



26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
5 DE OCTUBRE DE 2016
CERTAMEN ZONAL - NIVEL 3 - RESPUESTAS

Problema 1. (38 Puntos)

(A)(1) Las respuestas correctas son: **(Puntaje total del ítem: 6 Puntos; Se sugiere 3 Puntos por cada respuesta correcta)**

(i) El compuesto **C** es el más reactivo frente al ion Ag^+ porque se forma un carbocatión alílico.

☒

(ii) El compuesto **B** presenta la misma reactividad que el compuesto **C** frente al ion Ag^+ .

☐

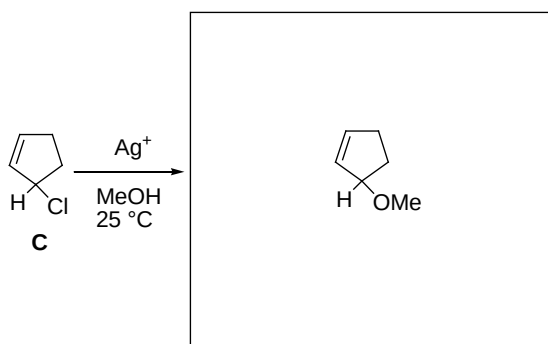
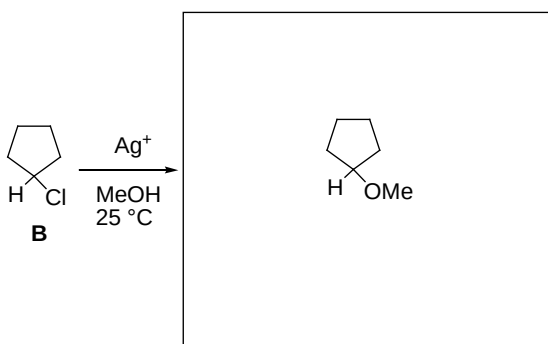
(iii) El compuesto **A** es el menos reactivo porque el carbocatión que se forma no es aromático.

☒

(iv) El comportamiento de **A**, **B** y **C** frente al ion Ag^+ depende del efecto estérico del átomo de cloro.

☐

(2) Las estructuras correctas son las siguientes. **(Puntaje total del ítem: 4 Puntos; Se sugiere 2 Puntos por cada estructura correcta)**



(3) La respuesta correcta es: **(Puntaje total del ítem: 3 Puntos)**

(i) Adición electrofílica.

☐

(ii) Sustitución nucleofílica unimolecular.

☒

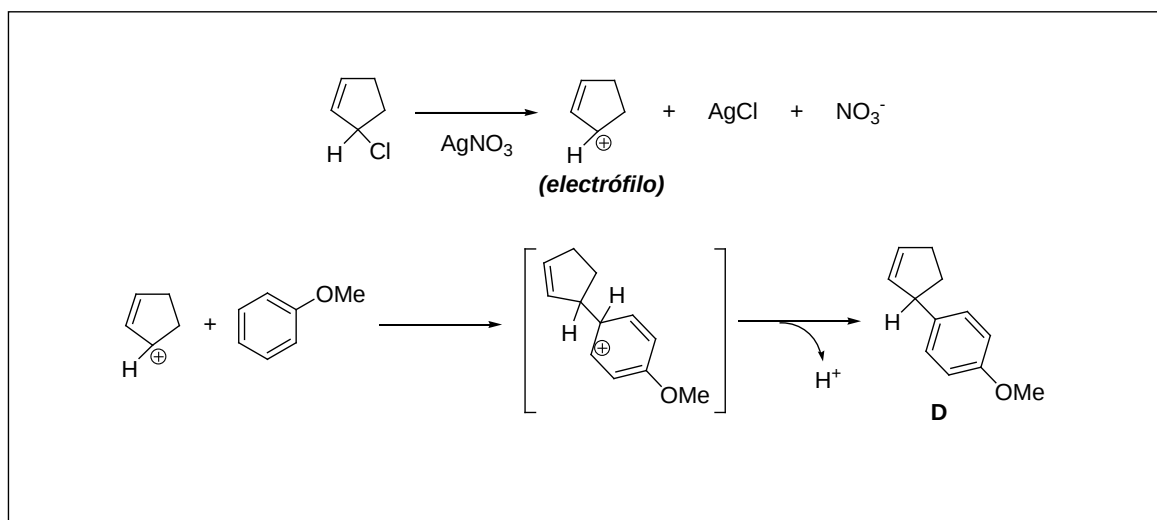
(iii) Sustitución nucleofílica bimolecular.

