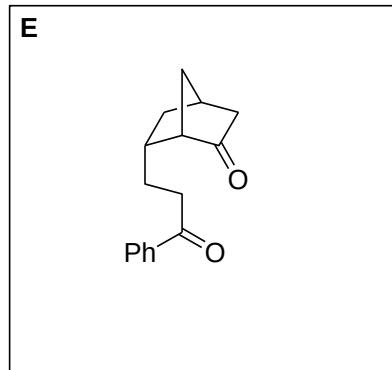
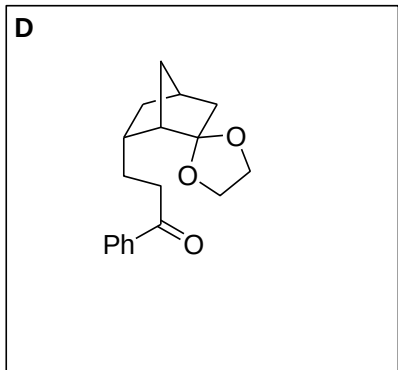
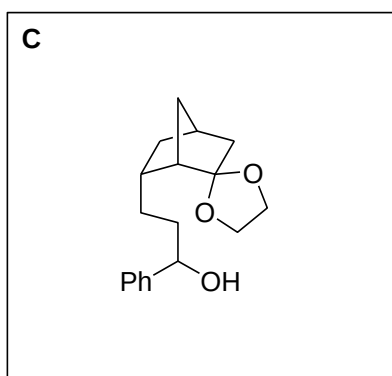
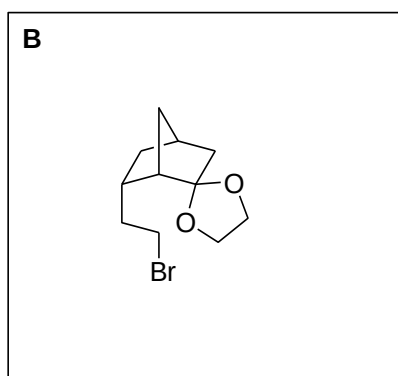


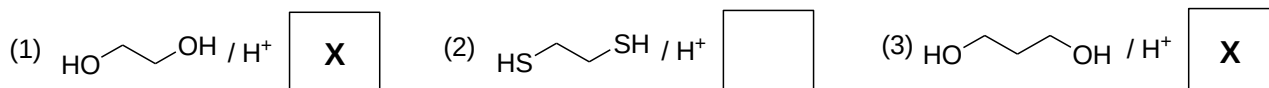
27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
XX DE SEPTIEMBRE DE 2017
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3 – RESPUESTAS

EJERCICIO 1. (Puntaje Total: 40 Puntos).

(a) Las estructuras correctas son las que se indican a continuación. **Puntaje total del ítem: 16 puntos. Cada estructura correcta: 4 Puntos.**



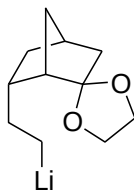
(b) **Puntaje total del ítem: 4 Puntos. Cada respuesta correcta, 2 Puntos.**



El estudiante puede elegir el reactivo (3) y haber resuelto el ítem (a) con éste. Las respuestas con el acetal de seis miembros serán todas correctas para los compuestos B, C y D.

(c) **Puntaje total del ítem: 3 Puntos.**

W



(d) Puntaje total del ítem: 2 Puntos.

(i) Adición Nucleofílica

X

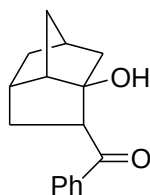
(iii) Sustitución Nucleofílica

(ii) Adición Electrofílica

(iv) Sustitución Nucleofílica Unimolecular

(e) Puntaje total del ítem: 3 Puntos.

Z



(f) Las respuestas correctas son las indicadas a continuación. Puntaje total del ítem: 2 Puntos.

(i) Porque el medio ácido tiene una concentración adecuada.

(ii) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar el alqueno menos sustituido.

(iii) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar el alqueno conjugado.

(iv) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar cualquiera de los posibles alquenos.

(g) (i) La respuesta correcta es la indicada en el dibujo. Puntaje del ítem: 2.

(1) El metoxibenceno es el sustrato más veloz frente a la cloración porque el grupo metoxilo es un fuerte donador de electrones .

C

(2) El nitrobenceno es poco reactivo porque el anillo está fuertemente desactivado.

C

(3) Como el anillo del bromobenceno está moderadamente activado, su velocidad de reacción es la mitad que la del benceno.

I

(4) El bromobenceno se ubica entre el benceno y el nitrobenceno pues el átomo de bromo es un grupo atractor de electrones.

