

27ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

15 DE AGOSTO DE 2017

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: 28 Puntos)

(a) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre ellos? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. (*Puntaje parcial sugerido: 12 puntos; 3 puntos por cada respuesta correcta*).

(i) Los compuestos **A** y **B** son un par de diastereómeros.

☒

(ii) Los compuestos **B** y **D** son un par de enantiómeros.

☐

(iii) Los compuestos **A** y **D** son la misma molécula.

☒

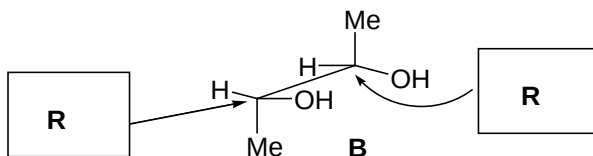
(iv) El compuesto **A** es un compuesto *meso*.

☒

(v) Los compuestos **B** y **C** son un par de enantiómeros.

☒

(b) Asignar la configuración absoluta de los centros estereogénicos presentes en el compuesto **B** escribiendo tu respuesta en el correspondiente casillero. (*Puntaje parcial sugerido: 4 puntos; 2 puntos por cada respuesta correcta*).



(c) ¿Cuál de los siguientes isómeros presentará mayor energía? (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos*).

A ☐

B ☒

C ☐

Los tres conformeros presentan interacciones 1,3 sin embargo el conformero **B** presentará mayor energía debido a la fuerte interacción 1,3 entre el metilo y el cloro que no se observa en los otros conformeros.

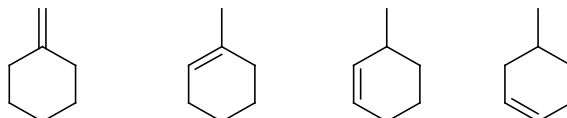
(d) Dibuja el conformero más estable de la siguiente molécula. (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos*).



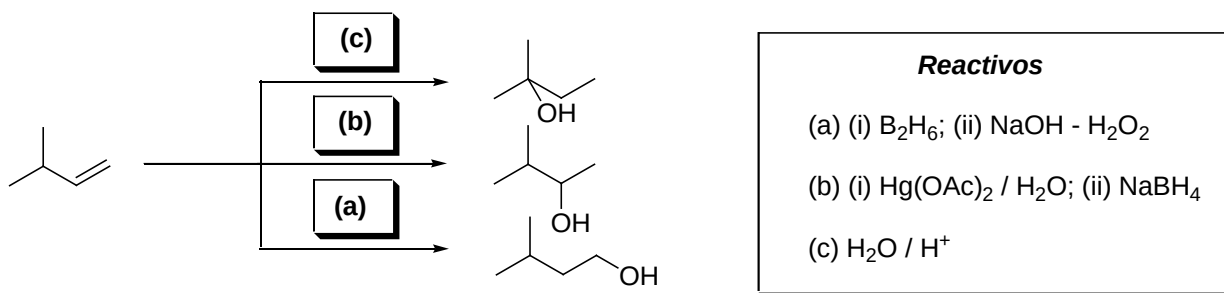
Conformero más estable: ambos sustituyentes en posición diecuatorial.

EJERCICIO 2. (Puntaje total: 38 Puntos)

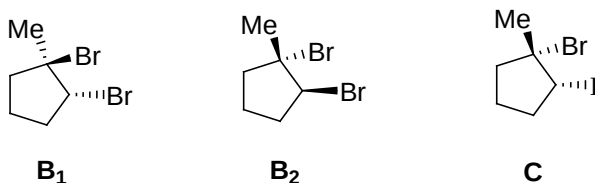
(a) Los alquenos que permiten obtener al metilciclohexano (**B**) a través de una reacción de hidrogenación catalítica son cuatro. (*Puntaje parcial sugerido: 8 puntos; 2 puntos por cada estructura correcta*).



(b) Los reactivos correctos son los indicados en el esquema. (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos; 2 puntos por cada reactivo correcto*).



(c) (i) Las estructuras de los compuestos **B₁**, **B₂** y **C**, indicando la estereoquímica, son las siguientes. (*Puntaje parcial sugerido: 9 puntos; 3 puntos por cada reactivo correcto*).



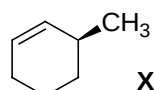
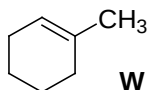
(ii) La respuesta correcta es la siguiente. (*Puntaje parcial sugerido: 3 puntos*).



(iii) La respuesta correcta es la siguiente. (*Puntaje parcial sugerido: 3 puntos*).



(d) (i) Las estructuras correctas de los compuestos **W** y **X** son: (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos; 3 puntos por cada compuesto correcto*)



(ii) La respuesta correcta es: (**Puntaje parcial sugerido: 3 puntos**).

(i) Porque es el alqueno más sustituido

☐

(iii) Porque es el único alqueno

☐

(ii) Porque es el alqueno menos sustituido

☒

(iv) Porque es el alcano menos sustituido

☐

EJERCICIO 3. (Puntaje total: 34 Puntos)

(a) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos

Primero es necesario conocer la concentración de la solución de HCl de pH = 2. Si pH = 2, entonces $[H^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$. Luego, como se trata de un ácido fuerte, entonces $[HCl]_{\text{analítica}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ también. Ahora es posible calcular la concentración de HCl luego de la dilución efectuada:

$$[HCl]_{\text{final}} = \frac{[HCl]_{\text{inicial}} \times V_{HCl}}{V_{\text{final}}} = \frac{1 \times 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Como se trata de un ácido fuerte: $\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (2 \times 10^{-3})$.

De esta manera, **pH = 2,70**.

