
29ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

16 DE AGOSTO DE 2019

CERTAMEN INTERCOLEGIAL RESPUESTAS – NIVEL 3

(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

EJERCICIO 1. (30 Puntos).

(a) Puntaje sugerido: 10 Puntos, 2 puntos por cada respuesta correcta.

Indica si las siguientes afirmaciones basadas en el diagrama son Correctas (C) o Incorrectas (I). Escribe la letra C o I en los correspondientes recuadros.

(i) La conformación **anti** ($\theta = 180^\circ$) tiene una energía de 0 kJ.mol^{-1} por que los grupos metilos están en posición antiperiplanar.

C

(ii) La conformación **eclipsada** ($\theta = 0^\circ$) tiene la mayor energía de todos los conformeros por que los grupos metilos están muy próximos entre ellos y se repelen.

C

(iii) La conformación **oblicua** ($\theta = 60^\circ$) muestra una energía de $3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ por que los grupos metilos no interaccionan entre ellos y no se repelen.

I

(iv) La conformación **anti** ($\theta = 180^\circ$) posee la menor energía de todos los conformeros por que los hidrógenos presentan interacción estérica.

I

(v) Las conformaciones **anti** ($\theta = 180^\circ$) y **oblicua** ($\theta = 60^\circ$) son las más favorecidas y las más estables.

C

(b) Puntaje sugerido: 10 Puntos, 2 puntos por cada respuesta correcta.

En base a los datos de las energías de tensión informados en la tabla, indicar si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) escribiendo las letras C o I en los correspondientes recuadros.



(i) El **ciclopropano** presenta la mayor energía debido a que los ángulos de enlace son de 60° .

C

(ii) El ciclohexano carece de tensión por que los ángulos de enlace son de $109,5^\circ$.

C

(iii) Debido a que el ángulo de enlace del ciclobutano es de 88° , los orbitales sp^3 de los átomos de carbono no se solapan eficientemente y la energía de tensión es de $24,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

C

(iv) Dado que el ciclopentano es plano y los ángulos de enlace son de 108° , la energía de tensión es pequeña.

I

(v) La energía de tensión de anillo es la energía que se libera cuando se quema un cicloalcano en presencia de oxígeno.

C

(c) Puntaje sugerido: 10 Puntos, 2 puntos por cada respuesta correcta.

A partir del esquema se generaron una serie de afirmaciones. Indicar si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) y escribe las letras C o I en los correspondientes recuadros.

(i) El conformero más estable es **A**.

C

(ii) El conformero **A** no presenta interacciones 1,3-diaxial.

C

(iii) La diferencia de energía entre **A** y **B** se debe a la posición diaxial de los grupos metilos en el conformero **B**.

C

(iv) El conformero **A** es el menos estable por que la diferencia de energía es positiva.

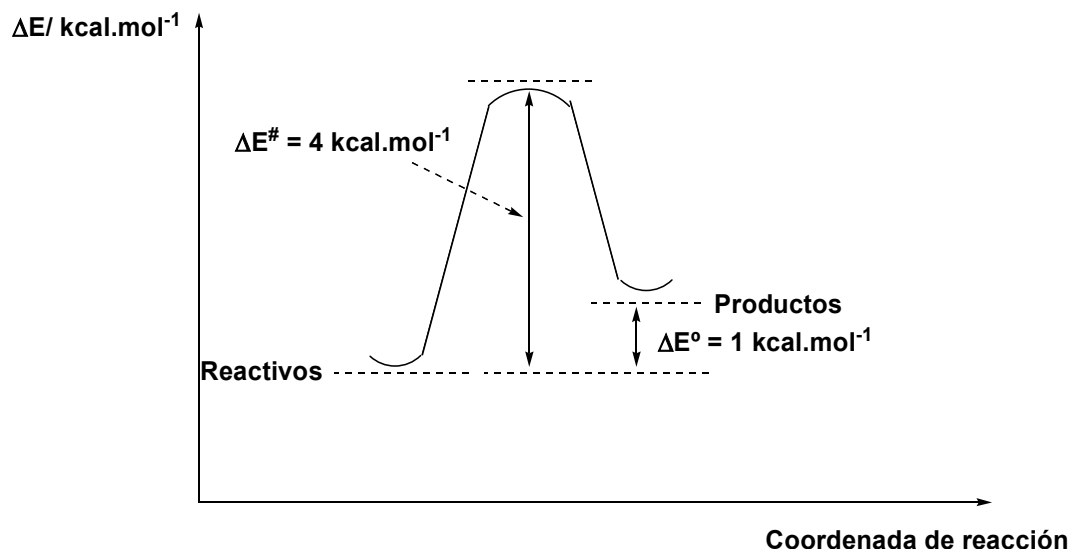
I

(v) El conformero **B** es más estable por que los metilos se disponen en posición axial.

