

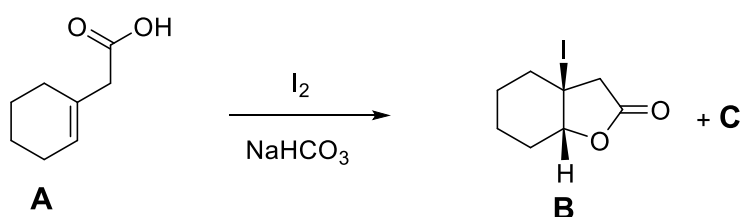


32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3
RESPUESTAS

Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

Ejercicio 1 (34 Puntos)

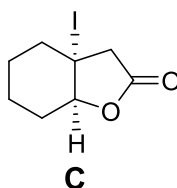
La iodolactonización es una reacción que permite la obtención de lactonas (ésteres cíclicos) a partir de ácidos carboxílicos β - γ insaturados. A continuación, se muestra un ejemplo de esta reacción.



El compuesto **B** y **C** se encuentran en la misma proporción.

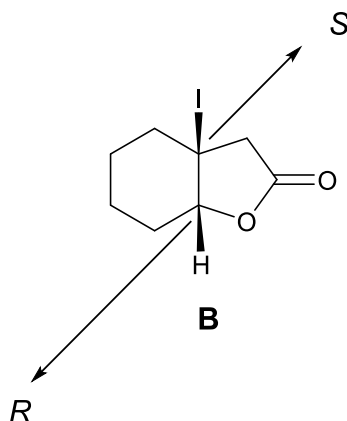
- 1) Escribe la estructura del compuesto **C** indicando claramente su estereoquímica. (5 puntos)

Rta:



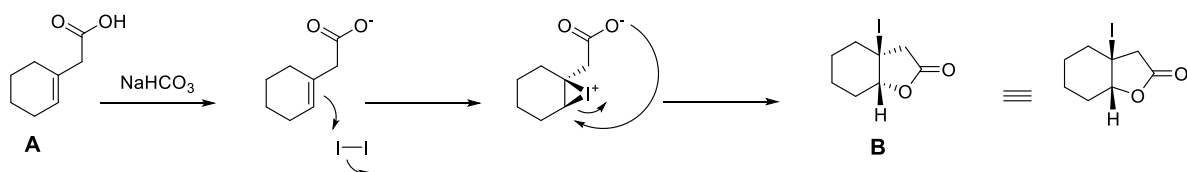
Aclaración: No se asignarán puntos por diastereómeros de B ni por isómeros estructurales.

- 2) Indica la configuración absoluta (R o S) de todos los carbonos asimétricos del compuesto **B**. (6 puntos). Rta: 3 puntos por cada configuración bien asignada.

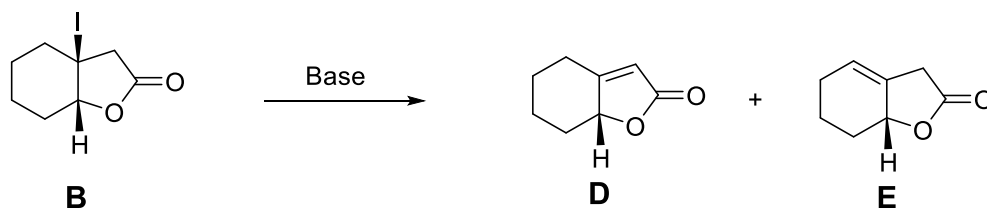


- 3) Sabiendo que la reacción procede a partir de la base conjugada de **A**, escribe detalladamente el mecanismo que conduce a la formación de **B** mostrando de manera clara la estereoquímica del/de los intermediarios. (12 puntos)

Rta: El puntaje se asignará completo si indica todos los intermediarios, su estereoquímica y movimientos electrónicos. Si la estereoquímica no se muestra, se descontarán 3 puntos. Si no se muestran movimientos electrónicos, se descontarán 3 puntos adicionales.