C

(5) El nitrobenceno tiene una k_{rel} igual a 0.001 porque el grupo nitro no es coplanar con el anillo aromático.

I

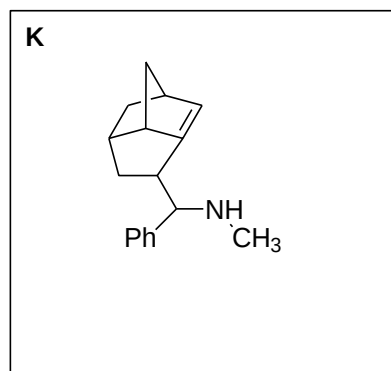
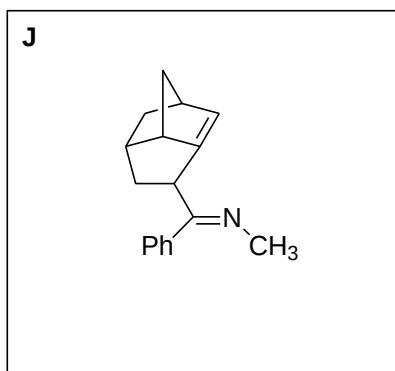
(ii) **Puntaje del ítem: 2 Puntos.**

(1) Adición 1,2

(2) Adición 1,4

X

(h) Las estructuras de los productos **J** y **K** se indican en los recuadros. **Puntaje total del ítem: 6 Puntos; 3 Puntos por cada estructura correcta.**



EJERCICIO 2. (Puntaje Total: 28 Puntos).

(a) **Puntaje total del ítem, 5 Puntos, cada respuesta correcta corresponde a 1 punto.**

(i) El compuesto **A** no presenta carbonos asimétricos por lo tanto el valor de α_D es cero.

I

(ii) El compuesto **B** es una molécula quiral.

I

(iii) El compuesto **A** posee un enantiómero.

C

(iv) El compuesto **B** no presenta estereoisomería.

C

(v) El compuesto **B** posee un enantiómero.

I

(b) **Puntaje total del ítem, 5 Puntos, cada respuesta correcta corresponde a 1 punto.**

- (i) El catión **C** no verifica la regla de Hückel.
- (ii) Los compuestos **A**, **B** y **D** son aromáticos.
- (iii) El compuesto **B** presenta 10 electrones π .
- (iv) El compuesto **D** presenta 8 electrones π .
- (v) En el compuesto **E** los orbitales p se solapan eficientemente.

C

C

C

I

C

(c) (i) Puntaje total del ítem: 5 Puntos. Cada respuesta correcta corresponde a 1 punto.

- (1) El metoxibenceno es el sustrato más veloz frente a la cloración porque el grupo metoxilo es un fuerte grupo donador de electrones .
- (2) El nitrobenceno es poco reactivo porque el anillo está fuertemente desactivado.
- (3) Como el anillo del bromobenceno está moderadamente activado, su velocidad de reacción es la mitad que la del benceno.
- (4) El bromobenceno se ubica entre el benceno y el nitrobenceno pues el átomo de bromo es un grupo atractor de electrones.
- (5) El nitrobenceno tiene una k_{rel} igual a 0.001 porque el grupo nitro no es coplanar con el anillo aromático.

C

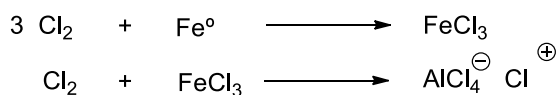
C

I

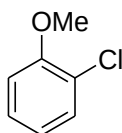
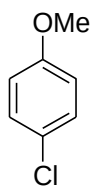
C

I

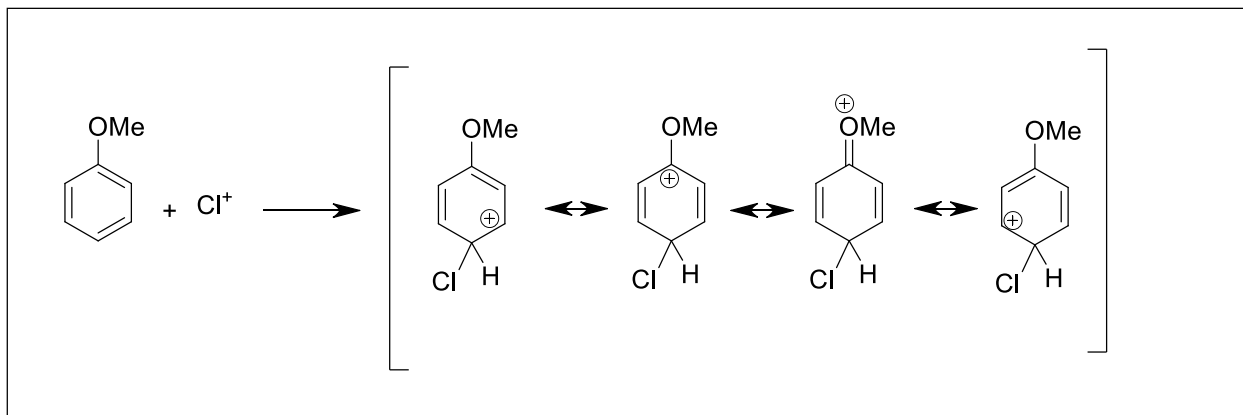
(ii) Puntaje del ítem: 3 Puntos.