I

EJERCICIO 2. (36 Puntos)

(a) (i) Puntaje sugerido: 5 Puntos. Si el estudiante no indica los valores de las energías, restar 1 punto por cada valor.



(ii) La reacción de abstracción de hidrógeno, ¿es un proceso endergónico o exergónico? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **Puntaje sugerido: 3 Puntos.**

endergónico

☒

exergónico

☐

(iii) **Puntaje sugerido: 10 Puntos**, que incluye: escribir ecuación de Arrhenius, mostrar razonamiento e indicar las unidades de la constante de velocidad. Restar 3 puntos si el estudiante no indica las unidades de la constante.

Cálculos

Dada la ecuación de Arrhenius y aplicando logaritmo neperiano, se obtiene:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{\Delta E^\#}{R.T} \quad \leftarrow 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$\ln(k) = 25,33 - \left(\frac{4000 \text{ cal.mol}^{-1}}{1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}} \right)$

$\ln(k) = 25,33 - 6,71 = 18,62$

luego, $k = e^{18,62} \Rightarrow k = 1,22 \times 10^8$

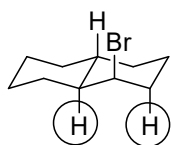
Debido a que el proceso de abstracción de un hidrógeno del metano por el átomo de cloro es la etapa elemental del mecanismo de la reacción, las unidades de la constante es $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$k = 1,22 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

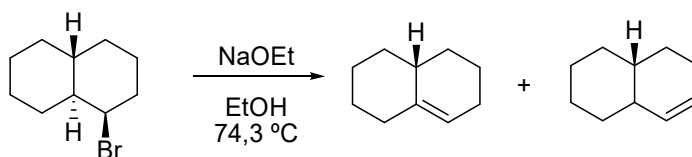
(b) **Puntaje sugerido: 5 Puntos**, 2,5 puntos por cada estructura del producto correcta.



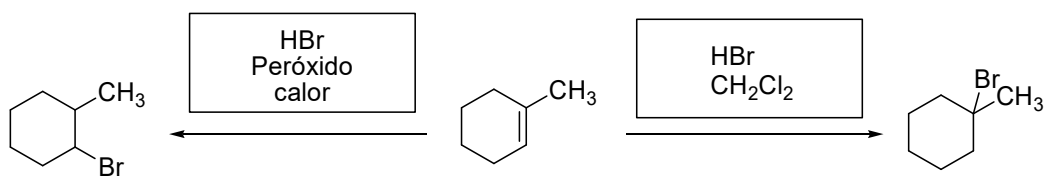
Dibujando la conformación del halogenuro de alquilo, se observa inmediatamente cuántos productos se forman.



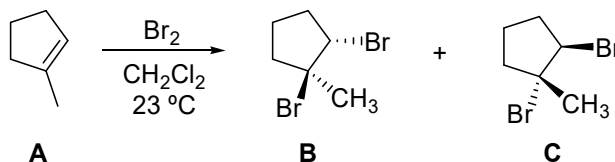
Dado que son dos los hidrógenos antiperiplanares al halogenuro, dos serán los productos insaturados.