☐

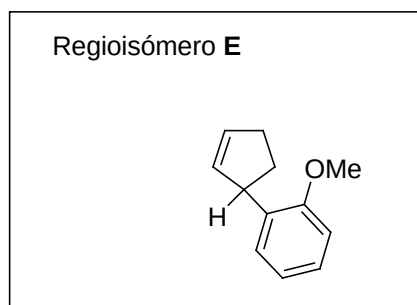
(iv) Sustitución electrofílica aromática.

☐

(4) El mecanismo es el siguiente. **(Puntaje total del ítem: 8 Puntos; 3 Puntos por indicar la reacción de formación del electrófilo; 5 Puntos por el mecanismo de la SEA)**



(5) La estructura del regioisómero **E** se indica en el recuadro. (Puntaje total del ítem: 4 Puntos)



(B) La respuesta correcta es la siguiente. (Puntaje total del ítem: 3 Puntos)

(i) 3 centros estereogénicos.

☐

(ii) 5 centros estereogénicos.

☐

(iii) 8 centros estereogénicos.

☒

(iv) 9 centros estereogénicos.

☐

(C) (i) La respuesta correcta es la siguiente. (Puntaje total del ítem: 4 Puntos)

4

☐

18

☒

26

☐

22

☐

10

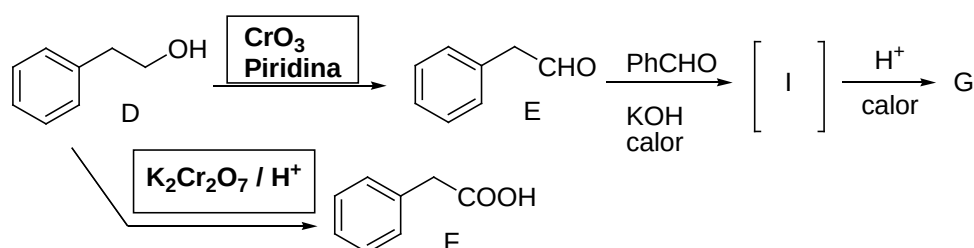
☐

(ii) Las respuestas correctas son las siguientes. (Puntaje total del ítem: 6 Puntos; Se sugiere 2 Puntos por cada respuesta correcta)

- | | |
|--|-------------------------------------|
| (i) El [18]-anuleno no verifica la regla de Hückel. | ☐ |
| (ii) El [18]-anuleno es una molécula plana. | ☒ |
| (iii) El [18]-anuleno verifica la regla de Hückel. | ☒ |
| (iv) Los orbitales <i>p</i> del [18]-anuleno se solapan entre ellos. | ☒ |
| (v) El [18]-anuleno presenta un sistema π extendido. | ☒ |

Problema 2.(30 Puntos)

(1) Los reactivos correctos son los que se indican en los respectivos recuadros.(Puntaje total del ítem: 6 Puntos; Se sugiere 3 Puntos por cada respuesta correcta)



(2) Dibuja en el recuadro la estructura del compuesto **G**.(Puntaje total del ítem: 5 Puntos)

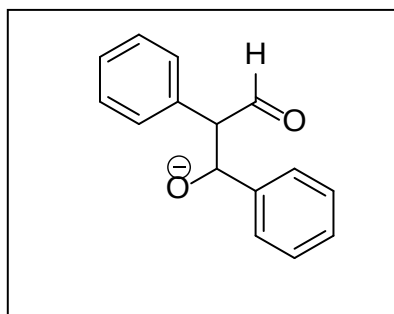


Ambas estructuras son correctas.

