

# 30<sup>a</sup> Olimpiada Argentina de Química Examen Nacional 2020 - Nivel 3

A lo largo de este formulario encontrarás el Examen Nacional Virtual del Nivel 3 de la 30<sup>a</sup> Olimpiada Argentina de Química (2020).

¡Muchas gracias por participar del Programa Olimpiada Argentina de Química! Sin dudas, este fue un año muy particular y complicado para todos y vos aceptaste el desafío de seguir aprendiendo y de superarte a pesar de las difíciles circunstancias. Así que, ¡felicitaciones por haber llegado hasta acá!

¡Esperamos que disfrutes del examen que preparamos para ustedes!

## Introducción



Ministerio de Educación  
**Argentina**

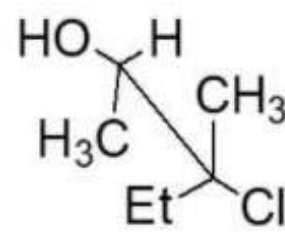
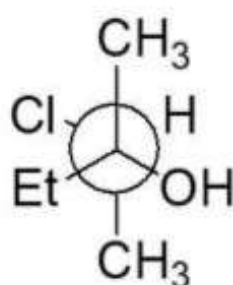
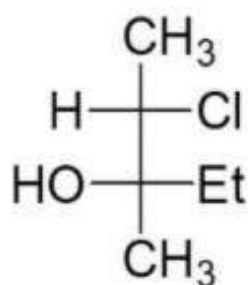
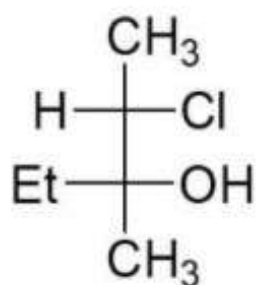


### ¿Quiénes Somos?

El programa Olimpiada Argentina de Química es un Programa de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, auspiciado y financiado por el Ministerio de Educación de la Nación.

## Ejercicios Química Orgánica

Ejercicio 1: Se cuenta con los siguientes compuestos:



Marca la/s respuesta/s que consideres correcta/s.

- Los compuestos A y B son diastereómeros.
- Los compuestos A y C son enantiómeros.
- Los compuestos B y C son diastereómeros.
- Los compuestos D y C son isómeros constitucionales.
- Los compuestos D y A son isómeros de posición.
- Los compuestos B y D son enantiómeros.
- Los compuestos A; B; C y D no presentan estereoisomería alguna.

Ejercicio 2: Se ha observado el siguiente hecho experimental:



**P. eb. 36 °C**



**28 °C**

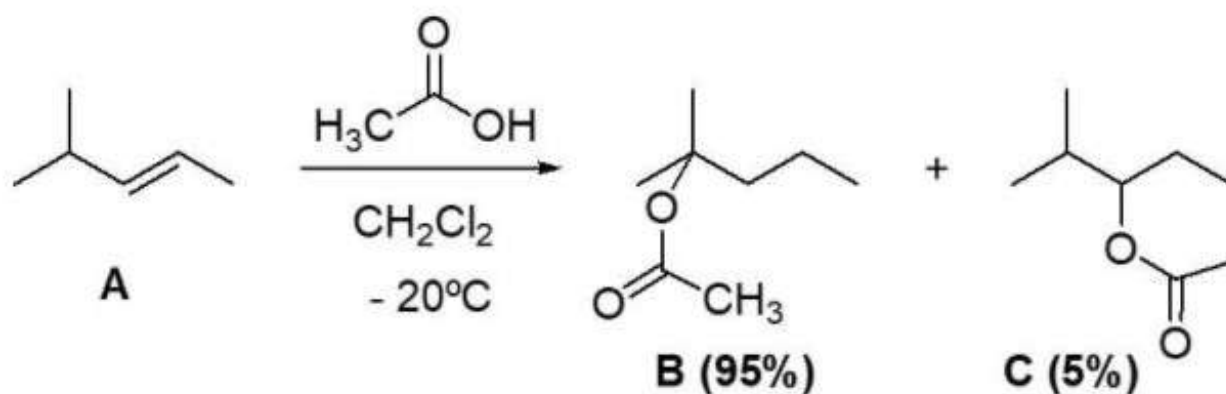


**9,5 °C**

Se desea justificar dicha tendencia a través de las siguientes afirmaciones. Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s.

