
26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE SETIEMBRE DE 2016
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3 - RESPUESTAS

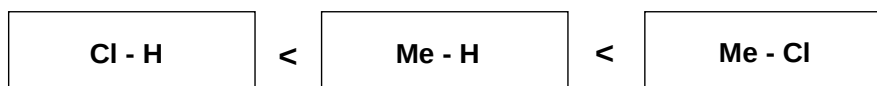
La información consignada es a fines de orientación, dado que la distribución de puntajes parciales sugeridas y pertinencia de los procedimientos seguidos por los alumnos queda a criterio de los señores Miembros del Jurado Intercolegial. Se ruega al Jurado no aplicar el criterio de penalización múltiple en los casos donde el resultado de un ítem dependa del resultado de uno o más ítems anteriores del mismo problema y se produjeran arrastres de error consistentes por parte de los alumnos.

EJERCICIO 1. (Puntaje total: 27 Puntos)

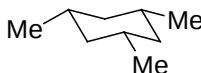
(a) Las interacciones 1,3-diaxiales que se observan para cada conformero se indica en cada recuadro. (Puntaje sugerido: 4 puntos).

Interacciones 1,3-diaxiales de A	Interacciones 1,3-diaxiales de B	Interacciones 1,3-diaxiales de C
Cl - H Me - H	Cl - H Me - H Me - Cl	Me - H Cl - H

El orden creciente de las interacciones 1,3-diaxial es la siguiente.



(b) El conformero más estable es la siguiente molécula. (Puntaje parcial sugerido: 4 puntos).

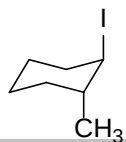


(c) (Puntaje Parcial del Ítem: 9 Puntos)

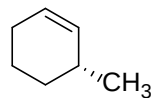
La relación de estereoisomería es la siguiente: el compuesto **A** es idéntico al compuesto **C**; el compuesto **B** es diastereómero de **A** y **C**. El compuesto **D** es un isómero estructural de **A**, **B** y **C**. (Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos por cada respuesta correcta).

(d) (Puntaje Parcial del Ítem: 10 Puntos) Las estructuras del conformero de **A** del compuesto **B** son las indicadas en los recuadros. (Puntaje Parcial sugerido: 5 Puntos por cada respuesta correcta).

Confórmero de **A**

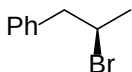


Estructura de **B**



EJERCICIO 2. (Puntaje total: 30 Puntos)

(a) (Puntaje Parcial del Item: 6 Puntos) La estructura del compuesto (*R*)-2-bromopropilbenceno es la siguiente.



(b) (Puntaje Parcial del Item: 3 Puntos) La respuesta correcta es la indicada.

S_N1 ☐

S_N2 ☐

E_2 ☒

E_1 ☐

(c) (Puntaje Parcial del Item: 6 Puntos) Las respuestas correctas son las indicadas. (*Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos por cada respuesta correcta*).

(i) Por que es el producto menos estable.

☐

(ii) Por que es el producto más estable.

☒

(iii) Por que es el producto más sustituido.

☒

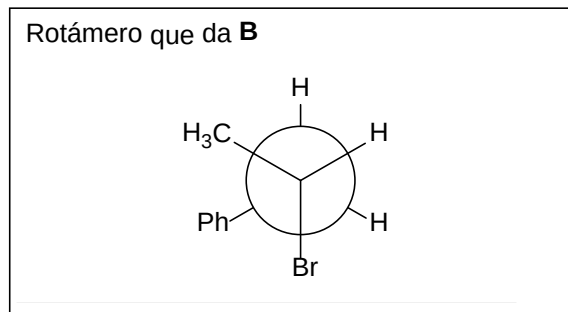
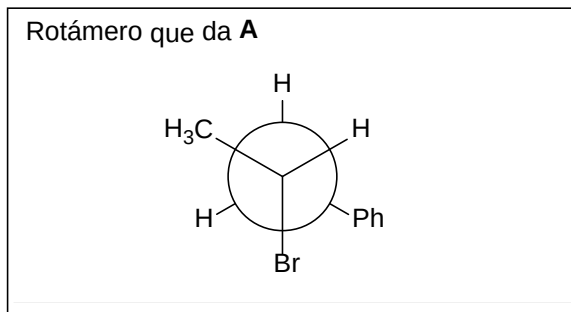
(iv) Por que es el único producto que se forma.

☐

(v) Por que presenta un $[\alpha]_D$ igual a 0° .

