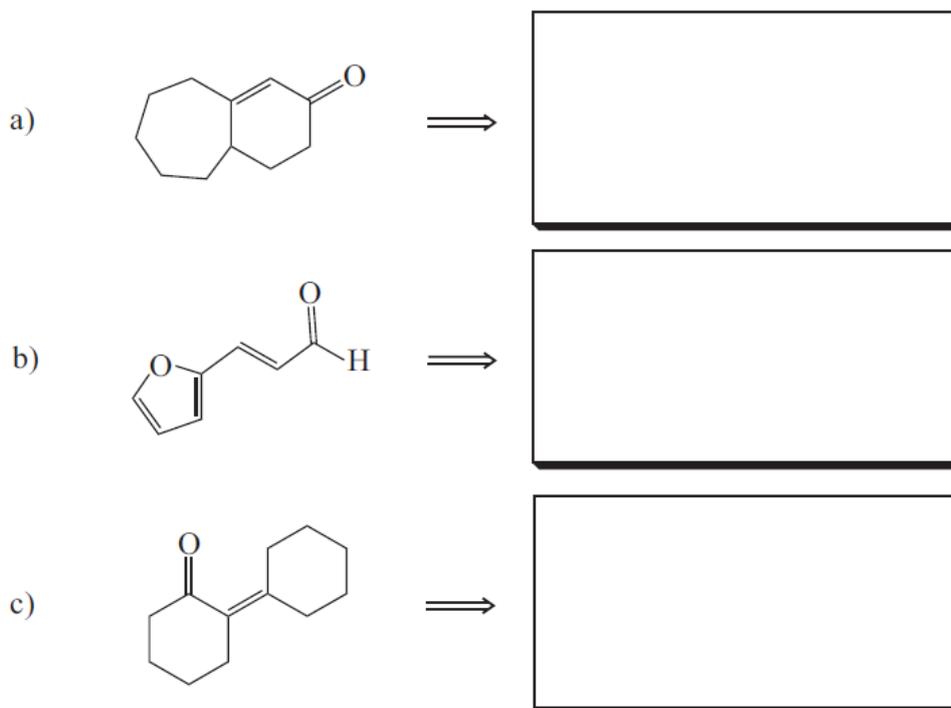
A. De emplearse solo como disolventes para la explotación del caucho, hace más de dos siglos, los compuestos aromáticos se han convertido hoy en día en uno de los elementos básicos en prácticamente todas las industrias relacionadas con la química, desde el sector farmacéutico y cosmetológico, hasta la generación de agroquímicos o polímeros de nueva generación. El conocimiento de las reacciones que involucran a este grupo funcional, tanto en el anillo como en las cadenas laterales, es de fundamental importancia para poder seguir desarrollando compuestos líderes en los distintos campos.

Completa el siguiente esquema utilizando los reactivos que figuran a continuación. No es necesario indicar la estereoquímica de los productos.



Reactivos: a) 1.  $\text{H}_2/\text{PtO}_2/ 1 \text{ atm.}, 2. \text{ NBS}$ ; b)  $\text{H}_2/\text{Ni}/ 25 \text{ atm.}, 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; c) 1.  $\text{O}_3, 2. \text{ S}(\text{CH}_3)_2$ ; d)  $\text{H}^+$  catalítico; e)  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ ; f)  $\text{Br}_2, \text{ FeBr}_3$  (1 equivalente); g) 1.  $\text{KMnO}_4/\text{HO}^-$ , calor; 2.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; h)  $\text{HBr}, \text{ hv}$

B. Dibuja los precursores por condensación aldólica de los siguientes compuestos carbonílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados.



### Ejercicio 3 (35 Puntos)

#### Parte A

Se cuenta en el laboratorio con tres soluciones (**A**, **B** y **C**) de distintas sustancias. La solución **A** contiene cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) en una concentración de 0,750 M. La solución **B** contiene ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) y su pH es 3,50. Por último, la solución **C** contiene 2,000 g de ácido cloroacético (al que podrás llamar  $\text{HClAc}$ ) en 250,0 mL de solución.

