



29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

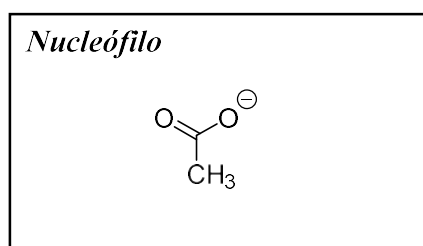
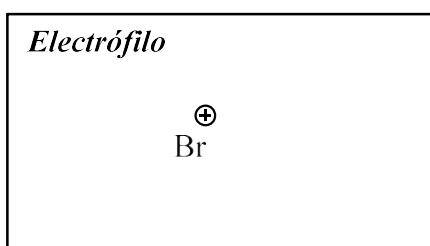
23 DE SEPTIEMBRE DE 2019

CERTAMEN ZONAL – RESPUESTA - NIVEL 3

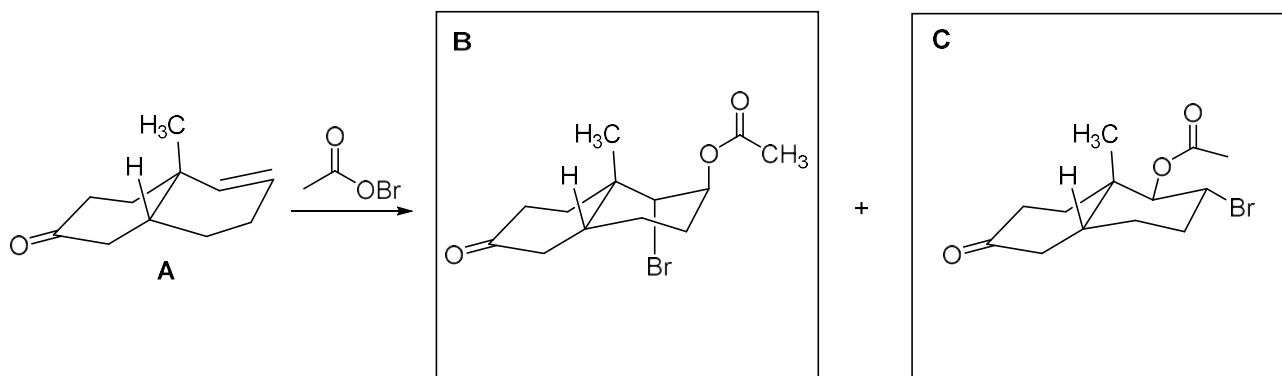
(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

EJERCICIO 1. (35 Puntos)

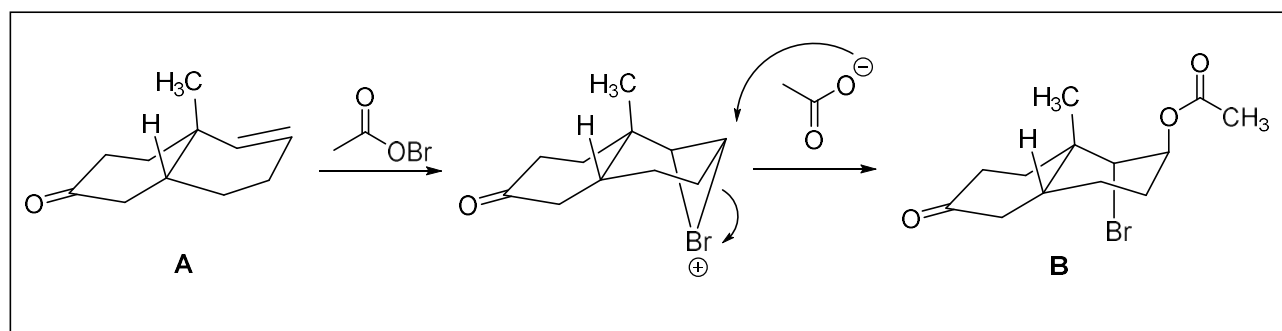
(a) (i) La respuesta correcta se indica en los recuadros. 4 Puntos totales; 2 puntos por cada respuesta correcta.



(ii) Dibuje, en los correspondientes recuadros, las estructuras de **B** y **C** indicando la estereoquímica en dichos productos. 10 Puntos totales; 3 puntos por cada estructura correcta; 2 puntos por la estereoquímica correcta en cada compuesto **B** y **C**, respectivamente.