- 4) a) El tratamiento del compuesto **B** con una base adecuada conduce a la formación exclusiva de **D**. Justifica porqué se forma exclusivamente **D** y no se observa formación de **E**. (4 puntos)

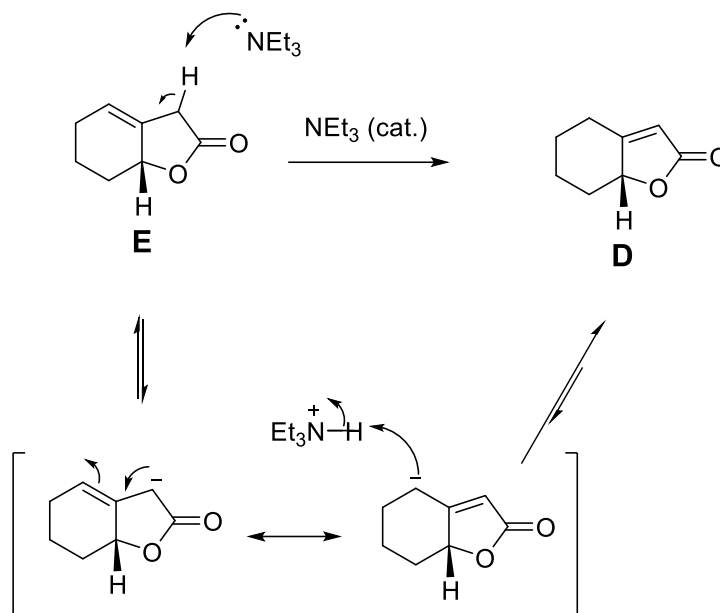


Rta: si bien ambos productos son posible desde el punto de vista mecanístico (E2), el alqueno del producto **D** queda conjugado al carbonilo. La resonancia con el doble enlace carbonílico hace que el compuesto **D** sea más estable que **E** y, por lo tanto, el que se forma de manera mayoritaria.

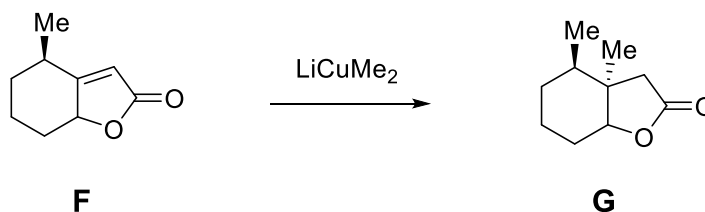
- b) El compuesto **E** puede sintetizarse utilizando otra metodología. Sin embargo, en presencia de cantidades catalíticas de una base como trietilamina, el compuesto **E** forma rápidamente **D**. Escribe el mecanismo involucrado de manera detallada. (4 puntos).



Rta.: el mecanismo involucra la formación de un enolato. El puntaje se asignará completo si se escriben todos los intermediarios y el movimiento electrónico completo. De no indicar el movimiento electrónico, se descontarán 2 puntos.



