



32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
17 DE AGOSTO DE 2022
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3
RESPUESTAS

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

EJERCICIO 1. (40 puntos)

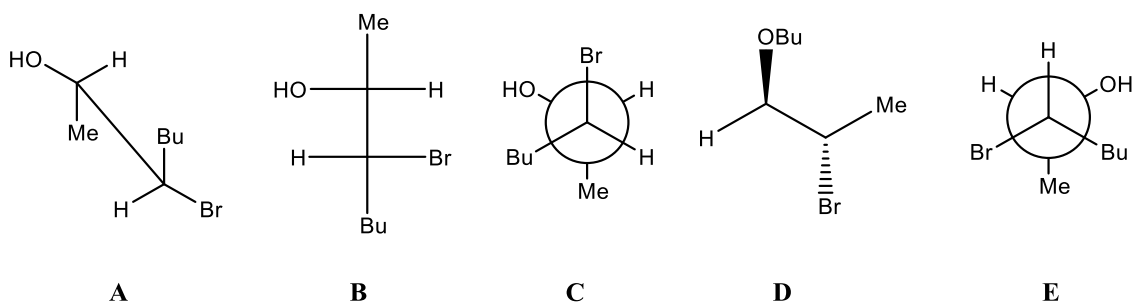
- (a) Indica qué relación de estereoisomería existe entre el compuesto **A** y los compuestos **B**, **C**, **D** y **E**: **(Puntaje parcial: 10 puntos). Asignar 2,5 puntos por cada relación correcta.**

A y B son diastereómeros.

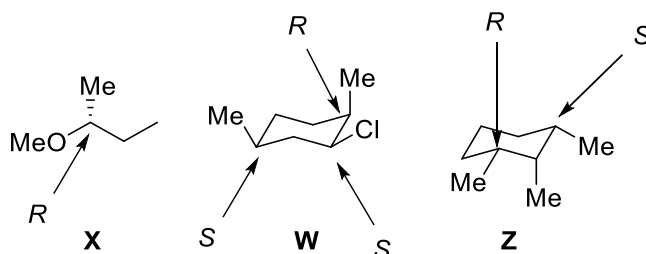
A y C son el mismo compuesto.

A y D no son isómeros.

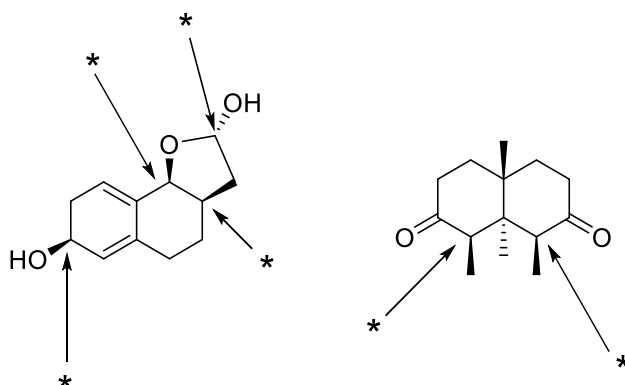
A y E son diastereómeros.