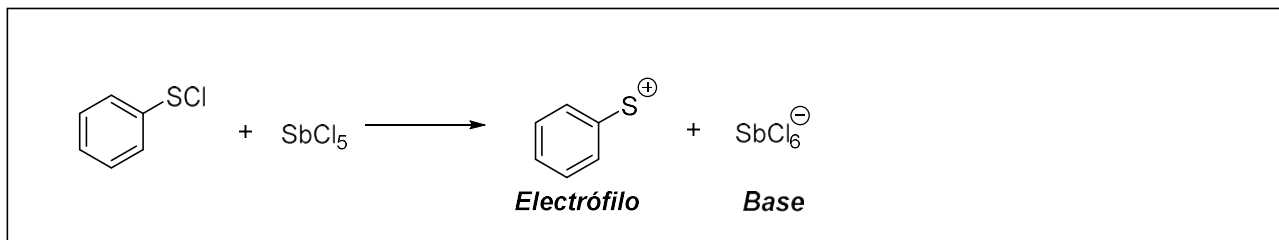


(iii) El mecanismo de reacción se muestra a continuación. 5 Puntos totales.

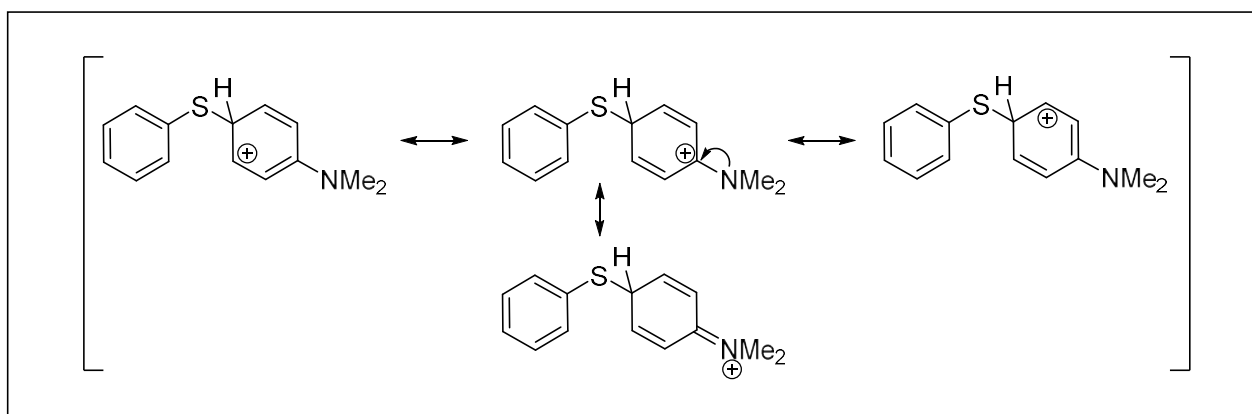




(b) (i) La reacción de formación del electrófilo es la siguiente. **2 Puntos.**



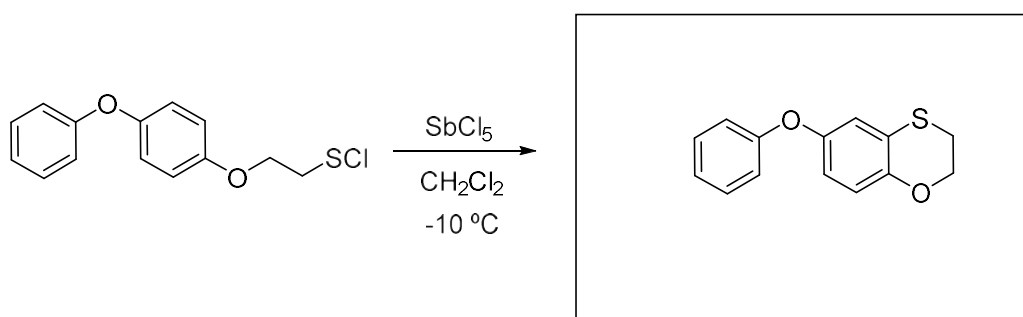
(ii) Las estructuras de resonancia que justifican la formación del compuesto mayoritario son las que se muestran en el esquema. **8 Puntos; 2 puntos por cada estructura resonante correcta.**