- Al aumentar el volumen de la molécula se produce un aumento del P. eb.
- Al aumentar la ramificación del compuesto aumenta el P. eb.
- Al aumentar el grado de ramificación del compuesto disminuye el P. eb.
- Al aumentar el grado de ramificación disminuyen las fuerzas intermoleculares y entonces disminuye el P. eb.
- Al aumentar el puente de hidrógeno entre las moléculas se produce una disminución del P. eb.
- Las fuerzas de London producen un aumento del Pto. de fusión.
- Ninguna de las afirmaciones es válida.

Ejercicio 3: Se cuenta con el siguiente resultado experimental:



Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s, en cada uno de los siguientes ítems (a-d).

3a): La reacción sigue un mecanismo.....

- .....de adición electrofílica.
- .....de adición nucleofílica.
- .....de sustitución electrofílica aromática.
- .....de sustitución nucleofílica.
- .....de eliminación unimolecular.

3b): El producto B que se obtiene en la reacción es el mayoritario porque.....

- .....el anión formado es el más estable y el grupo acetato ataca dicho centro.
- .....el carbocatión formado es el más estable y el grupo acetato ataca dicho centro.
- .....el carbocatión formado durante la reacción es primario.

3c): El compuesto C es el producto minoritario porque.....

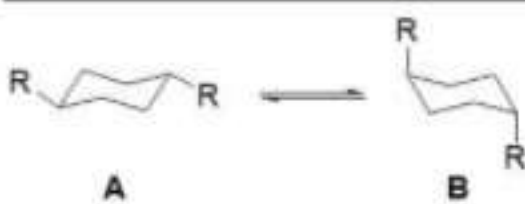
- .....el carbocatión formado es secundario.
- .....el carbocatión formado es secundario y se reordena a un carbocatión terciario.
- .....el grupo acetato es un electrófilo y no ataca al carbocatión secundario.
- .....el carbanión secundario que se forma es un intermediario poco reactivo.
- .....el solvente de reacción es diclorometano y no metanol.

3d): El electrófilo de la reacción es.....

- .....el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- .....el protón ( $\text{H}^+$ ).
- .....el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ).
- .....el diclorometano.
- .....el alqueno.



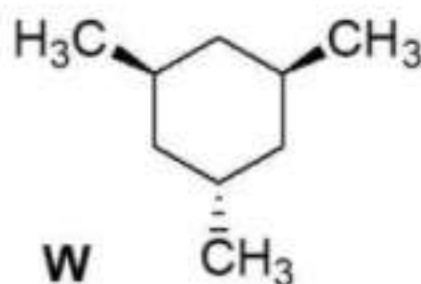
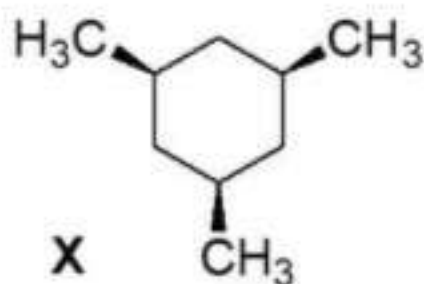
Ejercicio 4: En el laboratorio de Química se estudió el equilibrio conformacional que se muestra en la Tabla. Además, se determinaron experimentalmente los siguientes valores de energía de interacción 1,3-diaxial para cada grupo R.

Equilibrio Conformacional	Interacción 1,3-diaxial (H $\cdots$ R)	Energía (kcal.mol $^{-1}$ )
	H $\cdots$ Me	0,9
	H $\cdots$ Et	1,0
	H $\cdots$ i-Pr	1,1
	H $\cdots$ Ph	1,5
	H $\cdots$ t-Bu	2,7

Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s.

- En el equilibrio la mezcla de conformeros está constituida por 60 % de A y 40 % de B cuando el grupo R es metilo.
- En el equilibrio la mezcla de conformeros está desplazada en un 72 % hacia el conformero A cuando el grupo R es isopropanol.
- El conformero A está presente en un 95 % en la mezcla conformacional cuando R es el grupo t-butilo.
- La interacción 1,3-diaxial no afecta al equilibrio conformacional.
- Los valores de las energías 1,3-diaxial no están correctamente medidos.