(iii) Puntaje total del Ítem: 6 Puntos. Cada estructura corresponde a 3 Puntos.



(iv) Puntaje total del ítem: 4 Puntos, por cada estructura resonante correcta, asignar 1 punto.



EJERCICIO 3. (Puntaje Total: 32 Puntos).

(a) Se desean preparar 50,0 mL de una solución reguladora de pH = 5,20. Como en el laboratorio cuentas con una botella con solución de ácido propanoico (HPr, $pK_a = 4,87$) de concentración 1 M decides utilizarla. Tomas 25,00 mL de dicha solución y luego llevas a volumen en un matraz de 50,0 mL, empleando únicamente una solución ya preparada de NaOH.

(i) Puntaje parcial del ítem: 1 punto

El par ácido base conjugado que regulará a pH = 5,20 en esta solución será **HPr / Pr⁻**.

(ii) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos

Como se tiene una solución reguladora de pH = 5,20 basada en HPr y Pr⁻, entonces:

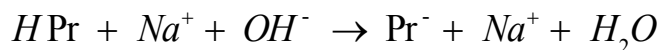
$$pH = pK_{a\text{HPr}} + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right)$$

$$5,20 = 4,87 + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right)$$

Despejando, se obtiene que $[\text{Pr}^-] / [\text{HPr}] = 2,138$.

(iii) Puntaje parcial del ítem: 9 puntos (3 puntos por cada concentración pedida)

Forma de resolución 1: Se desea conocer la concentración de la solución de NaOH para preparar 50,0 mL de una solución reguladora de pH = 5,20 basada en HPr y Pr⁻. Como en el enunciado dice que dicha solución hay que prepararla partiendo de 25,00 mL de una solución de HPr 1 M y agregando únicamente solución de NaOH, entonces ya se sabe que se deberán agregar 25,00 mL de dicha solución de NaOH. Al agregar NaOH a la solución de HPr ocurre la siguiente reacción de neutralización:



Es decir, la cantidad de NaOH agregada neutralizará, según la estequiometría 1:1, igual cantidad de HPr, convirtiéndolo en Pr⁻. De esta manera:

$$[HPr]_{total} = \frac{1\text{ M} \cdot 25\text{ mL}}{50\text{ mL}} = 0,5\text{ M} = [HPr] + [Pr^-]$$

$$[Na^+]_{total} = \frac{[NaOH] \cdot 25\text{ mL}}{50\text{ mL}} = \frac{[NaOH]}{2}$$

$$[Na^+]_{total} = \frac{[NaOH]}{2} = [Pr^-]$$

$$[HPr] = 0,5\text{ M} - [Pr^-] = 0,5\text{ M} - \frac{[NaOH]}{2}$$

Y así quedaron expresadas HPr y Pr^- en función de [NaOH], nuestra concentración desconocida.

Reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible conocer [NaOH]:

$$pH = pK_{a\text{HPr}} + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

$$5,20 = 4,87 + \log \left(\frac{\frac{[NaOH]}{2}}{0,5 - \frac{[NaOH]}{2}} \right)$$

Despejando, se obtiene que **[NaOH] = 0,681 M**.

A partir de la concentración de NaOH hallada, como $[Pr^-] = [NaOH]/2$ y $[HPr] = 0,5\text{ M} - [Pr^-]$ se obtiene entonces que:

$[Pr^-] = 0,3405\text{ M}$ y $[HPr] = 0,1595\text{ M}$.