(iii) La respuesta correcta es la indicada. **2 Puntos.**



(iv) La estructura del compuesto que se forma es la siguiente. **4 Puntos**



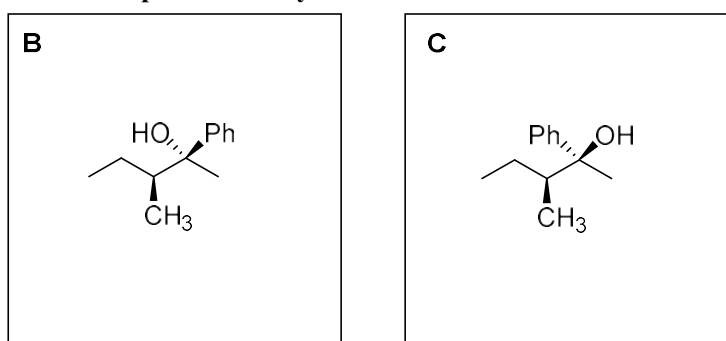
EJERCICIO 2. 34 Puntos

(a) (i) La configuración absoluta del centro estereogénico se indica en el recuadro. **3 Puntos**



(ii) Las estructuras de los productos **B** y **C** se indican en los correspondientes recuadros. **Considerar que las estructuras de los diastéromeros se pueden intercambiar y que el estudiante puede usar cualquier otro tipo de proyección para indicar la estereoquímica (proyección de Newman, proyección de Fischer, proyección de caballete).**

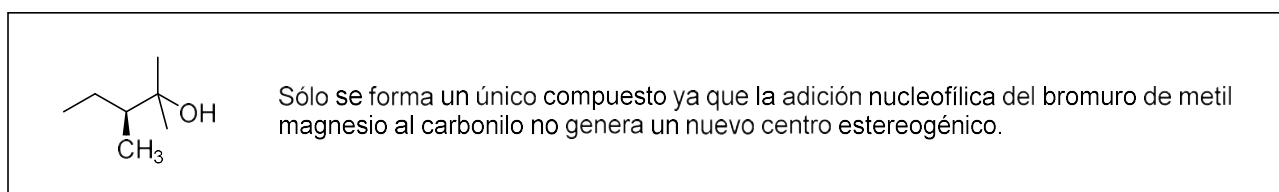
10 Puntos; 5 puntos por cada estructura correcta; restar 2 puntos si no se indica la estereoquímica en cada uno de las estructuras de los productos B y C.



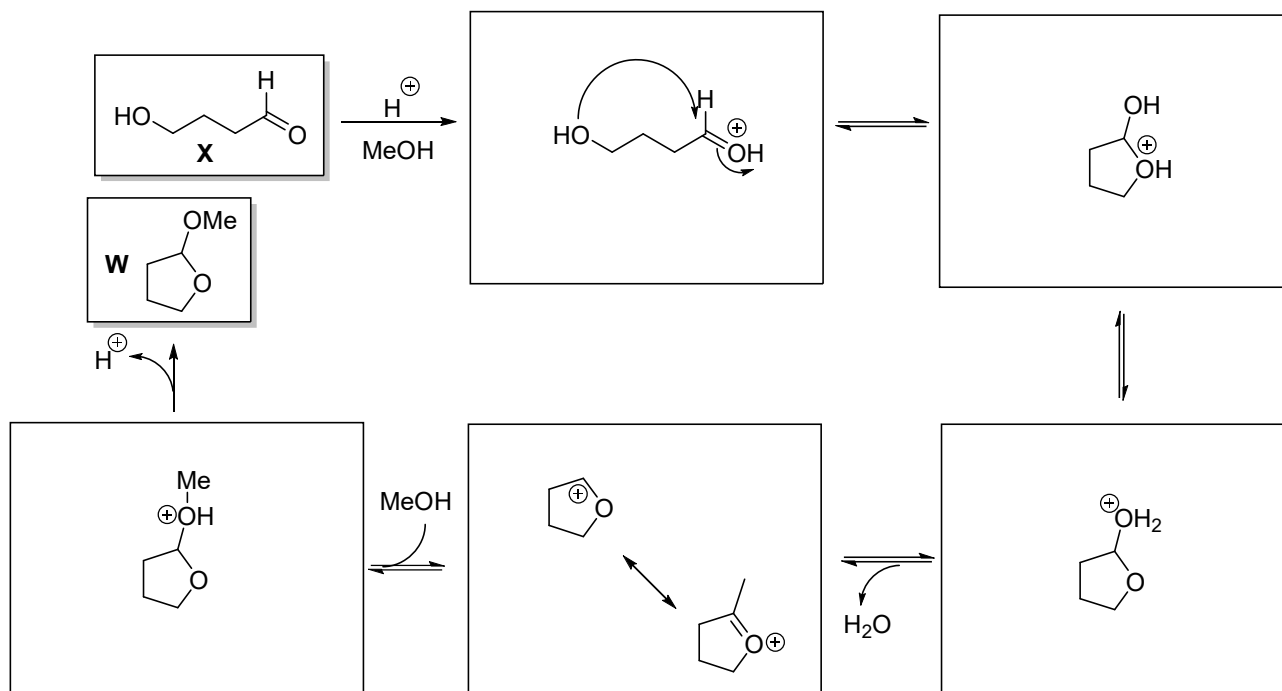
(iii) La respuesta correcta se indica en el correspondiente recuadro. **2 Puntos.**



