

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3
RESPUESTAS

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.

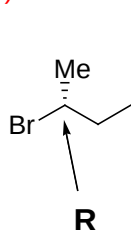
EJERCICIO 1. (Puntaje total: 36 Puntos)

(a) (Puntaje Parcial del Ítem: 8 Puntos)

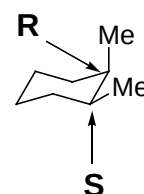
La relación de estereoisomería es la siguiente: el compuesto **A** es idéntico al compuesto **C**; el compuesto **B** es diastereómero de **A** y **C**; el compuesto **E** es enantiómero de **B** y además, es diastereómero de **A** y **C**. El compuesto **D** es un isómero estructural de **A**, **B**, **C** y **E**. (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada respuesta correcta)

(b) (Puntaje Parcial del Ítem: 6 Puntos)

La respuesta correcta se indica a continuación (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada respuesta correcta)

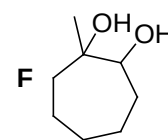
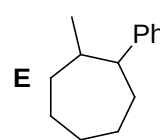
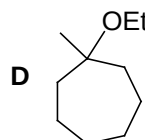
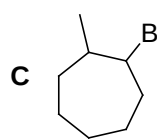
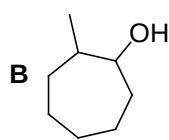
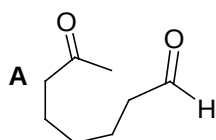


El compuesto presenta un plano de simetría, por lo tanto no hay centros estereogénicos.

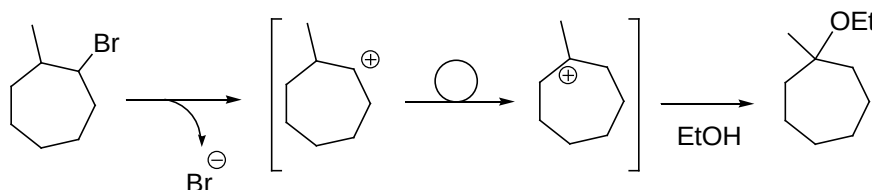


(c) (Puntaje Parcial del Ítem: 18 Puntos)

(i) Las estructuras correctas se indican a continuación (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada estructura correcta)

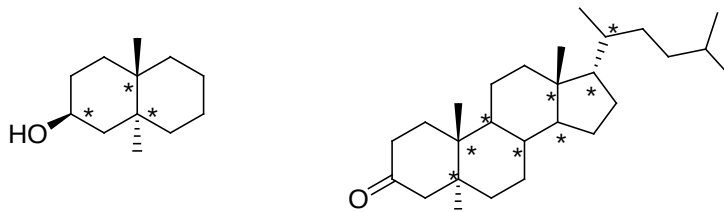


(ii) El mecanismo de reacción involucrado es el que se indica en el recuadro. (Puntaje Parcial: 6 Puntos)



(d) (Puntaje Parcial del Ítem: 4 Puntos)

La respuesta correcta se indica a continuación (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada respuesta correcta)

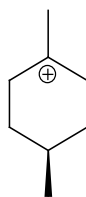


EJERCICIO 2. (a) (Puntaje total: 24 Puntos)

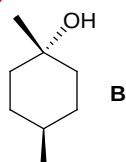
(a) (Puntaje total: 16 Puntos)

(i) La reacción involucra un mecanismo de *adición electrofílica*. (3 puntos)

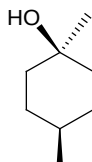
(ii) El intermediario **W** es: (5 puntos)



(iii) Las estructuras son las siguientes: (5 puntos a cada estructura y 3 puntos a la relación de *estereoisomería*)



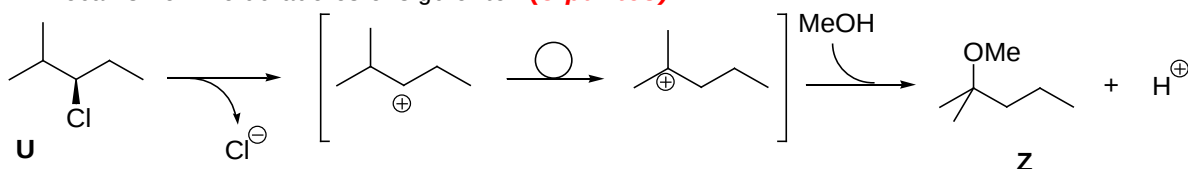
B



C

Son un par de *diastéromeros*

(b) El mecanismo involucrado es el siguiente: (8 puntos)



EJERCICIO 3. (Puntaje total: 40 Puntos)