Datos:  $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4,75$ ;  $\text{pK}_a \text{HClAc} = 2,87$ ;  $\text{pK}_w = 14$ ;  $M_{\text{HClAc}} = 94,5 \text{ g/mol}$

- Escribe la/s reacción/es que pone/n de manifiesto el comportamiento del ácido cloroacético como ácido, y la expresión de su constante de acidez.
- Ordena a las soluciones **A**, **B** y **C** según concentración molar de protones creciente. Debes presentar los cálculos que consideres necesarios para justificar tu respuesta y que la misma sea considerada como válida.
- Si a 50,0 mL de la solución **B** se le agregan 25,0 mL de solución de  $\text{NaOH}$   $7,50 \times 10^{-4} \text{ M}$ , determina el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.
- Indica si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) en los recuadros correspondientes:

1. Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones **A**, **B** y **C** la concentración molar de  $\text{ClAc}^-$  en el equilibrio será despreciable frente a la de  $\text{HClAc}$ .

2. Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones **A** y **B**, el grado de disociación del  $\text{HClO}_4$  no se ve modificado.

3. Si se agrega cloroacetato de sodio a la solución **C** hasta que  $[\text{HClAc}] = [\text{ClAc}^-]$ , el pH de la solución resultante será aproximadamente 2,87.

4. Es posible preparar una solución reguladora de  $\text{pH} \sim 9$  agregando  $\text{NaOH(s)}$  a la solución **A**.

5. Si a 100,0 mL de la solución **B** se le agrega  $\text{NaOH (s)}$  hasta que  $n_{\text{HClO}_4} = n_{\text{NaOH}}$  se obtiene una solución reguladora de  $\text{pH} = 7,00$ .

|  |
|--|
|  |
|  |
|  |
|  |
|  |

- Si a 25,0 mL de la solución **A** se le agrega igual volumen de una solución de  $\text{NaOH}$  0,100 M, ¿cuál es el pH de la solución resultante? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Si ahora a 100,0 mL de una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,0250 M le agregas un dado volumen,  $V$ , de solución de ácido cloroacético de idéntica concentración, se verifica que el pH de la solución mezcla es 2,70.

- f) Calcula las siguientes relaciones de concentraciones:  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$  y  $[\text{ClAc}^-]/[\text{HClAc}]$ .  
g) Determina  $\checkmark$ . Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Se cuenta en el laboratorio con una solución basada en  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ , de la cual se conoce que  $[\text{NH}_3] = 0,480 \text{ M}$  y que  $[\text{NH}_4^+] = 0,270 \text{ M}$ .

- h) Si a 100 mL de dicha solución se le agregan 5 milimoles de HCl (sin cambio de volumen), determina la variación de pH ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) que se produce.

### **Parte B**

---

Datos:  $K_{\text{ps}} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$

$K_{\text{ps}} \text{PbSO}_4 = 6,3 \times 10^{-7}$

(puedes suponer despreciable la hidrólisis del  $\text{SO}_4^{2-}$  para todos los cálculos que debas realizar)

---

- i) Se agregan  $1 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{BaSO}_4$  sólido a 100,0 mL de agua destilada. Determina la concentración de  $\text{Ba}^{2+}$  y de  $\text{SO}_4^{2-}$  que tendrá la solución resultante. Puedes suponer que el agregado del sólido no modifica el volumen de la solución.  
j) Indica si la siguiente afirmación es correcta o incorrecta, justificando tu respuesta con los cálculos que consideres convenientes: “Si se agrega  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  a una solución donde  $[\text{Pb}^{2+}] = 1000 \times [\text{Ba}^{2+}]$  se observa que el primer sólido que precipita es el  $\text{PbSO}_4$ ”. Ten en cuenta que es necesario justificar adecuadamente tu respuesta para obtener el puntaje asignado a este ítem.