(iv) La estructura del producto se indica en el recuadro. **4 Puntos. Si el estudiante escribe como si fueran un par de diastéromeros, restar 3 puntos.**



(b) Los intermediarios involucrados para transformar el compuesto **X** en el compuesto **W** se muestran en el esquema. **15 Puntos. 3 puntos por cada intermediario correcto. Restar 2 puntos si el estudiante no plantea las estructuras de resonancia del cuarto intermediario (ión oxonio).**



EJERCICIO 3. (31 puntos)

(a) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos

Sabiendo que se tiene una solución reguladora de $\text{pH} = 5,00$, que $\text{pK}_a \text{HAc} = 4,76$ y que $[\text{Ac}^-] = 0,750 \text{ M}$, de la ecuación de Henderson es posible obtener $[\text{HAc}]$:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}\right)$$

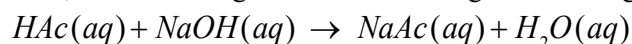
$$5,00 = 4,76 + \log \left(\frac{0,750 \text{ M}}{[\text{HAc}]}\right)$$

Despejando, se obtiene que $[\text{HAc}] = 0,432 \text{ M}$. Luego, la concentración total del *buffer* se obtiene al sumar las concentraciones de $[\text{HAc}]$ y de $[\text{Ac}^-]$ en el equilibrio, es decir, $[\text{buffer}]_t = 0,432 \text{ M} + 0,750 \text{ M}$.

$$[\text{buffer}]_t = 1,182 \text{ M}$$

(b) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos (1 punto por el volumen de la solución de HAc 1,00 M y 4 puntos por m_{NaOH})

Para preparar la solución reguladora solicitada y sabiendo que se necesita una fuente de HAc/Ac^- y, además, que la única con la que se cuenta es con una solución de $[\text{HAc}] = 1,25 \text{ M}$, será necesario agregar NaOH(s) entre las opciones posibles. De esta manera, la solución reguladora se formará gracias a la siguiente reacción:





Luego, como en el enunciado se dice que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución, entonces para preparar 250,0 mL de la solución reguladora de $\text{pH} = 5,00$ será necesario tomar 250,0 mL de la solución de HAc de concentración 1,00 M. Dada la reacción de neutralización arriba escrita, se cumplirá que:

$$[\text{HAc}] = 1,00 \text{ M} - [\text{Ac}^-]$$

$$[\text{Ac}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{m_{\text{NaOH}} \times 1000 \text{ mL}}{M_{r, \text{NaOH}} \times 250 \text{ mL} \times L}$$

Por otro lado, de la ecuación de Henderson se puede despejar $[\text{Ac}^-]$:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \right)$$
$$5,00 = 4,76 + \log \left(\frac{[\text{Ac}^-]}{1,00 \text{ M} - [\text{Ac}^-]} \right)$$

Obteniéndose que $[\text{Ac}^-] = 0,635 \text{ M}$.

Entonces, como se cumple que $[\text{Ac}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{agregada}}$, de esta igualdad se despeja m_{NaOH} :

$$[\text{Ac}^-] = 0,635 \text{ M} = [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{m_{\text{NaOH}} \times 1000 \text{ mL}}{40 \text{ g mol}^{-1} \times 250 \text{ mL} \times L}$$

Para preparar la solución reguladora requerida, entonces:

Volumen de [HAc] 1,00 M = 250,0 mL

$m_{\text{NaOH}} = 6,35 \text{ g}$

(c) Puntaje parcial del ítem: 1 punto

Como pK_a de $\text{NH}_4^+ = 9,25 = \text{pH}$, entonces se tiene una solución reguladora equimolar en NH_3 y en NH_4^+ . Dado que la botella dice: “buffer $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M}$ ”, donde $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ y, como se dijo recién, se cumple que $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$, entonces:

$$[\text{NH}_3] = 0,250 \text{ M} = [\text{NH}_4^+]$$

(d) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (2 puntos por plantear correctamente los balances de masa para $[\text{NH}_3]_{\text{buffer pH}=9}$ y $[\text{NH}_4^+]_{\text{buffer pH}=9}$ y 5 puntos por llegar al V_{HCl} correcto)

Al agregar HCl ocurre la siguiente reacción:



Como las concentraciones iniciales (antes de agregar HCl) de NH_3 y de NH_4^+ son $[\text{NH}_3]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = 0,250 \text{ M}$ y dado que al agregar solución de HCl ocurre además una dilución, entonces, teniendo en cuenta la reacción de neutralización escrita arriba, las concentraciones de NH_3 y de NH_4^+ en la solución reguladora de $\text{pH} = 9,00$ estarán dadas por las siguientes expresiones:



$$[NH_3]_{buffer\ pH=9} = \frac{[NH_3]_0 \times V_{buffer\ pH=9,25}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} - \frac{[HCl]_0 \times V_{HCl}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} = \frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} - \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}$$

$$[NH_4^+]_{buffer\ pH=9} = \frac{[NH_4^+]_0 \times V_{buffer\ pH=9,25}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} + \frac{[HCl]_0 \times V_{HCl}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} = \frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} + \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}$$

Donde se sigue teniendo una solución reguladora basada en NH_3 y en NH_4^+ ya que el $pH = 9,00$ y $pK_a = 9,25$. Luego, reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible obtener el volumen de la solución de HCl necesaria para preparar la solución reguladora de $pH = 9,00$:

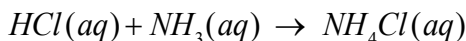
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right)$$

$$9,00 = 9,25 + \log \left(\frac{\frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} - \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}}{\frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} + \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}} \right) = 9,25 + \log \left(\frac{0,250\ M \times 1\ L - 1,25\ M \times V_{HCl}}{0,250\ M \times 1\ L + 1,25\ M \times V_{HCl}} \right)$$

Despejando, se obtiene que $V_{HCl} = 56,03\ mL$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos

Como se tiene la misma solución reguladora inicial que en el ítem anterior, al agregar HCl también ocurrirá la misma reacción de neutralización que antes:



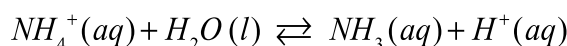
Luego, conviene calcular primero cuáles son las concentraciones de NH_3 y de HCl corregidas por la dilución efectuada, para saber en qué extensión ocurrirá la reacción anterior:

$$[HCl]_{agregada, dil} = \frac{[HCl]_0 \times V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{buffer}} = \frac{1,25\ M \times 100\ mL}{600\ mL} = 0,208\ M$$

$$[NH_3]_{dil} = \frac{[NH_3]_0 \times V_{buffer}}{V_{HCl} + V_{buffer}} = \frac{0,25\ M \times 500\ mL}{600\ mL} = 0,208\ M = [NH_4^+]_{dil}$$

Se observa de esta manera que todo el amoníaco será neutralizado y se transformará en NH_4^+ . Entonces, se tendrá una solución de NH_4Cl exclusivamente, cuya concentración total será: $[NH_3]_{dil} + [NH_4^+]_{dil} = 0,416\ M$.

Es decir, el pH será ácido (y claramente ya no se tiene una solución reguladora) y estará dado por la hidrólisis del NH_4^+ :



Para calcular el pH de la solución resultante se puede considerar que como $[NH_4Cl]_{total} \gg K_a\ NH_4^+ \times 1000$, entonces su hidrólisis (es decir, la reacción anterior) ocurrirá en una extensión menor al 1%, cumpliéndose que:

$$[H^+] = \sqrt{K_{aNH_4^+} \times [NH_4Cl]_{dil}}$$

Se obtiene que $[H^+] = 1,53 \times 10^{-5} \text{ M}$ y entonces **pH = 4,82**.

(f) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos (1 punto por cada respuesta correcta)

i- En la titulación ácido-base de una solución de $[HAc] = 0,500 \text{ M}$ con NaOH de idéntica concentración, se obtiene una buena solución reguladora cuando el volumen de NaOH agregado es idéntico al volumen de la solución de HAc.