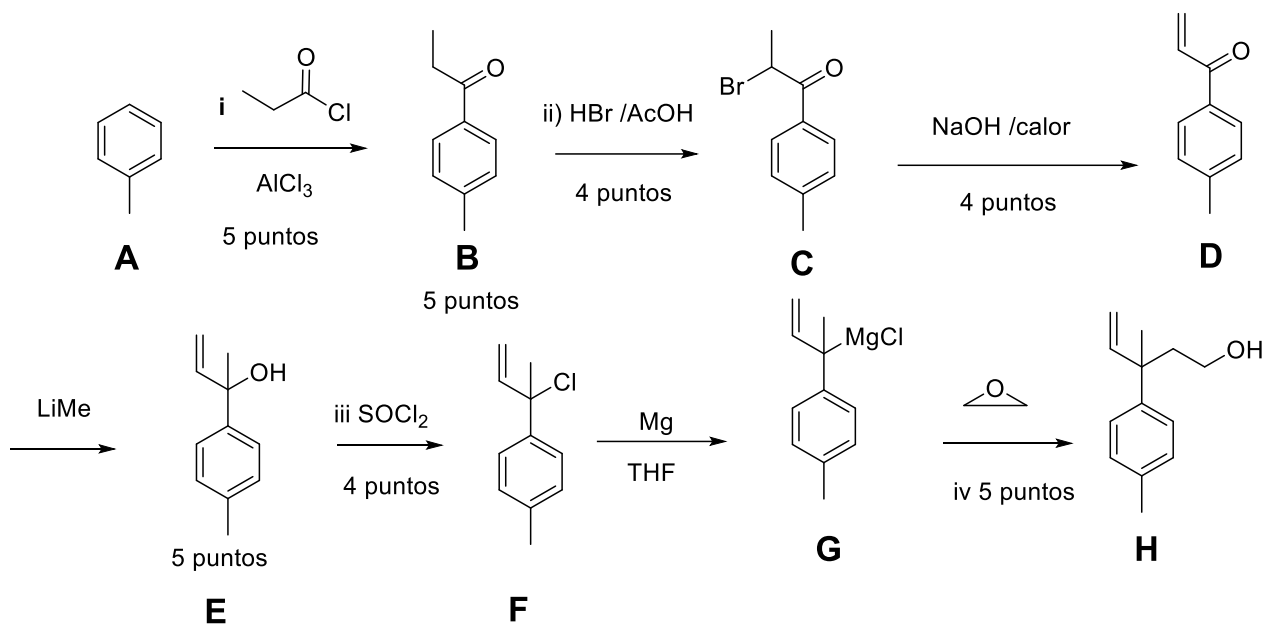
- 5) Las lactonas α,β -insaturadas comparten similitudes en cuanto a reactividad química con aldehídos y cetonas α,β -insaturados. A partir del compuesto **F** puede obtenerse el compuesto **G**. Indica el reactivo necesario y justifica la estereoquímica observada en el producto. **(3 puntos)**



Ejercicio 2 (32 puntos)

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

Rta: se señala en el esquema el puntaje de cada ítem. En caso de usar reactivos alternativos, pero químicamente correctos, se asignará puntaje completo al ítem.



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. (4 puntos)

Primero conviene determinar la concentración molar de NaPr agregada:

$$[\text{NaPr}]_0 = \frac{m_{\text{NaPr}}}{M_r \text{ NaPr}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL L}} = \frac{4,81 \text{ g mol}}{96,1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL L}} = 0,500 \text{ M}$$

(se sugiere asignar 0,5 puntos parciales)

Luego, $[\text{HPr}]_0 = 0,300 \text{ M}$ y $[\text{NaPr}]_0 = 0,500 \text{ M}$.



Dado que $[\text{NaPr}]_0 / [\text{HPr}]_0 = 0,500 \text{ M} / 0,300 \text{ M} = 1,667$, y que esta relación de concentraciones entre la base y su ácido conjugado está entre 0,1 y 10, se puede deducir que se tiene una solución reguladora basada en HPr y NaPr. Por lo tanto, para conocer el pH es posible utilizar la ecuación de Henderson, ya que se puede asumir que $[\text{base}]_{\text{buffer}} \cong [\text{NaPr}]_0$ y que $[\text{ácido}]_{\text{buffer}} \cong [\text{HPr}]_0$.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{buffer}}}{[\text{ácido}]_{\text{buffer}}} \right) \cong \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{NaPr}]}{[\text{HPr}]} \right) \text{ (se sugiere asignar 0,5 puntos parciales)}$$

Reemplazando en la ecuación anterior con $\text{p}K_a = 4,87$, $[\text{HPr}]_0 = 0,300 \text{ M}$ y $[\text{NaPr}]_0 = 0,500 \text{ M}$ se obtiene que **pH = 5,09** (3 puntos parciales).

- (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: **3 puntos totales (1,5 puntos por cada respuesta correcta)**

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^- .

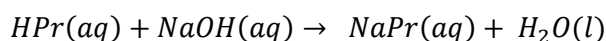
iv- Si se agrega agua destilada a una solución de HCl 1,00 M hasta que $[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-5} \text{ M}$, también es posible obtener una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$.