(a) (Puntaje parcial del ítem: 7 puntos totales (4 puntos por el pH, 2 puntos por $[\text{Sal}^-]/[\text{HSal}]$ y 1 punto por α)

Primero es necesario conocer la concentración molar de la solución de ácido salicílico de concentración 2,48 g/L:

$$[\text{HSal}]_{\text{total}} = \frac{2,48 \text{ g}}{M_{r,\text{HSal}} \times L} = \frac{2,48 \text{ g}}{138,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} L} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Luego, como se trata de una solución donde se encuentra presente un único ácido débil, entonces en el equilibrio se cumplirá que: $[\text{H}^+] = [\text{Sal}^-]$ y $[\text{HSal}] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{Sal}^-] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{H}^+]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez, K_a , del ácido salicílico, nos queda $[\text{H}^+]$ como única incógnita:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Sal}^-]}{[\text{HSal}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{H}^+]} = 1,07 \times 10^{-3}$$

Despejando se obtiene una expresión cuadrática, de cuya resolución sale que $[\text{H}^+] = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M}$. Entonces, **pH = 2,41**.

Luego, para conocer la relación $[\text{Sal}^-]/[\text{HSal}]$ en el equilibrio es necesario primero conocer ambas concentraciones. $[\text{Sal}^-] = [\text{H}^+] = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{HSal}] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{Sal}^-] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - 3,89 \times 10^{-3} \text{ M} = 1,41 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Entonces, $[\text{Sal}^-]/[\text{HSal}] = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M} / 1,41 \times 10^{-2} \text{ M}$; **$[\text{Sal}^-]/[\text{HSal}] = 0,276$** .

Para calcular $\alpha = [\text{Sal}^-] / [\text{HSal}]_{\text{total}} = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M} / 1,8 \times 10^{-2} \text{ M}$; **$\alpha = 0,216$** .

(b) (Puntaje parcial del ítem: 5 puntos)

Ahora la concentración de $[\text{HSal}]_{\text{total}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$. Al igual que en (a), a partir de la expresión de la constante de equilibrio es posible despejar y conocer la concentración de H^+ :

$$K_a = \frac{[H^+][Sal^-]}{[HSal]} = \frac{[H^+]^2}{1,8 \times 10^{-5} M - [H^+]} = 1,07 \times 10^{-3}$$

Se obtiene que $[H^+] = 1,77 \times 10^{-5} M$ y, por lo tanto, $[Sal^-] = 1,77 \times 10^{-5} M$.
Para calcular $\alpha = [Sal^-] / [HSal]_{total} = 1,77 \times 10^{-5} M / 1,8 \times 10^{-5} M$; $\alpha = 0,983$.

(c) (Puntaje parcial del ítem: 6 puntos totales (2 puntos por cada respuesta correcta; restar 1 punto si marcan con una "X" alguna de las opciones incorrectas))

i- El grado de disociación de un ácido aumenta con la dilución de la solución.

X

ii- El ácido salicílico en una dilución 1:10000 de la solución 2,48 g/L se comporta prácticamente como un ácido fuerte.

X

iii- Si 1 L de solución de ácido salicílico de concentración 2,48 g/L se le agregan 0,1 moles de NH_4Cl sólido (sin cambio de volumen), el pH de la solución resultante estará dado tanto por la disociación del ácido salicílico como por la del NH_4^+ . ($pK_a NH_4^+ = 9,25$).

iv- Si se diluye lo suficiente la solución de ácido salicílico 2,48 g/L, la concentración de HSal en el equilibrio será igual a cero.

v- El grado de disociación del ácido salicílico en una solución de concentración 2,48 g/L es mayor al observado en una solución donde, además de ácido salicílico de dicha concentración, se encuentra presente el HCl en concentración $1 \times 10^{-3} M$.

X

(d) (Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (5 puntos por el cálculo correcto del número de moles de HSal; 1 punto por la masa de HSal y 1 punto por el % p/p))

Los datos importantes del ítem son:

$m_{muestra} = 0,0856 g$

$[NaOH] = 0,050 M$; $f_{NaOH} = 0,9834$

En el punto final de la titulación se cumple que: $n_{HSal} = n_{NaOH}$

Entonces:

$$n_{HSal} = n_{NaOH} = \frac{[NaOH] \times f_{NaOH} \times V_{NaOH}}{1000 \frac{mL}{L}} = \frac{0,050 mol \times 0,9834 \times 11,4 mL}{L \times 1000 \frac{mL}{L}} = 5,605 \times 10^{-4} mol$$

Luego, la masa de HSal en la muestra analizada se calcula como:

$$m_{HSal} = n_{HSal} \times M_{r HSa} = 5,605 \times 10^{-4} mol \times 138,12 g/mol = 0,0774 g$$

Por último, el % p/p de ácido salicílico en la muestra será:

$$\% p/p = \frac{m_{HSal} \times 100}{m_{muestra}} = \frac{0,0774 g \times 100}{0,0856 g}$$

Es decir, $\% p/p = 90,42 \%$.