☐

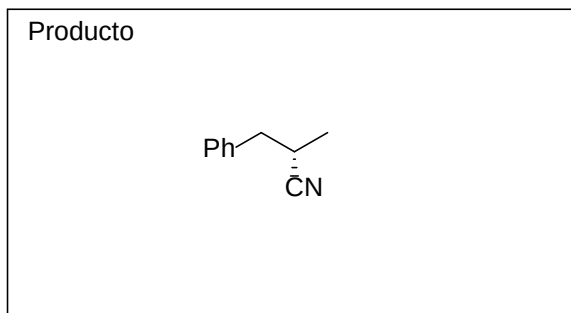
(d) (Puntaje Parcial del Item: 10 Puntos) Los rotámeros en proyección de Newman se indican en los correspondientes recuadros. *(Puntaje Parcial sugerido: 5 Puntos por cada respuesta correcta).*



Se deberán considerar correctas cualquier otra proyección de Newman que el estudiante dibuje siempre y cuando el átomo de hidrógeno y el átomo de bromo se encuentren posición anti periplanar.

(e) (Puntaje Parcial del Item: 5 Puntos) La estructura del producto es la indicada en el recuadro.

Debe contemplarse la estereoquímica del producto, pues se trata de una reacción de tipo S_N2 . En caso que el estudiante no indique la estereoquímica correctamente, se sugiere restar 2 Puntos.



EJERCICIO 3. (Puntaje total: 43 Puntos).

(a) Puntaje parcial del ítem: 12 puntos (2 puntos por el cálculo correcto de la concentración de ácido iodoacético en molar, 5 puntos por la concentración de H^+ , 2 puntos por la concentración de OH^- , 1 punto por la concentración de $ICH_2CO_2^-$ y 2 puntos por la concentración de ICH_2CO_2H).

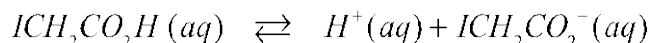
Primero es necesario conocer la concentración del ácido iodoacético en molar. Con los datos suministrados, dicha concentración se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$[ICH_2CO_2H] = \%p / p \times \frac{1}{M_{rICH_2CO_2H}} \times d_{sn} \times \frac{1000 mL}{L}$$

$$[ICH_2CO_2H] = \frac{15 g ICH_2CO_2H}{100 g sn} \times \frac{1}{185,95 g / mol} \times 1,03 \frac{g sn}{mL sn} \times \frac{1000 mL}{L}$$

Se obtiene que $[ICH_2CO_2H] = 0,83 \text{ M}$.

Luego, dado que la única reacción ácido base importante es la siguiente:



Entonces, en el equilibrio: $[ICH_2CO_2^-] = [H^+]$ y $[ICH_2CO_2H] = 0,83 \text{ M} - [H^+]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez del ICH_2CO_2H :

$$K_a = \frac{[H^+][ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H]} = \frac{[H^+]^2}{[ICH_2CO_2H]_{total} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{0,83 \text{ M} - [H^+]} = 6,68 \times 10^{-4}$$

Se obtiene una cuadrática en $[H^+]$. Resolviendo dicha cuadrática es posible conocer $[H^+]$ y, a partir de ahí, obtener las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

Entonces, de la cuadrática: $[H^+] = 0,023 \text{ M}$.

Como $[ICH_2CO_2^-] = [H^+]$, por lo tanto: $[ICH_2CO_2^-] = 0,023 \text{ M}$.

Luego, $[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 0,023$. Por lo tanto, $[OH^-] = 4,35 \times 10^{-13} \text{ M}$.

Por último, como $[ICH_2CO_2H] = 0,83 \text{ M} - [H^+]$, por lo tanto: $[ICH_2CO_2H] = 0,807 \text{ M}$.

(b) Puntaje parcial del ítem: 8 puntos

Si el grado de disociación del ácido iodoacético es 5,5 %, entonces se cumple lo siguiente:

$$\begin{aligned} (1) \quad 0,055 &= \frac{[ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H]_{analítica}} = \frac{[ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H] + [ICH_2CO_2^-]} \\ (2) \quad 0,945 &= \frac{[ICH_2CO_2H]}{[ICH_2CO_2H]_{analítica}} = \frac{[ICH_2CO_2H]}{[ICH_2CO_2H] + [ICH_2CO_2^-]} \end{aligned}$$

Haciendo (2) / (1) es posible obtener expresiones para las diferentes concentraciones involucradas:

$$\frac{0,945}{0,055} = \frac{[ICH_2CO_2H]}{[ICH_2CO_2^-]} = 17,2$$

De esta manera, $[ICH_2CO_2H] = 17,2 [ICH_2CO_2^-]$. Además, como $[ICH_2CO_2^-] = [H^+]$, se tiene que $[ICH_2CO_2H] = 17,2 [H^+]$. Reemplazando en la expresión de la constante de acidez es posible despejar la concentración de H^+ :

$$K_a = \frac{[H^+][ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H]} = \frac{[H^+]^2}{17,2[H^+]} = \frac{[H^+]}{17,2} = 6,68 \times 10^{-4}$$