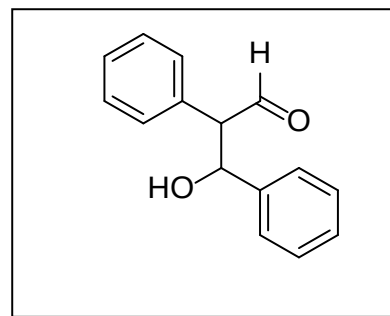
(3) La respuesta correcta se indica en el recuadro. (Puntaje total del ítem: 3 Puntos)

- | | | | |
|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| (i) Adición Nucleofílica | ☒ | (ii) Adición Electrofílica | ☐ |
| (iii) S_N1 | ☐ | (iv) Reacción de reducción | ☐ |

(4) Dibuja en el recuadro la estructura del intermediario **I**.(Puntaje total del ítem: 5 Puntos)



o su forma protonada



Ambas estructuras son correctas.

(5) La respuesta correcta es la siguiente. **(Puntaje total del ítem: 3 Puntos)**

El compuesto **G** presenta **2** estereoisómeros.

☒

El compuesto **G** presenta **1** estereoisómeros.

☐

El compuesto **G** presenta **3** estereoisómeros.

☐

(6) La respuesta correcta se indica a continuación. **(Puntaje total del ítem: 3 Puntos)**

(i) En la reacción se forma sólo el estereoisómero *Z*.

☐

(ii) En la reacción se forman ambos estereoisómeros, *E* y *Z*.

☒

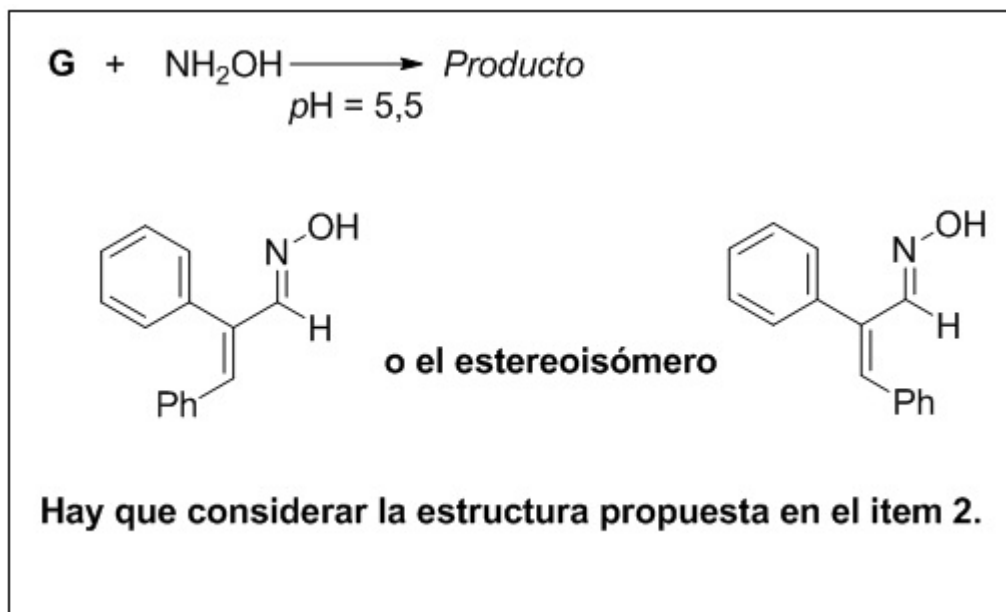
(iii) En la reacción se forma sólo el estereoisómero *E*.

☐

(iv) En la reacción no se forma ningún estereoisómero.

☐

(7) La estructura del producto se muestra en el recuadro. **(Puntaje total del ítem: 5 Puntos)**



Problema 3. (32 puntos)

-A-

(a) Puntaje total: 4 puntos (2 puntos por concentración de H_3BO_3 y 2 puntos por concentración de $H_2BO_3^-$)

A partir de la información del enunciado, se sabe que:

$$[H_3BO_3] + [H_2BO_3^-] = [BBS] = 100 \text{ mM} = 0,100 \text{ M.}$$

$$[H^+] = 3,16 \times 10^{-9} \text{ M.}$$

A partir de la expresión de K_a es posible conocer la relación entre $[H_3BO_3]$ y $[H_2BO_3^-]$:

$$K_a = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = \frac{3,16 \times 10^{-9} [H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = 7,24 \times 10^{-10}$$

$$\text{Así, } 0,22895 [H_3BO_3] = [H_2BO_3^-].$$

Reemplazado en el balance de masa del BBS:

$$[H_3BO_3] + 0,22895 [H_3BO_3] = 0,100 \text{ M.}$$

Despejando, obtenemos que **$[H_3BO_3] = 0,0814 \text{ M}$ y $[H_2BO_3^-] = 0,0186 \text{ M}$.**

(b) Puntaje total: 5 puntos

Como se mostró en el ítem a), a $\text{pH} = 8,50$ se cumple que $0,22895 [H_3BO_3] = [H_2BO_3^-]$.