X	
X	

- (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):

13 puntos totales (en cada ítem se detalla el puntaje parcial asociado)

- i- Escribe la reacción que ocurre al agregar NaOH(s) a la solución reguladora. (1 punto)



- ii- ¿Cuáles son las concentraciones molares de HPr y de Pr^- en la solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ y $[\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{HPr}] + [\text{Pr}^-] = 0,750 \text{ M}$? (3 puntos: 1,5 por cada concentración)

Planteamos la ecuación de Henderson:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right) = 4,50 = 4,87 + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right)$$



Se conoce que $[HPr] + [Pr^-] = 0,750 \text{ M}$, por lo tanto $[HPr] = 0,750 \text{ M} - [Pr^-]$. Reemplazando en la ecuación de Henderson, nos queda $[Pr^-]$ como única incógnita:

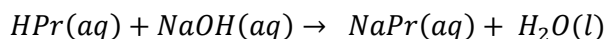
$$4,50 = 4,87 + \log \left(\frac{[Pr^-]}{0,750 \text{ M} - [Pr^-]} \right)$$

Despejando, se obtiene que $[Pr^-] = 0,224 \text{ M}$ y, por lo tanto, $[HPr] = 0,526 \text{ M}$.

- 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. (9 puntos)

Dado que el pH luego del agregado de NaOH(s) está en el rango $pK_a \pm 1$, se sigue teniendo una solución reguladora basada en HPr/NaPr. Es más, el valor de pH es muy cercano a pK_a , por lo que ya de antemano se puede saber que las concentraciones molares de HPr y de Pr^- serán muy parecidas (dicho en otras palabras, la relación entre sus concentraciones será muy cercana a 1).

Dado que al agregar NaOH ocurre la siguiente reacción:



Entonces:

$$[HPr]_{\text{final}} = [HPr]_0 - [NaOH]_{\text{agregada}} \quad (\text{se sugiere asignar 0,5 puntos parciales})$$

$$[Pr^-]_{\text{final}} = [Pr^-]_0 + [NaOH]_{\text{agregada}} \quad (\text{se sugiere asignar 0,5 puntos parciales})$$

$$\text{Con } [NaOH]_{\text{agregada}} = \frac{m_{NaOH}}{M_{r NaOH}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL L}} \quad (\text{se sugiere asignar 0,5 puntos parciales})$$

Y como no el volumen de la solución no cambia por el agregado de NaOH, entonces también se cumple que $[HPr] + [Pr^-] = 0,750 \text{ M}$ (se sugiere asignar 0,5 puntos parciales)

$$\text{Luego, a pH} = 4,89: \quad 4,89 = 4,87 + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

$$\text{Por lo que: } [Pr^-] = 1,047 [HPr]$$

Como $[HPr] + [Pr^-] = 0,750 \text{ M}$, reemplazando con la relación anterior se obtiene que:

$$[HPr] = 0,366 \text{ M} \quad (\text{se sugiere asignar 2 puntos parciales}) \text{ y que } [Pr^-] = 0,384 \text{ M} \quad (\text{se sugiere asignar 2 puntos parciales}).$$

Finalmente, reemplazando en la expresión de $[HPr]_{\text{final}}$ o de $[Pr^-]_{\text{final}}$ es posible obtener la masa de NaOH(s) agregada:

$$[Pr^-]_{\text{final}} = [Pr^-]_0 + [NaOH]_{\text{agregada}}$$

$$0,384 \text{ M} = 0,224 \text{ M} + \frac{m_{NaOH} \text{ mol}}{40 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL L}}$$

$$\text{Obteniéndose que } m_{NaOH} = 0,400 \text{ g} \quad (3 \text{ puntos parciales})$$

Aclaración: si el procedimiento desarrollado en este ítem fue correcto, pero el/la estudiante arrastra error por un mal cálculo de las concentraciones iniciales de HPr y de Pr^- se sugiere asignar el puntaje completo en este ítem (c)iii-.