Se obtiene entonces que $[H^+] = [ICH_2CO_2^-] = 0,0115 \text{ M}$. Luego, $[ICH_2CO_2H] = 17,2 [ICH_2CO_2^-] = 0,197 \text{ M}$. Entonces, como $[ICH_2CO_2H]_{analítica} = [ICH_2CO_2H] + [ICH_2CO_2^-]$ se obtiene que:

$$[ICH_2CO_2H]_{analítica} = 0,209 \text{ M}.$$

(c) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (se sugiere otorgar solamente 1 punto si indica correctamente la identidad de la molécula en solución pero no realiza ningún cálculo que justifique su elección).

A partir de los datos suministrados se sabe que la molécula se comporta como ácido en solución acuosa. De esta manera, se descarta que la misma sea NH_3 (que es una base con $pK_b = 4,75$). Siguiendo, tampoco puede tratarse de HCl , ya que el mismo es un ácido fuerte y una solución $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de HCl daría un $pH = 2,12$.

Hasta aquí, podría tratarse de ácido acético, ácido cloroacético o HCN . Dado que el HCN es un ácido muy débil ($pK_a = 9,21$) el pH de una solución de HCN $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ puede calcularse directamente a partir de la siguiente expresión:

$$[H^+] = \sqrt{K_{aHCN} [HCN]_{analítica}}$$

Se obtiene en este caso que $pH = 5,67$, por lo que el HCN también queda descartado.

Para las últimas dos opciones (ácidos acético y cloroacético) es posible calcular el pH para soluciones $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y comparar con el pH dado en el enunciado. Aquella solución que de un $pH = 3,45$ dará la identidad de la molécula presente en la solución. Para calcular los pH 's correspondientes se plantean las expresiones de las constantes de acidez y se resuelven las respectivas cuadráticas:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]_{total} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{7,5 \times 10^{-3} - [H^+]}$$

Para una solución de ácido acético $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ se obtiene que $[H^+] = 3,54 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $pH = 3,45$ mientras que para una solución de ácido cloroacético de idéntica concentración se obtiene que $[H^+] = 2,59 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $pH = 2,59$.

De esta manera, la **identidad de la molécula en solución es ácido acético**.

(d) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos (2 puntos por cada respuesta correcta. Se sugiere restar 1 punto por cada opción incorrecta marcada como correcta).

i- El ácido iodoacético no se disocia apreciablemente en dicha solución.

X

ii- El pH de la solución está dado principalmente por la disociación del ácido iodoacético.

iii- El grado de disociación del ácido iodoacético en dicha solución es mayor que el que se observa en una solución $0,1 \text{ M}$ de dicho ácido.

iv- La concentración de ácido iodoacético en equilibrio es prácticamente $0,1 \text{ M}$.

X

v- La concentración de Cl^- en el equilibrio es 0,1 M.

X

(e) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos (1 punto por cada respuesta correcta)

i- El pH de la solución está dado principalmente por el exceso de NaOH.

F

ii- El pH de la solución está dado principalmente por la hidrólisis del iodoacetato.

V

iii- La concentración de ácido iodoacético en el equilibrio es despreciable frente a la concentración de iodoacetato en el equilibrio.

V

iv- La concentración de iones Na^+ en el equilibrio es 0,067 M.

V

v- La concentración de iodoacetato en el equilibrio es prácticamente 0,067 M.

V

(f) Puntaje parcial sugerido 5 puntos

Las concentraciones analíticas, corregidas por la dilución, serán las siguientes:

$$[\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}]_{\text{analítica}} = \frac{0,25\text{M } 25,0\text{ mL}}{75,0\text{ mL}} = 0,0833\text{M}$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{analítica}} = \frac{0,125\text{M } 50,0\text{ mL}}{75,0\text{ mL}} = 0,0833\text{M}$$

De esta manera, se obtiene una solución de iodoacetato de sodio de concentración 0,0833 M. Para conocer $[\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}]$ en el equilibrio, basta con conocer la concentración de OH^- en el equilibrio, ya que la hidrólisis del iodoacetato es la responsable del pH observado en la solución resultante. Como se trata de una base muy débil ($K_b = 1,5 \times 10^{-11}$), entonces $[\text{OH}^-]$ se puede obtener directamente a partir de la siguiente expresión:

$$[\text{OH}^-] = [\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}]_{\text{equilibrio}} = \sqrt{K_{b\text{ICH}_2\text{CO}_2^-} [\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{Na}]_{\text{analítica}}} = \sqrt{1,5 \times 10^{-11} 0,0833}$$

Resolviendo se obtiene que $[\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}] = 1,12 \times 10^{-6}\text{ M}$.