Ahora, como se parte de 25,00 mL de solución de borato de sodio y se lleva a 100,0 mL finales, la concentración total de BBS estará dada por la siguiente expresión:

$$[BBS] = \frac{0,100 \text{ M } 25,00 \text{ mL}}{100,0 \text{ mL}} = 0,025 \text{ M} = [H_3BO_3] + [H_2BO_3^-] = 1,22895 [H_3BO_3]$$

Despejando se obtiene la concentración de ácido bórico: $[H_3BO_3] = 0,0203 \text{ M}$. A partir de la concentración de ácido bórico es posible conocer, también que: $[H_2BO_3^-] = 0,0047 \text{ M}$.

Luego, el HCl agregado será el responsable de transformar una parte de $H_2BO_3^-$ en H_3BO_3 para formar la solución *buffer* de BBS de $\text{pH} = 8,50$. Entonces:

$$[H_3BO_3] = 0,0203 \text{ M} = [HCl]_{\text{agregado}} = \frac{1 \text{ M } V_{HCl}}{100,0 \text{ mL}}$$

Despejando, se obtiene que **$V_{HCl} = 2,03 \text{ mL}$.**

c) Puntaje total: 6 puntos

Para conocer el ΔpH , es necesario calcular primero el pH inicial (antes del agregado de NaOH) y el pH final (es decir, después del agregado de NaOH).

Para calcular el pH inicial se conoce que $[H_3BO_3] = 70 \text{ mM}$ y $[H_2BO_3^-] = 30 \text{ mM}$. Dada la relación de concentraciones entre el ácido y la base conjugada se tiene una solución *buffer*, entonces:

$$\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} \right) = 9,14 + \log \left(\frac{0,03}{0,07} \right)$$

Resolviendo se obtiene que $\text{pH}_{\text{inicial}} = 8,77$.

Para conocer el pH final primero hay que calcular la concentración de NaOH agregada:

$$[\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{r, \text{NaOH}}} \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL L}} = \frac{0,100 \text{ g}}{40 \text{ g}} \frac{1000 \text{ mL mol}}{100 \text{ mL L}} = 0,025 \text{ M}$$

Entonces, las concentraciones de $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ y de $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ en el equilibrio serán:

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0,070 \text{ M} - 0,025 \text{ M} = 0,045 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = 0,030 \text{ M} + 0,025 \text{ M} = 0,055 \text{ M}$$

Luego, el pH final se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\text{pH}_{\text{final}} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} \right) = 9,14 + \log \left(\frac{0,055}{0,045} \right) = 9,23$$

Entonces, $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$, es decir: $\Delta \text{pH} = 0,46$.

(d) Puntaje total: 3 puntos

Para calcular β al pH de la solución reguladora dada, es necesario conocer la concentración de H^+ , de OH^- y la concentración total del *buffer*.

A partir de $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ y de $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$, como se vio en el ítem anterior, es posible conocer el pH de la solución y, entonces, $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$.

$$\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} \right) = 9,14 + \log \left(\frac{0,03}{0,07} \right) = 8,77$$

$$[\text{H}^+] = 1,70 \times 10^{-9} \text{ M} \text{ y } [\text{OH}^-] = 5,88 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

$$\text{Además, } [\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = 0,100 \text{ M}.$$

Con todos estos datos, reemplazamos en la expresión de β y calculamos entonces la capacidad reguladora de la solución a su propio pH:

$$\beta = 2,303 \left([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{K_a [\text{H}^+] [\text{buffer}]_{\text{total}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \right)$$

$$\beta = 2,303 \left(1,70 \times 10^{-9} \text{ M} + 5,88 \times 10^{-6} \text{ M} + \frac{7,24 \times 10^{-10} \cdot 1,70 \times 10^{-9} \text{ M} \cdot 0,100 \text{ M}}{(7,24 \times 10^{-10} + 1,70 \times 10^{-9} \text{ M})^2} \right)$$

De esta manera, $\beta = 0,048 \text{ M}$.