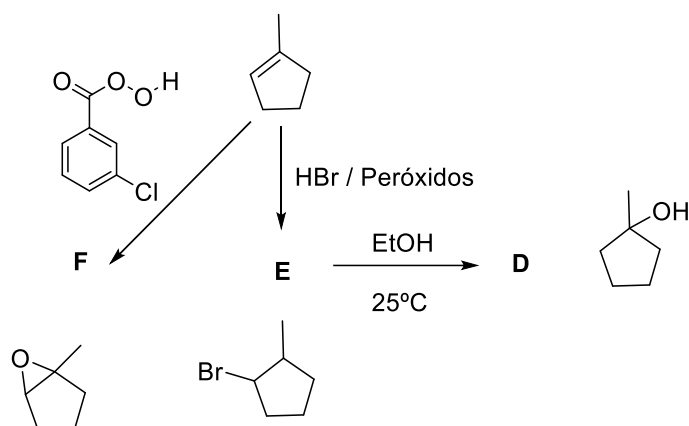
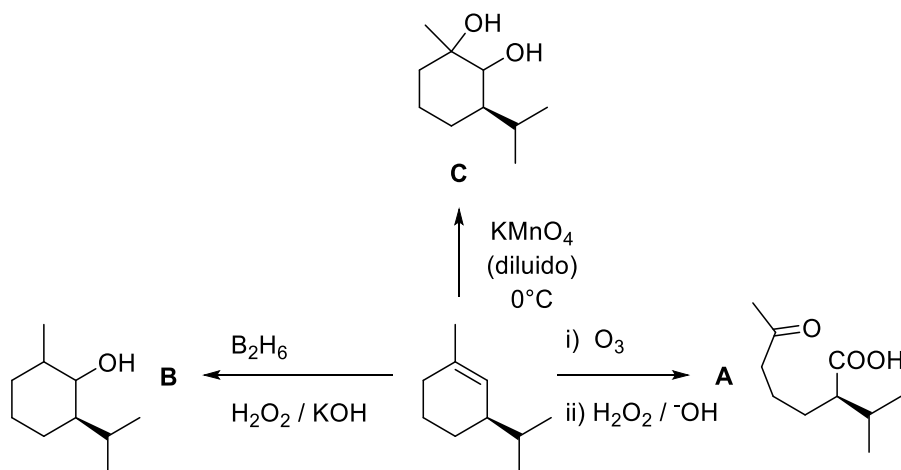
- (b) Transcribe las estructuras de los siguientes compuestos y determina la configuración absoluta de cada carbono asimétrico. **(Puntaje parcial: 6 puntos). Asignar 1 punto por configuración bien determinada.**



- (c) Transcribe las estructuras de los siguientes compuestos e indica con un asterisco (*) todos los centros estereogénicos presentes en cada molécula. **(Puntaje parcial: 6 puntos). Asignar 1 punto por cada estereocentro bien señalado.**



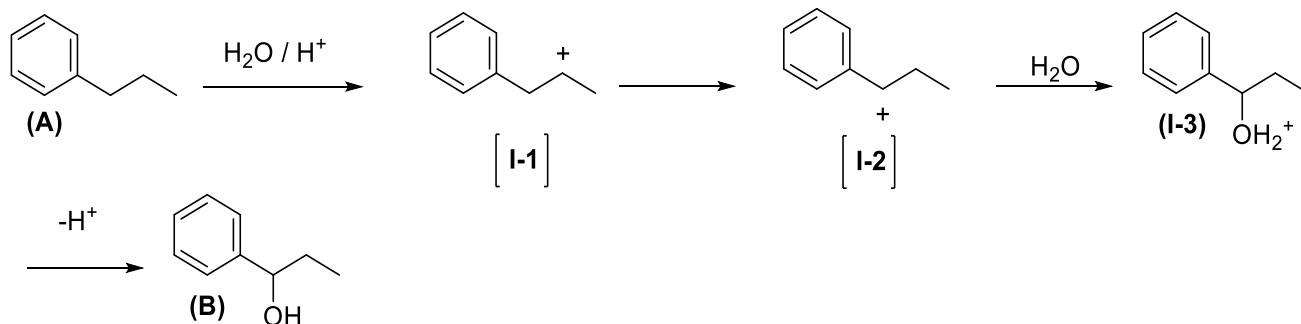
(d) Dibuja las estructuras de los productos que se obtienen en cada una de las reacciones mostradas. **(Puntaje parcial: 18 puntos) Asignar 3 puntos por cada estructura (A, B, C, D, E, F) bien dibujada. No se descontarán puntos por estereoquímica ya que no se pide en el problema.**





EJERCICIO 2. (26 puntos)

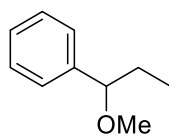
(a) El 1,4-dimetilciclohexeno (A) reacciona con agua acidulada para dar el compuesto B. (16 puntos totales para el ítem (a))



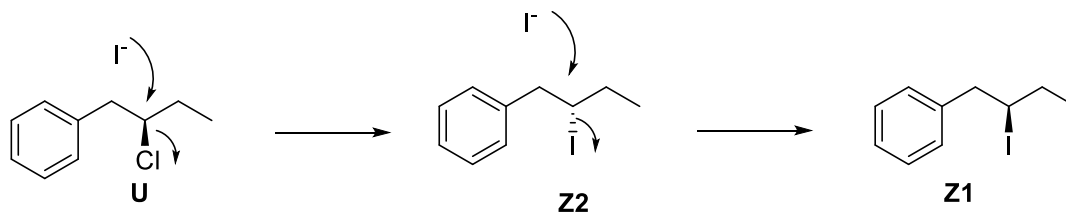
i) Indica de qué tipo de reacción se trata. Rta: Hidratación de alquenos. (Puntaje parcial: 2 puntos)

ii) Dibuja los intermediarios de reacción I-1 e I-2. (Puntaje parcial: 10 puntos) Asignar 5 puntos por cada intermediario.