(e) (Puntaje parcial del ítem: 5 puntos)

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

$$[HSal]_{total} = \frac{[HSal]_{inicial} \times V_{HSal}}{V_{final}} = \frac{1,50 \times 10^{-3} M \times 50 mL}{60 mL} = 1,25 \times 10^{-3} M$$

$$[NaOH]_{total} = \frac{[NaOH]_{inicial} \times V_{NaOH}}{V_{final}} = \frac{7,5 \times 10^{-3} M \times 10 mL}{60 mL} = 1,25 \times 10^{-3} M$$

Cuando se agrega NaOH a una solución que contiene HSal ocurre la siguiente reacción:



La cantidad de NaOH agregada es justo la necesaria para neutralizar todo el HSal presente. Es decir, el cálculo del pH corresponde al de una solución de NaSal de concentración $1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Como el salicilato es una base muy débil ($K_b = K_w/K_a = 9,33 \times 10^{-12}$), y su concentración es mucho más alta que el valor de la K_b , se puede suponer que su hidrólisis es despreciable. De esta manera, se cumple que:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{NaSal}]} = \sqrt{9,33 \times 10^{-12} \times 1,25 \times 10^{-3}} = 1,08 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Entonces, $[\text{H}^+] = 9,26 \times 10^{-8} \text{ M}$ y **pH = 7,03**.

(f) (Puntaje parcial del ítem: 6 puntos)

Al igual que en el ítem anterior, primero es necesario conocer las concentraciones totales de HSal y de NaOH totales que se tienen en solución por efecto de la dilución efectuada:

$$[\text{HSal}]_{\text{total}} = \frac{[\text{HSal}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HSal}}}{V_{\text{final}}} = \frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{65 \text{ mL}} = 1,154 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{total}} = \frac{[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{final}}} = \frac{7,5 \times 10^{-3} \text{ M} \times 15 \text{ mL}}{65 \text{ mL}} = 1,731 \times 10^{-3} \text{ M}$$

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

$$[\text{NaOH}]_{\text{exceso}} = [\text{NaOH}]_{\text{total}} - [\text{HSal}]_{\text{total}} = 5,77 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Se tiene una solución con NaSal y NaOH. Como el NaOH es una base fuerte y el Sal^- una base muy débil, el pH estará dado por el exceso de NaOH. Si $[\text{OH}^-] = 5,77 \times 10^{-4} \text{ M}$, entonces $[\text{H}^+] = 1,73 \times 10^{-11} \text{ M}$.

Para conocer la relación $[\text{HSal}]_{\text{equilibrio}} / [\text{HSal}]_{\text{total}}$ es necesario conocer $[\text{HSal}]_{\text{equilibrio}}$. Para ello recurrimos a la expresión de la K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Sal}^-]}{[\text{HSal}]} \Rightarrow [\text{HSal}] = \frac{[\text{H}^+][\text{Sal}^-]}{K_a} = \frac{1,73 \times 10^{-11} \times 1,154 \times 10^{-3}}{1,07 \times 10^{-3}} = 1,87 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\frac{[\text{HSal}]}{[\text{HSal}]_{\text{total}}} = \frac{1,87 \times 10^{-11} \text{ M}}{1,154 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

Por lo tanto, $[\text{HSal}]_{\text{equilibrio}} / [\text{HSal}]_{\text{total}} = 1,62 \times 10^{-8}$.

(g) (Puntaje parcial del ítem: 4 puntos totales, 1 punto por cada respuesta correcta)

- i- En una solución de salicilato de sodio de concentración total $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ la concentración del anión salicilato en el equilibrio se puede considerar prácticamente idéntica a la total.
- ii- Una solución que es $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ en salicilato de sodio y $0,1 \text{ M}$ en NH_3 ($\text{p}K_b = 4,75$) presenta un pH prácticamente idéntico al de una solución que es únicamente $0,1 \text{ M}$ en NH_3 .
- iii- Si una solución de ácido salicílico $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ se lleva a $\text{pH} = 7$, la concentración de HSal en el equilibrio será despreciable frente a la de Sal^- .
- iv- El anión salicilato presenta una fuerza como base prácticamente idéntica a la de la butilamina ($\text{p}K_b = 3,36$).

V

V

V

F