(e) Puntaje total: 4 puntos (1 punto por cada respuesta correcta)

i-La capacidad reguladora de una solución 100 mM en BSS vale 0,0576 si $\text{pH} =$

V

ii-La capacidad reguladora de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es 10 veces más grande que el de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

V

iii-El pH de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es idéntico al de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

V

iv-El cambio de pH producido por el agregado de $2,5 \times 10^{-2}$ moles de NaOH sólido a 1 L de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es idéntico al observado si esa misma cantidad de NaOH sólido se agrega a 1 L de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

F

-B-

(a) Puntaje total: 3 puntos

La fracción de Ba(II) precipitada se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\text{fracción Ba(II)}_{\text{precipitada}} = \frac{[Ba^{2+}]_{\text{total}} - [Ba^{2+}]_{\text{solución}}}{[Ba^{2+}]_{\text{total}}}$$

$[Ba^{2+}]_{\text{solución}}$ es dato y vale $2,5 \times 10^{-3}$ M. Luego, para conocer $[Ba^{2+}]_{\text{total}}$ simplemente hay que corregir por dilución la concentración de Ba^{2+} inicial dada en el enunciado.

$$[Ba^{2+}]_{\text{total}} = \frac{[Ba^{2+}]_{\text{inicial}} 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = \frac{0,01 \text{ M } 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Entonces:

$$\text{fracción Ba(II)}_{\text{precipitada}} = \frac{[Ba^{2+}]_{\text{total}} - [Ba^{2+}]_{\text{solución}}}{[Ba^{2+}]_{\text{total}}} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ M} - 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}}{5 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

De esta manera, fracción de Ba(II)_{precipitada} = 0,5.

(b) Puntaje total: 4 puntos

Nos piden $[Pb^{2+}]$ en solución después de la mezcla. Al conocer que $[Ba^{2+}]$ después de la mezcla vale $2,5 \times 10^{-3}$ M y que obviamente hay equilibrio con $Ba(IO_3)_2$ (s), entonces se cumple K_{ps} del $Ba(IO_3)_2$:

$$K_{ps Ba(IO_3)_2} = [Ba^{2+}] [IO_3^-]^2 = 6 \times 10^{-10}$$

Reemplazando en la expresión anterior con $[Ba^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3}$ M, se obtiene la concentración de iodato en solución: $[IO_3^-] = 4,9 \times 10^{-4}$ M.

Luego, reemplazando en la expresión del K_{ps} del $Pb(IO_3)_2$ es posible obtener $[Pb^{2+}]$:

$$K_{ps \text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 3 \times 10^{-13} = [\text{Pb}^{2+}](4,9 \times 10^{-4})^2$$

De esta manera: $[\text{Pb}^{2+}] = 1,25 \times 10^{-6} \text{ M}$.

(b) 3 puntos totales (1,5 puntos por cada respuesta correcta)

i-Dado que la solución inicial contiene igual concentración de Pb^{2+} y de Ba^{2+} es de esperar, al agregar IO_3^- , que la fracción precipitada de $\text{Pb}(\text{II})$ sea mayor que la de $\text{Ba}(\text{II})$ ya que la solubilidad del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ es menor que la del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

ii-Si a los 100 mL de solución de $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ se le agrega solución de IO_3^- siempre precipitarán tanto $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ como $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, para cualquier valor de concentración de IO_3^- agregada.

iii-Como el $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ es más soluble que el $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ y teniendo en cuenta que la solución inicial contiene igual concentración de Pb^{2+} y de Ba^{2+} es de esperar que al agregar IO_3^- la concentración de Pb^{2+} en la solución final sea mayor que la de Ba^{2+} .

iv-Dado el valor de la concentración de IO_3^- agregada no es posible que precipiten $\text{Ba}(\text{II})$ y $\text{Pb}(\text{II})$ ambos al 100 %.

X
X