iii) Indica el producto que se obtendría si en lugar de utilizar agua se utilizase MeOH. (Puntaje parcial: 4 puntos). Rta:



(b) Se cuenta con el siguiente resultado experimental, (Puntaje parcial: 10 puntos). Asignar 10 puntos si se plantean ambos pasos elementales con movimiento de electrones; 7 puntos si se plantean ambos pasos pero sin las flechas de movimiento de electrones; 2 puntos si plantean un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$.



Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción incluyendo el movimiento electrónico en cada paso elemental.

EJERCICIO 3. (34 Puntos)

El ácido benzoico (fórmula molecular $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) es un compuesto químico, perteneciente a los ácidos carboxílicos aromáticos. Normalmente se presenta como un sólido en forma de polvo o cristales incoloros a ligeramente blancos, con un olor característico. Es poco soluble en agua fría, pero tiene buena solubilidad en agua caliente o en solventes orgánicos. En solución acuosa se



comporta como un ácido monoprótico, con una pK_a de 4,20 a 25°C. Para resolver este ejercicio puedes escribir al ácido benzoico como “HBz”. Y, recuerda, que la K_w vale 1×10^{-14} a 25°C.

(a) Marca con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes: **Puntaje parcial: 6 puntos (2 puntos por cada respuesta correcta)**

i- Una solución de HBz de concentración 0,02 M tendrá un pH mayor que el de una solución de HCl de idéntica concentración.

X

ii- El grado de disociación de una solución de HBz de concentración 0,02 M será mayor que el observado en una solución de HCN (pK_a HCN = 9,24) de idéntica concentración.

X

iii- Si a una solución de HBz 0,02 M se le agregan unas gotas de HCl concentrado la concentración de Bz^- en el equilibrio será despreciable frente a la de HBz.

X

iv- Si se diluye lo suficiente una solución de HBz de concentración 0,02 M, la concentración de HBz en el equilibrio será igual a cero.

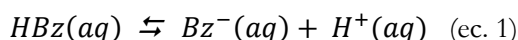
(b) Determina la concentración molar de H^+ , OH^- , HBz y Bz^- en una solución que contiene 0,15 g de HBz total en 100 mL de solución. **Puntaje parcial del ítem: 8 puntos (1 punto por cálculo de la concentración molar de HBz total, 3 puntos por planteo y resolución de la cuadrática, y 1 punto por cada concentración molar calculada correctamente)**

En primer lugar, hay que determinar la concentración molar de HBz total en la solución:

$$[HBz]_{total} = [HBz] + [Bz^-] = \frac{0,15 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1}{M_{r \text{ HBz}}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{L}$$

$$[HBz]_{total} = [HBz] + [Bz^-] = \frac{0,15 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times \frac{\text{mol}}{122,12 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{L} = 1,23 \times 10^{-2} M \quad (1 \text{ punto})$$

La reacción ácido-base que tiene lugar es la siguiente:



Luego, se plantean los balances de masa (BM) y de carga (BQ) de la solución:

BM:

$$[HBz]_{total} = [HBz] + [Bz^-] = 1,23 \times 10^{-2} M$$

BQ:

$$[H^+] = [Bz^-] + [OH^-]$$

Luego, $[OH^-]$ es despreciable frente a $[Bz^-]$ ya que se espera pH ácido, dada la presencia de HBz que es un ácido con una $pK_a = 4,20$ y se encuentra lo suficientemente concentrado. Entonces, el BQ se simplifica a: $[H^+] = [Bz^-]$.

Entonces, reemplazando esto último en BM se obtiene que $[HBz] = 1,23 \times 10^{-2} M - [H^+]$.

(cabe mencionar que se llega a las mismas expresiones mirando la ec. 1)



Planteamos ahora la expresión de la K_a del HBz:

$$K_{a\text{HBz}} = \frac{[H^+][Bz^-]}{[HBz]} = 6,31 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{1,23 \times 10^{-2} - [H^+]}$$

(la expresión anterior es una cuadrática en $[H^+]$ y también se podría haber planteado en función de $[Bz^-]$).