F

ii- Si se parte de una solución de $[NH_3] = 0,500 \text{ M}$ y se la lleva a pH = 9,50 mediante el agregado de HCl, se obtiene una solución reguladora del pH.

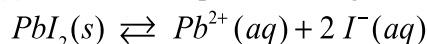
V

iii- Es posible preparar una buena solución reguladora de pH = 7,00 mezclando volúmenes adecuados de soluciones de $[HCN] = 1,00 \text{ M}$ y de $[NaCN] = 1,00 \text{ M}$ ($K_a \text{ HCN} = 6,2 \times 10^{-10}$).

F

(g) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos (1 punto por cada concentración correcta)

Como la solución es saturada en $PbI_2(s)$, entonces está presente el siguiente equilibrio:



Se cumple, entonces que: $[Pb^{2+}] = S$ y que $[I^-] = 2S$, donde S es la solubilidad del $PbI_2(s)$.

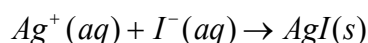
A partir de la expresión del producto de solubilidad de esta sal, es posible obtener S y, de ella, las concentraciones de Pb^{2+} y de I^- en el equilibrio:

$$K_{ps} = 7,94 \times 10^{-9} = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

De esta manera: $S = 1,26 \times 10^{-3} \text{ M}$ y entonces **$[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[I^-] = 2,52 \times 10^{-3} \text{ M}$** .

(h) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos

Como se parte de la solución saturada en $PbI_2(s)$, entonces ya se sabe que $[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[I^-] = 2,52 \times 10^{-3} \text{ M}$. Luego, al agregar $AgNO_3(s)$ puede ocurrir la siguiente reacción:



Donde $K_{ps} \text{ AgI} = [Ag^+] \times [I^-] = 8,32 \times 10^{-17}$.

Se agregaron 15 mg de $AgNO_3(s)$, los cuales equivalen a $8,83 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de $AgNO_3(s)$. En los 50,0 mL de solución, la concentración total de Ag^+ será entonces $1,77 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Planteemos los balances de masa:



$$[Ag^+]_{total} = 1,77 \times 10^{-3} M = [Ag^+] + AgI(s)$$

$$[I^-]_{total} = 2,52 \times 10^{-3} M = [I^-] + AgI(s)$$

Como se puede ver, la concentración de Ag^+ total agregada es menor a la concentración total de I^- . Dado que el AgI es una sal con una muy baja solubilidad en agua pura, supondremos que toda la Ag^+ agregada precipitará como AgI . De esta manera $AgI(s) = 1,77 \times 10^{-3} M$. Reemplazando en el balance de masa de I^- , obtenemos la concentración de I^- que permanece en solución: $[I^-] = [I^-]_{total} - AgI(s) = 7,5 \times 10^{-4} M$.

Reemplazando con $[I^-] = 7,5 \times 10^{-4} M$ en la expresión del K_{ps} de AgI , es posible obtener $[Ag^+]$:

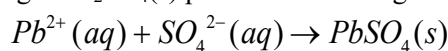
$$K_{ps} = 8,32 \times 10^{-17} = [Ag^+] \times [I^-] = [Ag^+] \times 7,5 \times 10^{-4}$$

Se obtiene entonces que $[Ag^+] = 1,11 \times 10^{-13} M$, y se ve que esta concentración es efectivamente despreciable frente a $AgI(s)$. Es decir, toda la $Ag(I)$ agregada precipita en forma de $AgI(s)$ como se había supuesto.

Entonces, $n_{AgI(s)} = 8,83 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

(i) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos

Como aquí también se parte de una solución saturada en $PbI_2(s)$, entonces ya se sabe que $[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3} M$ y $[I^-] = 2,52 \times 10^{-3} M$. Luego, al agregar $Na_2SO_4(s)$ puede ocurrir la siguiente reacción:



Luego, nos piden determinar la concentración de SO_4^{2-} que tendrá que alcanzarse en solución para que comience a precipitar $PbSO_4(s)$. Es decir, corresponde a la concentración de SO_4^{2-} tal que $[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3} M$ y vale la expresión del K_{ps} de $PbSO_4$. Planteándola, es posible obtener $[SO_4^{2-}]$:

$$K_{ps} = 6,31 \times 10^{-7} = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 1,26 \times 10^{-3} \times [SO_4^{2-}]$$

Obteniéndose que $[SO_4^{2-}] = 5 \times 10^{-4} M$.