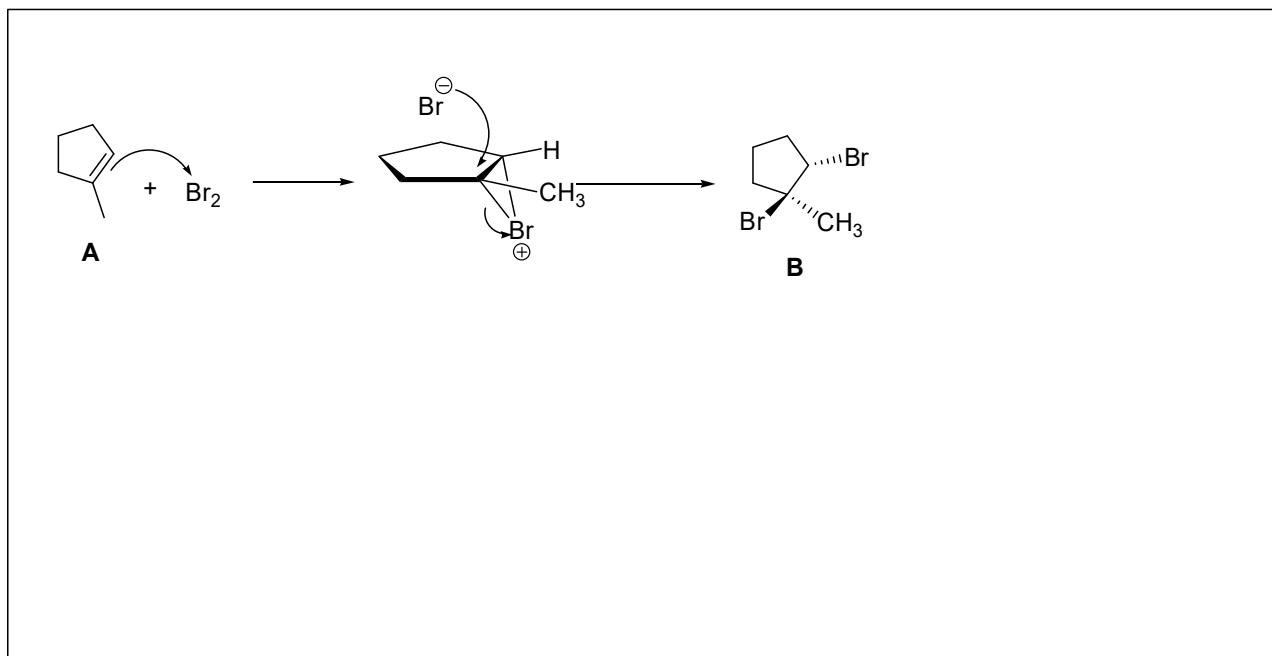


(c) Puntaje sugerido: 5 Puntos, 2,5 puntos por cada reactivo correcto.



(d) Puntaje sugerido: 8 Puntos.





EJERCICIO 3. (34 puntos)

(a) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos

Se tiene una solución de ácido láctico cuyo pH es 2,52. Esto quiere decir que la concentración de protones en solución es $[H^+] = 3,02 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Luego, el siguiente equilibrio está establecido en solución acuosa:



Como la única especie ácida que se agregó al medio es el ácido láctico, entonces en el equilibrio se cumple que $[Lac^-] = [H^+] = 3,02 \times 10^{-3} \text{ M}$. Reemplazando en la expresión de la constante de equilibrio K_a del ácido láctico, es posible conocer $[HLac]$ en el equilibrio. Y luego, $[HLac]_{\text{analítica}} = [HLac]_{\text{eq}} + [Lac^-]_{\text{eq}}$.

$$K_a = \frac{[H^+][Lac^-]}{[HLac]} = \frac{[H^+]^2}{[HLac]} = \frac{(3,02 \times 10^{-3})^2}{[HLac]} = 1,41 \times 10^{-4}$$

Despejando, se obtiene que $[HLac] = 6,47 \times 10^{-2} \text{ M}$

Luego, $[HLac]_{\text{analítica}} = [HLac]_{\text{eq}} + [Lac^-]_{\text{eq}} = 6,47 \times 10^{-2} \text{ M} + 3,02 \times 10^{-3} \text{ M}$

$[HLac]_{\text{analítica}} = 6,77 \times 10^{-2} \text{ M}$

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

Primero es necesario conocer la concentración analítica de ácido láctico en la solución diluida. Es posible obtenerla a partir de la siguiente expresión:

$$[HLac]_{analítica, dil} = \frac{[HLac]_{analítica} \times V_{HLac}}{V_{final}} = \frac{0,09 M \times 25 mL}{100 mL} = 2,25 \times 10^{-2} M$$

Luego, al igual que en el ítem anterior, el equilibrio ácido-base establecido es el siguiente:



Por lo que aquí también se cumple que $[Lac^{-}] = [H^{+}]$.