(si llegaron hasta acá correctamente, se sugiere asignar 3 puntos)

Al resolver la cuadrática, se obtiene que $[H^+] = 8,50 \times 10^{-4} \text{ M}$ *(1 punto)*

Luego, como $[H^+] = [Bz^-]$, entonces $[Bz^-] = 8,50 \times 10^{-4} \text{ M}$ *(1 punto)*

Siguiendo, como $[HBz] = 1,23 \times 10^{-2} \text{ M} - [H^+] = 1,23 \times 10^{-2} \text{ M} - 8,50 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow [HBz] = 1,15 \times 10^{-2} \text{ M}$ *(1 punto)*

Finalmente, para conocer $[OH^-]$ es necesario recurrir a la expresión de K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{8,50 \times 10^{-4}}$$

Por lo tanto, $[OH^-] = 1,18 \times 10^{-11} \text{ M}$ *(1 punto)*

- (c) Si una solución de HBz presenta un grado de disociación del 12 %, ¿cuál es la concentración molar analítica del ácido (o $[HBz]_{\text{total}}$) en dicha solución?

Puntaje parcial del ítem: 4 puntos

Que el grado de disociación del HBz sea del 12% significa que:

$$0,12 = \frac{[Bz^-]}{[HBz]_{\text{total}}} = \frac{[H^+]}{[HBz]_{\text{total}}}$$

A partir de la cual se deduce que $[H^+] = [Bz^-] = 0,12 [HBz]_{\text{total}}$.

Luego:

$$K_{a\text{HBz}} = \frac{[H^+][Bz^-]}{[HBz]} = 6,31 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{[HBz]_{\text{total}} - [H^+]}$$

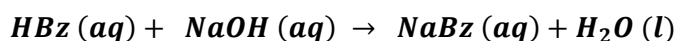
$$6,31 \times 10^{-5} = \frac{(0,12 [HBz]_{\text{total}})^2}{0,88 [HBz]_{\text{total}}} = \frac{0,0144 [HBz]_{\text{total}}}{0,88}$$

Despejando, se obtiene que: $[HBz]_{\text{total}} = 3,86 \times 10^{-3} \text{ M}$.

- (d) **Puntaje del ítem: 6 puntos**

- i) Escribe la reacción que tiene lugar cuando a una solución de HBz se le agrega otra solución de NaOH. *(Asignar 1 punto por la reacción química correcta)*

Se trata de una reacción de neutralización:





ii) Si a 50,0 mL de una solución de HBz 0,02 M se le agregan 20,0 mL de una solución de NaOH 0,05 M, ¿cuál es el pH de la solución resultante? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. *(Asignar 5 puntos a este sub-ítem)*

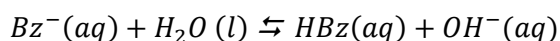
Primero conviene calcular las concentraciones de HBz total y de NaOH total por efecto de la dilución:

$$[HBz]_{total} = \frac{[HBz]_{inicial} \times V_{HBz}}{V_{HBz} + V_{NaOH}} = \frac{0,02 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{70 \text{ mL}} = 1,43 \times 10^{-2} \text{ M} = [HBz] + [Bz^{-}]$$

$$[NaOH]_{total} = \frac{[NaOH]_{inicial} \times V_{NaOH}}{V_{HBz} + V_{NaOH}} = \frac{0,05 \text{ M} \times 20 \text{ mL}}{70 \text{ mL}} = 1,43 \times 10^{-2} \text{ M} = [Na^{+}]$$

Como $[HBz]_{total} = [NaOH]_{total}$, entonces la reacción de neutralización fue completa y no queda HBz ni NaOH sin reaccionar. De esta manera, al mezclar ambas soluciones, se obtiene una solución de NaBz de concentración $1,43 \times 10^{-2} \text{ M}$.

El NaBz es una sal, por lo que estará completamente disociado en agua. Luego, el pH de la solución resultante va a estar dado por la siguiente reacción de hidrólisis:



Es decir, como el Bz^{-} es una base, se espera que el pH de la solución sea mayor que 7. Al igual que en el ítem (b) se pueden plantear los BM y BQ de esta solución o, también, mirar la reacción de hidrólisis del Bz^{-} , obteniéndose que: $[HBz] = [OH^{-}]$ y que $[Bz^{-}] = 1,43 \times 10^{-2} \text{ M} - [HBz] = 1,43 \times 10^{-2} \text{ M} - [OH^{-}]$.