(b) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (1 punto por la concentración de Cl^- , 3 puntos por la concentración de H^+ , 1 punto por la concentración de OH^- , 1 punto por la concentración de NH_3 y 1 punto por la concentración de NH_4^+).

Se tiene una solución de NH_4Cl de concentración 0,01 M.

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



Entonces, en el equilibrio: $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]$ y $[\text{NH}_4^+] = 0,01 \text{ M} - [\text{H}^+]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez del NH_4^+ :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{analítica}} - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,01\text{M} - [\text{H}^+]} = 5,62 \times 10^{-10}$$

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

Entonces, de la cuadrática: **$[\text{H}^+] = 2,37 \times 10^{-6} \text{ M}$** .

Otra forma: dado que el NH_4^+ es un ácido muy débil ($\text{pK}_a = 9,25$) y su concentración es alta (0,01 M) su hidrólisis será despreciable. Entonces, la concentración de H^+ puede determinarse directamente a partir de la siguiente ecuación:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \text{ NH}_4^+ [NH_4Cl]_{\text{analítica}}}$$

Obteniéndose el mismo resultado para $[H^+]$ que al resolver la expresión cuadrática.

Como $[NH_3] = [H^+]$, por lo tanto: $[NH_3] = 2,37 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Luego, $[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 2,37 \times 10^{-6}$. Por lo tanto, $[OH^-] = 4,22 \times 10^{-9} \text{ M}$.

Por último, como $[NH_4^+] = 0,01 \text{ M} - [H^+]$, y $[H^+]$ tiene un valor despreciable frente a $0,01 \text{ M}$, entonces: $[NH_4^+] = 0,01 \text{ M}$.

(c) 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 NH_4^+ no hidroliza apreciablemente en la solución mezcla.

X

ii- El pH de la solución mezcla es prácticamente idéntico al que se hubiese obtenido si los 50,0 mL de la solución (1) se llevaban a 250,0 mL finales con agua destilada.

X

iii- Tanto la disociación del HCl como la del NH_4^+ aportan apreciablemente al pH medido en la solución mezcla.

iv- El grado de disociación del NH_4^+ en la solución mezcla es idéntico al que se obtendría si los 200,0 mL de la solución (2) se mezclasen con 50,0 mL de agua destilada.

v- La concentración de Cl^- en el equilibrio es $0,01 \text{ M}$.

X

(d) Puntaje parcial del ítem: 8 puntos (2 puntos por la concentración de Ac^- , 2 puntos por la concentración de NH_4^+ , 1 punto por la concentración de OH^- , 1 punto por la concentración de NH_3 , 1 punto por la concentración de HAc y 1 punto por la concentración de Cl^-).

Como $pH = 7$, entonces $[H^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 1 \times 10^{-7}$. Por lo tanto, $[OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Luego, se están mezclando volúmenes iguales de ambas soluciones, entonces se está realizando una dilución 1:2. Además:

$$[HAc]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M} = [HAc] + [Ac^-]$$

$$[NH_3]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M} = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Y, además, $[Cl^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Luego, como $pH = 7$, entonces a ese pH todo el $[HAc]_{\text{total}}$ estará como Ac^- y todo el $[NH_3]_{\text{total}}$ como $[NH_4^+]$. Entonces: $[Ac^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[NH_4^+] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Conocidas $[H^+]$, $[Ac^-]$ y $[NH_4^+]$ es posible conocer $[HAc]$ y $[NH_3]$:

$$K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5,62 \times 10^{-10} \Rightarrow [NH_3] = \frac{5,62 \times 10^{-10} \times 5 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-7}}$$

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,78 \times 10^{-5} \Rightarrow [HAc] = \frac{1 \times 10^{-7} \times 5 \times 10^{-3}}{1,78 \times 10^{-5}}$$

Resolviendo, se obtiene que $[NH_3] = 2,81 \times 10^{-5} M$ y $[HAc] = 2,81 \times 10^{-5} M$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos (1,5 puntos por cada respuesta correcta).

i- El pH de la solución (3) es mayor al pH de la solución (2).

ii- Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones (3) y (5) se obtiene una solución resultante de pH básico.

iii- Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones (3) y (4) el pH = 7 ya que $pK_a \text{ HAc} = pK_b \text{ NH}_3$ y $[HAc]_{\text{analítica}} = [NH_3]_{\text{analítica}}$.

iv- Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones (1) y (4) se obtiene una solución resultante de pH básico.

F
V
V
F

(f) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos (se sugiere asignar 1 punto si el alumno escribió correctamente la concentración total de HAc, 1 punto si escribió correctamente la concentración total de NaOH y 3 puntos si obtuvo el valor de pH correcto).

Primero es necesario conocer las concentraciones totales de HAc y de NaOH que se tienen en solución por efecto de la dilución efectuada:

$$[HAc]_{\text{total}} = \frac{[HAc]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HAc}}}{V_{\text{final}}} = \frac{1 \times 10^{-2} M \times 50 \text{ mL}}{125 \text{ mL}} = 4 \times 10^{-3} M$$

$$[NaOH]_{\text{total}} = \frac{[NaOH]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{final}}} = \frac{1 \times 10^{-2} M \times 75 \text{ mL}}{125 \text{ mL}} = 6 \times 10^{-3} M$$

Se puede ver que se agregó NaOH para neutralizar todo el HAc y, además, algo de exceso:

$$[NaOH]_{\text{exceso}} = [NaOH]_{\text{total}} - [HAc]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3} M.$$

Se tiene una solución con NaAc y NaOH. Como el NaOH es una base fuerte, y el Ac^- una base muy débil, el

pH estará dado por el exceso de NaOH. Si $[OH^-] = 2 \times 10^{-3} M$, entonces: **pH = 11,30**