Entonces, como $[HLac]_{analítica, dil} = 2,25 \times 10^{-2} M = [HLac] + [Lac^{-}]$, se cumple que $[HLac] = 2,25 \times 10^{-2} M - [Lac^{-}] = 2,25 \times 10^{-2} M - [H^{+}]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de equilibrio K_a del ácido láctico, es posible conocer $[H^{+}]$ en el equilibrio y, luego, $[HLac]$ y $[Lac^{-}]$ que son las concentraciones pedidas:

$$K_a = \frac{[H^{+}][Lac^{-}]}{[HLac]} = \frac{[H^{+}]^2}{2,25 \times 10^{-2} - [H^{+}]} = 1,41 \times 10^{-4}$$

Se trata de una expresión cuadrática en $[H^{+}]$. Al resolverla, se obtiene que $[H^{+}] = 1,71 \times 10^{-3} M$.

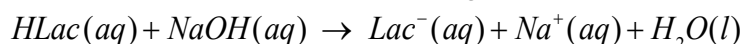
Luego, $[Lac^{-}] = 1,71 \times 10^{-3} M$ y $[HLac] = 2,25 \times 10^{-2} M - 1,71 \times 10^{-3} M$. Por lo tanto $[HLac] = 2,08 \times 10^{-2} M$.

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

- | | |
|---|---|
| i- El pH de una solución de ácido láctico de 0,05 M es mayor que el de una solución de HCl de idéntica concentración. | V |
| ii- El pH de la una solución de ácido láctico $1 \times 10^{-5} M$ es igual a 5. | V |
| iii- Si se diluye una solución de ácido láctico de una dada concentración, la fracción de lactato en el equilibrio, definida como $[Lac^{-}] / [HLac]_{analítica}$, también disminuye. | F |
| iv- En una solución 0,05 M en ácido láctico y 0,05 M en HCl, el grado de disociación del ácido láctico es idéntico al observado en una solución 0,05 M en ácido láctico únicamente | F |
| v- En una solución 0,05 M de ácido láctico, la concentración de lactato en el equilibrio será despreciable frente a la de ácido láctico. | F |

(d) Puntaje parcial del ítem: 10 puntos (2 puntos el sub-ítem i- y 8 puntos el sub-ítem ii-)

i- La reacción que ocurre durante la titulación ácido-base es la siguiente:



Cuando se agregaron 7,35 mL de la solución de NaOH se alcanzó el punto final de la titulación. Ahí se cumple que el número de moles de HLac son idénticos a los de NaOH agregados, es decir, se cumple la siguiente expresión:

$$[HLac] \times V_{HLac} = [NaOH] \times V_{NaOH}$$

Es decir:

$$\frac{[HLac]}{[NaOH]} = \frac{V_{NaOH}}{V_{HLac}} = \frac{7,35 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}}$$

Obtenido de esta manera que $[HLac] / [NaOH] = 0,735$.

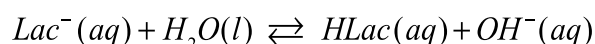
ii- Cuando se agregaron 7,35 mL de la solución valorada de NaOH, entonces el volumen total dentro del erlenmeyer en el punto final de la titulación es $V_{NaOH} + V_{HLac} = 7,35 \text{ mL} + 10,00 \text{ mL} = 17,35 \text{ mL}$.

Además, se sabe que el pH en el punto final es 8,56, es decir, $[H^+] = 2,75 \times 10^{-9} \text{ M}$ y $[OH^-] = 3,64 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Luego, cuando se agregaron los 7,35 mL de la solución de NaOH, la reacción de titulación es completa:



y no quedan ni protones provenientes del HLac ni oxhidrilos provenientes del NaOH, en exceso. Entonces, el pH en ese punto estará dado por la hidrólisis del lactato:



Con una $K_b = K_w / K_a = 7,09 \times 10^{-11}$.