Reemplazando en la expresión de la Kb del Bz^{-} :

$$K_{b \text{ Bz}^{-}} = \frac{K_w}{K_{a \text{ HBz}}} = \frac{[OH^{-}][HBz]}{[Bz^{-}]} = 1,58 \times 10^{-10} = \frac{[OH^{-}]^2}{[HBz]_{total} - [OH^{-}]} = \frac{[OH^{-}]^2}{1,43 \times 10^{-2} - [OH^{-}]}$$

(se sugiere asignar, hasta acá resuelto correctamente, 3 puntos)

Se trata de una cuadrática en $[OH^{-}]$. Al resolverla, se obtiene que $[OH^{-}] = 1,51 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Por lo tanto, **pH = 5,82**. *(2 puntos adicionales por el pH correcto)*

(e) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes: **Puntaje parcial: 4 puntos (1 punto por cada respuesta correcta)**

i- Una solución de NaBz de concentración 0,02 M tendrá una mayor concentración de protones en comparación a la de una solución de NaCN ($pK_a \text{ HCN} = 9,24$) 0,02 M.

V

ii- El pH de una solución donde se cumple que $[NaOH]_{total} = [NaBz]_{total} = 0,05 \text{ M}$ será prácticamente 12,70.

V

iii- Si una solución de HBz 0,02 M se lleva a pH = 10 mediante el agregado de solución de NaOH, las concentraciones de HBz y de Bz^{-} en el equilibrio serán similares.

F



iv- Si se agrega suficiente agua destilada a una solución de NaBz de concentración 0,02 M es posible llegar a un punto donde el pH de la solución diluida resultante sea menor que 7.

F

- (f) Finalmente, se tiene una solución de HCl de $\text{pH} = 1,50$ a la cual se le agrega HBz hasta que la concentración analítica de dicho ácido en la solución resultante es 0,02 M. Puedes suponer que no varía el volumen de la solución por el agregado de HBz.

Puntaje del ítem: 6 puntos

- i) ¿Cuál es el pH de la solución resultante? *(asignar 2 puntos a este sub-ítem)*

Si inicialmente se tiene una solución de HCl de $\text{pH} = 1,50$, al agregar HBz (que es otro ácido) pueden ocurrir 2 cosas: 1- que el pH disminuya, por disociación parcial del HBz (que se sumaría a la disociación completa del HCl); 2- que el pH no cambie, debido a que la presencia de HCl en una alta concentración podría inhibir la disociación del HBz.

En este caso estamos en la situación 2-, dado que el pH dado por el HCl es 1,50. A este pH $[\text{Bz}^-]$ es despreciable (al menos 100 veces menor) que $[\text{HBz}]$. Esto se puede ver comparando el pH con pK_a del HBz: $\text{pH} < \text{pK}_a - 2$. Que $[\text{Bz}^-]$ sea despreciable frente a $[\text{HBz}]$ significa que la disociación del HBz, en este caso, ocurre en menos del 1%. Entonces, la disociación del HBz en la solución mezcla no contribuye apreciablemente aportando protones. Es decir, el pH se mantendrá invariable frente al agregado de HBz sin cambio de volumen.

Por lo tanto, **pH = 1,50**.

- ii) Determina la concentración molar de Bz^- en el equilibrio en la solución resultante *(asignar 4 puntos a este sub-ítem)*

Si está fijo el $\text{pH} = 1,50$, por lo tanto se sabe que $[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Luego, $[\text{HBz}]_{\text{total}} = 0,02 \text{ M} = [\text{HBz}] + [\text{Bz}^-] = [\text{HBz}]$ (por lo que se comentó más arriba).

Entonces, reemplazando en la expresión de la K_a del HBz es posible obtener $[\text{Bz}^-]$:

$$K_{a \text{ HBz}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]} = 6,31 \times 10^{-5} = \frac{3,16 \times 10^{-2} [\text{Bz}^-]}{0,02}$$

Y, despejando, se obtiene que: **$[\text{Bz}^-] = 4,00 \times 10^{-5} \text{ M}$** (que es efectivamente despreciable frente a $[\text{HBz}]$)