Forma de resolución 2: Dado que se conoce que el pH de la solución reguladora es 5,20, entonces:

$$pH = pK_{a\text{HPr}} + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

$$5,20 = 4,87 + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

Obteniéndose (al igual que en el ítem (ii)) que $[Pr^-] / [HPr] = 2,138$. Luego, también se conoce que:

$$[HPr]_{total} = \frac{1\text{ M} \cdot 25\text{ mL}}{50\text{ mL}} = 0,5\text{ M} = [HPr] + [Pr^-]$$

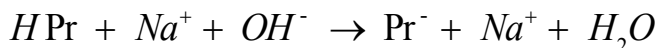
Y como $[Pr^-] = 2,138 \times [HPr]$ entonces:

$$0,5\text{ M} = [HPr] + [Pr^-] = [HPr] + 2,138 \cdot [HPr] = 3,138 \cdot [HPr]$$

Despejando, se obtiene que **[HPr] = 0,1593 M** (levemente diferente al valor hallado en la resolución 1, por cuestiones de redondeo).

Luego, como $[\text{Pr}^-] = 2,138 \times [\text{HPr}]$ entonces **$[\text{Pr}^-] = 0,3407 \text{ M}$** .

Queda conocer la concentración de la solución de NaOH. Como en el enunciado dice que para preparar la solución reguladora hay que partir de 25,00 mL de una solución de HPr 1 M y agregando únicamente solución de NaOH, entonces ya se sabe que se deberán agregar 25,00 mL de dicha solución de NaOH. Al agregar NaOH a la solución de HPr ocurre la siguiente reacción de neutralización:



Es decir, la cantidad de NaOH agregada neutralizará, según la estequiometría 1:1, igual cantidad de HPr, convirtiéndolo en Pr^- . De esta manera:

$$[\text{Na}^+]_{\text{total}} = \frac{[\text{NaOH}] \cdot 25 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = \frac{[\text{NaOH}]}{2}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{total}} = \frac{[\text{NaOH}]}{2} = [\text{Pr}^-]$$

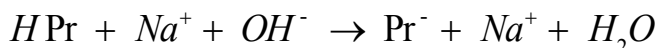
Por lo tanto, la concentración de $[\text{NaOH}]$ será el doble de la que se obtiene de Pr^- en la solución, es decir, **$[\text{NaOH}] = 0,681 \text{ M}$** .

(iv) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos

Se desea calcular el ΔpH luego del agregado de $1,25 \times 10^{-4}$ moles de NaOH. El pH inicial es dato, y vale 5,20. Entonces, debemos calcular el pH final luego de ese agregado de NaOH. Si se agregan $1,25 \times 10^{-4}$ moles de NaOH sólido, entonces la concentración de NaOH agregada a los 10,00 mL de la solución reguladora será:

$$[\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{1,25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} / \text{L}} = 0,0125 \text{ M}$$

Luego, al agregar NaOH ocurrirá, al igual que en el ítem anterior, la siguiente reacción:



Entonces, las nuevas concentraciones de HPr y de Pr^- en el equilibrio serán:

$$[\text{HPr}] = 0,1595 \text{ M} - [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,1595 \text{ M} - 0,0125 \text{ M} = 0,147 \text{ M}$$

$$[\text{Pr}^-] = 0,3405 \text{ M} + [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,3405 \text{ M} + 0,0125 \text{ M} = 0,353 \text{ M}$$

Como puede verse, a pesar del agregado de NaOH se sigue teniendo una solución reguladora basada en HPr y Pr^- .

Reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible hallar el pH final de la solución:

$$pH = pK_{a\text{ HPr}} + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right)$$

$$pH_{\text{final}} = 4,87 + \log \left(\frac{0,353}{0,147} \right)$$

Obteniéndose que $pH_{\text{final}} = 5,25$. De esta manera, $\Delta pH = + 0,05$.

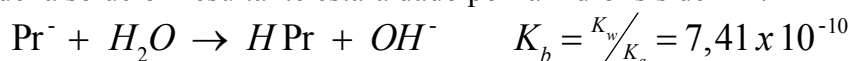
(v) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos

Primero veamos cuales son las concentraciones totales en solución, por efecto de la dilución y antes de que ocurra reacción entre el HPr y el NaOH:

$$[\text{HPr}]_{\text{total}} = \frac{1\text{ M} \cdot 10\text{ mL}}{30\text{ mL}} = 0,3333\text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,5\text{ M} \cdot 20\text{ mL}}{30\text{ mL}} = 0,3333\text{ M}$$

De esta manera, la neutralización ha sido completa, y se tiene una solución de $[\text{NaPr}] = 0,3333\text{ M}$. Entonces, el pH de la solución resultante estará dado por la hidrólisis del Pr^- :



Como el Pr^- es una base muy débil y el mismo se encuentra en una concentración elevada (es decir, se cumple que $K_b \ll [\text{Pr}^-]$) la concentración de OH^- se puede obtener directamente a partir de la siguiente expresión:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{Pr}^-]} = 1,57 \times 10^{-5}\text{ M}$$

Entonces, **pH = 9,20**.