Esto quiere decir que $[HLac] = [OH^-] = 3,64 \times 10^{-6} \text{ M}$. Podemos escribir a la expresión para K_b del lactato, y a partir de ella determinar la concentración de lactato en el equilibrio:

$$K_b = \frac{[HLac][OH^-]}{[Lac^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[Lac^-]_{total} - [OH^-]} = \frac{(3,64 \times 10^{-6})^2}{[Lac^-]_{total}} = 7,09 \times 10^{-11}$$

En la expresión anterior se despreció $[OH^-]$ frente a $[Lac^-]_{total}$ ya que la K_b es muy chica y, además, se conoce que $[HLac]$ en el equilibrio es del orden de 10^{-6} M . Todo esto indica que la hidrólisis del lactato es despreciable. Despejando se obtiene que en el punto final, $[Lac^-] = [Lac^-]_{total} = 0,187 \text{ M}$. Se verifica de esta manera que la concentración de ácido láctico es efectivamente despreciable frente a la del lactato.

Ahora bien, la concentración de lactato hallada corresponde a la del punto final de la titulación ácido-base, donde el volumen total es 17,35 mL. En el enunciado nos piden calcular la concentración de ácido láctico total en la solución original, es decir, en un volumen de 10,00 mL. El número de moles de lactato en el punto final corresponde al número de moles de ácido láctico en la solución original. Pero dado que se efectuó una dilución hasta el punto final, hay que aplicar el factor de concentración para poder averiguarla la concentración de ácido láctico en la solución original:

$$[HLac]_{original} = \frac{[Lac^-]_{punto\ final} \times V_{punto\ final}}{V_{HLac}} = \frac{0,187 \text{ M} \times 17,35 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}}$$

Se obtiene que $[HLac]_{original} = 0,324 \text{ M}$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos

Primero calculemos las concentraciones de ácido láctico total y de NaOH total, corregidas por la dilución efectuada al mezclar:

$$[HLac]_{total,dil} = \frac{[HLac]_{inicial} \times V_{HLac}}{V_{final}} = \frac{0,100 M \times 25 mL}{60 mL} = 4,17 \times 10^{-2} M$$

$$[NaOH]_{total,dil} = \frac{[NaOH]_{inicial} \times V_{NaOH}}{V_{final}} = \frac{0,090 M \times 35 mL}{60 mL} = 5,25 \times 10^{-2} M$$

Se puede ver que la concentración de NaOH es mayor que la de HLac, hecho que indica que se agregó un mayor número de moles de base que los que había originalmente de ácido. Si lo pensamos como parte de una titulación ácido-base, podemos decir que estamos después del punto de equivalencia, ya que se agregó NaOH en exceso. Entonces, la solución mezcla tendrá lactato de sodio (donde el lactato es una base muy débil) en una concentración $4,17 \times 10^{-2} M$ y también NaOH, con una concentración $5,25 \times 10^{-2} M - 4,17 \times 10^{-2} M$. Es decir, la concentración de OH^- en exceso será $1,08 \times 10^{-2} M$. La hidrólisis del ion lactato en agua ya es despreciable de por sí, y lo será más aún en una solución con esta concentración de oxhidrilos. Por lo tanto, la única contribución a los oxhidrilos del medio vendrá del exceso de NaOH agregado, es decir, $[OH^-] = 1,08 \times 10^{-2} M$.

Reemplazando en la expresión de K_b , es posible obtener $[HLac]$, ya que a ese pH dijimos que el lactato no hidroliza y su concentración en el equilibrio será $4,17 \times 10^{-2} M$.

$$K_b = \frac{[HLac][OH^-]}{[Lac^-]} = \frac{1,08 \times 10^{-2} \times [HLac]}{4,17 \times 10^{-2}} = 7,09 \times 10^{-11}$$

Despejando se obtiene que $[HLac] = 2,74 \times 10^{-10} M$.

(f) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos (2 puntos por cada respuesta correcta)

i- En una solución de lactato de sodio de concentración 0,08 M, la concentración de lactato en el equilibrio será aproximadamente 0,08 M.

X

ii- La concentración de OH^- en una solución de lactato de sodio 0,08 M será mayor que la observada en una solución de NH_3 0,08 M ($pK_b NH_3 = 4,75$).

iii- El pH de una solución que es 0,08 M en lactato de sodio y 0,01 M en NaOH será aproximadamente de 12.

X

iv- Si a una solución de lactato de sodio 0,100 M se le agrega igual volumen de una solución de HCl 0,100 M, el pH de la solución resultante será 7.