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. **(3 puntos)**

Dado que se está agregando un ácido fuerte (HCl) se puede escribir a β de la siguiente manera:

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

Primero determinamos la concentración molar de HCl agregada:

$$[HCl]_{agregada} = \frac{V_{HCl} \times [HCl]_0}{V_{total}} = \frac{2 \text{ mL} \times 0,500 \text{ M}}{102 \text{ mL}} = 9,80 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Por lo tanto, $\Delta C_a = 9,80 \times 10^{-3}$ M. Dado que se conoce que $\beta = 0,196$ M, reemplazando en la expresión de β se puede despejar ΔpH :

$$\beta = 0,196 \text{ M} = -\frac{\partial C_a}{\partial pH} \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta pH} = -\frac{9,80 \times 10^{-3} \text{ M}}{\Delta pH}$$

Obteniéndose que $\Delta pH = -0,05$ (para otorgar los 3 puntos es necesario que esté incluido el signo “-“ en el valor de ΔpH informado. Si informa + 0,05 se sugiere asignar solo 1 punto)

Parte B

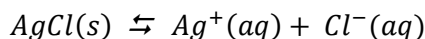
Los haluros de plata (AgX , con $X = Cl, Br$ o I) se utilizan en fotografía, particularmente en emulsiones durante el proceso de revelado en películas y en papel. El $AgBr$ es el principal componente sensible a la luz de las actuales emulsiones fotográficas, aunque también se utilizan los otros haluros.



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

- (e) Si a 50,0 mL de una solución de NaCl $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ se le agrega $\text{AgNO}_3 (\text{s})$ (sin cambio de volumen), determina la concentración molar de Ag^+ en solución cuando ha precipitado el 25% del Cl^- total como $\text{AgCl} (\text{s})$. **(4 puntos)**

Como el enunciado nos dice que precipita $\text{AgCl}(\text{s})$, entonces está presente el siguiente equilibrio:



Luego, el balance de masa para Cl^- total se puede escribir de la siguiente manera:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{Cl}^-]_{\text{sn}} + [\text{AgCl}(\text{s})] \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Donde $[\text{Cl}^-]_{\text{sn}}$ corresponde a la concentración molar de Cl^- en solución, y " $\text{AgCl}(\text{s})$ " corresponde a los moles de $\text{AgCl}(\text{s})$ por litro de solución que aparecieron en la precipitación. Como el enunciado nos dice que precipitó el 25% del Cl^- total como $\text{AgCl}(\text{s})$, entonces: $[\text{Cl}^-]_{\text{sn}} = 0,75 [\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (1 punto parcial)

Como está presente en el equilibrio de solubilidad, entonces es posible plantear K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Reemplazando con $[\text{Cl}^-] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ M}$, se obtiene que **$[\text{Ag}^+] = 2,4 \times 10^{-5} \text{ M}$** (2 puntos)

- (f) Si se cuenta con una solución saturada de AgBr , responde: **(3 puntos totales)**

- i- ¿Cuál es la concentración molar de Br^- y de Ag^+ en la solución? **2 puntos (1 por cada concentración)**

Si tenemos una solución saturada de AgBr , entonces se puede plantear K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13}$$

Luego, $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = S$, donde S es la solubilidad del AgBr en moles/L. Entonces, es posible determinar S de la siguiente manera:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13} = S^2$$

Es decir, $S = K_{ps}^{1/2} = 7,07 \times 10^{-7} \text{ M}$. Entonces: **$[\text{Ag}^+] = 7,07 \times 10^{-7} \text{ M}$** y **$[\text{Br}^-] = 7,07 \times 10^{-7} \text{ M}$**

- ii- ¿Qué esperas que ocurra al agregarle unos cristales de $\text{KBr} (\text{s})$? Marca con una "X" la opción que consideres correcta: **1 punto**

- 1) Que se disuelva todo el $\text{KBr} (\text{s})$ agregado ☐
- 2) Que se disuelva sólo una porción del $\text{KBr} (\text{s})$ agregado ☐
- 3) Que la totalidad del $\text{KBr} (\text{s})$ agregado permanezca como sólido ☒

- (g) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **(4 puntos totales: 1 punto por cada respuesta correcta)**



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

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

F

V

F

V