(b) Si a 50 mL de una solución que es 10^{-2} M en I^- y $2 \times 10^{-2}\text{ M}$ en CrO_4^{2-} se le agrega un dado número de moles de AgNO_3 sólido (n_{AgNO_3}), se observa la aparición de precipitados y, además que, luego del agregado de esa cantidad de AgNO_3 , la concentración de Ag^+ en la solución es 10^{-4} M .

(i) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos (2 puntos por cada concentración pedida)

Como nos dicen que se agregó AgNO_3 sólido (n_{AgNO_3}) y se observó la aparición de precipitados, entonces veamos cuales serían las concentraciones de I^- y de CrO_4^{2-} en solución si precipitasen tanto AgI como Ag_2CrO_4 , con una solución que al final tiene una concentración de Ag^+ de 10^{-4} M . Si esto ocurre, se cumple la expresión de K_{ps} para ambas sales, entonces:

$$K_{ps\text{ AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 10^{-16} = 10^{-4} \cdot [\text{I}^-]$$

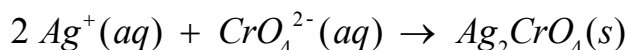
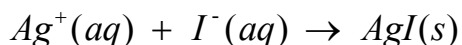
$$K_{ps\text{ Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-12} = (10^{-4})^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Entonces, **$[\text{I}^-] = 10^{-12}\text{ M}$ y $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-4}\text{ M}$** .

Como puede verse, ambas concentraciones son mucho menores que las que se tenían en la solución original (antes del agregado de AgNO_3 sólido) por lo que efectivamente precipitan ambas sales, se cumplen las expresiones de K_{ps} , y esas son efectivamente las concentraciones que quedan de ambos iones en la solución final.

(ii) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos (se sugiere asignar 3 puntos en total si el estudiante omitió considerar la concentración de Ag^+ en solución)

Cuando se agrega AgNO_3 sólido, ocurren entonces las siguientes reacciones de precipitación:



Dado que como se vio en el ítem anterior, las concentraciones de I^- y de CrO_4^{2-} en solución son despreciables frente a las que había inicialmente de cada ion, respectivamente, entonces se puede asumir que ambos aniones precipitaron prácticamente al 100% (si los estudiantes no pudieron calcular esas concentraciones, con las que se dan de dato se llega a la misma conclusión). Entonces, la concentración de Ag^+ total que deberá agregarse a la solución para precipitar al 100% a ambos aniones y para que quede, además, una solución 10^{-4} M en Ag^+ estará dada por:

$$[\text{AgNO}_3]_{\text{total}} = [\text{Ag}^+]_{\text{solución}} + [\text{I}^-]_{\text{inicial}} + 2[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{inicial}}$$

$$[\text{AgNO}_3]_{\text{total}} = 10^{-4} \text{ M} + 10^{-2} \text{ M} + 4 \times 10^{-2} \text{ M} = 0,0501 \text{ M}$$

Luego, los moles de AgNO_3 en los 50 mL de solución se pueden obtener a partir de la siguiente expresión:

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{[\text{AgNO}_3]_{\text{total}} \cdot V_{\text{solución}}}{1000 \text{ mL} / \text{L}} = \frac{0,0501 \text{ mol} / \text{L} \cdot 50 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} / \text{L}}$$

Obteniéndose que $n_{\text{AgNO}_3} = 2,505 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

(iii) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes. (Puntaje parcial del ítem: 3 puntos; 1 punto por cada respuesta correcta)

1- Dado que la solución contiene inicialmente una mayor concentración de CrO_4^{2-} que de I^- es de esperarse que la primera sal que comience a precipitar luego de un pequeño agregado de $\text{AgNO}_3(s)$ sea Ag_2CrO_4 .

F

2- Para una solución que es $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en $[\text{I}^-]$ y $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en $[\text{CrO}_4^{2-}]$ es de esperarse que luego del agregado de suficiente cantidad de $\text{AgNO}_3(s)$, la concentración de $[\text{I}^-]$ en solución sea menor que la de $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ya que la solubilidad del AgI es menor que la del Ag_2CrO_4 .

V

3- Si luego del agregado de AgNO_3 sólido la concentración de Ag^+ en solución hubiese sido 10^{-6} M entonces habría precipitado $\text{AgI}(s)$ prácticamente al 100 % mientras que no se habría observado precipitado de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$.

V