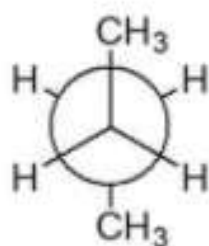
Ejercicio 5: ¿Cuál de los estereoisómeros X y W es el más estable?



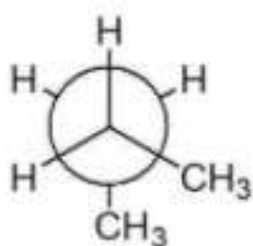
Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s.

- El compuesto X es el más estable por que los metilos se disponen todos en posición ecuatorial.
- El compuesto W es el más estable por que los metilos se disponen todos en posición ecuatorial.
- El compuesto X presenta una menor energía que el compuesto W porque este último presenta un grupo metilo en posición axial.
- Ambos compuestos son igual de estables.
- Ninguna de las afirmaciones es válida.

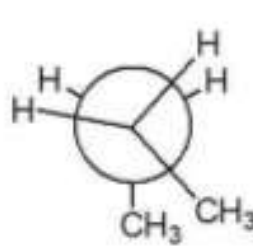
Ejercicio 6: Para el n-butano podemos dibujar los siguientes conformeros a lo largo de la unión C-2/C-3 entre otros posibles.



**A**

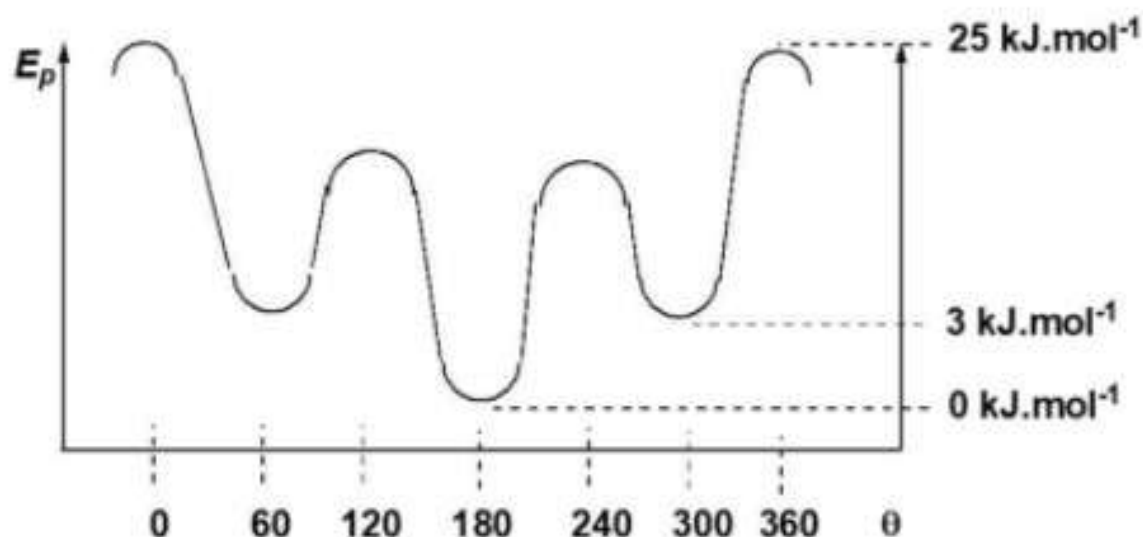


**B**



**C**

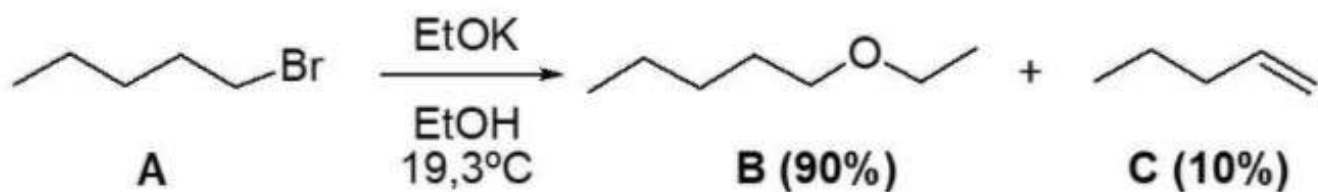
Además, se determinó el diagrama de energía potencial versus el ángulo diedro ( $\theta$ ) para el n-butano observando el giro conformacional de la unión C-2 y C-3.



Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s.

- Al conformero A se le asigna la energía potencial relativa de 0 kJ.mol<sup>-1</sup> para ángulo diedro de 180°.
- Al conformero A se le asigna la energía potencial relativa de 3 kJ.mol<sup>-1</sup> para ángulo diedro de 300°.
- El conformero C presenta una energía potencial relativa de 25 kJ.mol<sup>-1</sup> para ángulo diedro de 360°.
- Al conformero B le corresponde una energía potencial relativa de 3 kJ.mol<sup>-1</sup> para ángulo diedro de 300°.
- El conformero A presenta igual energía potencial relativa que el conformero B.
- Al conformero gauche B le corresponde una energía relativa de 25 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Ejercicio 7: Se llevó a cabo la reacción química obteniéndose dos productos B y C, tal cual se muestra en el esquema. A raíz de estos resultados, se procedió a justificarlos.



Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s, en cada uno de los siguientes ítems (a y b).

7a): En la reacción tienen lugar dos mecanismos competitivos. Dichos mecanismos son.....

- .....la sustitución nucleofílica unimolecular y la eliminación bimolecular.
- .....la sustitución nucleofílica unimolecular y la eliminación unimolecular.
- .....la sustitución nucleofílica bimolecular y la eliminación bimolecular.
- .....la adición nucleofílica y la eliminación bimolecular.
- .....la adición electrofílica y la deshalogenación.
- .....la sustitución electrofílica aromática y la eliminación termolecular.



7b): En la reacción el nucleófilo es.....

- .....el etóxido de potasio.
- .....la mezcla de etóxido de potasio y etanol.
- .....el etanol.

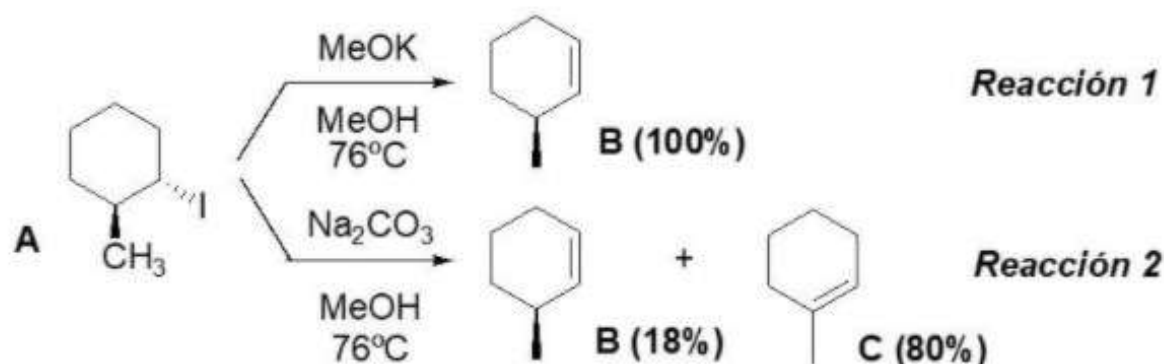
Ejercicio 8: Luego, se llevó a cabo un estudio de la reactividad del nucleófilo o grupo saliente en la reacción de SN2 que se muestra en el esquema. Además, se determinaron las velocidades relativas de reacción ( $k_{rel}$ ) y los datos se muestran en la tabla.

Reacción de S <sub>N</sub> 2	X	Nombre	$k_{rel}$
	Cl <sup>-</sup>	cloruro	1
	I <sup>-</sup>	ioduro	600
		acetato	0.5
		tosilato	14500
		mesilato	18000
		triflato	150000

Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s.

- El triflato es el mejor nucleófilo de la serie porque la carga negativa incipiente que se genera en el estado de transición está estabilizada por efecto inductivo atractor de electrones.
- El efecto estabilizante por resonancia observado en el tosilato y el mesilato justifican su elevada reactividad.
- El acetato no presenta estabilización por resonancia.
- El ioduro es un mejor nucleófilo que el cloruro porque es polarizable y estabiliza la carga negativa que se forma durante el estado de transición.
- El anillo bencénico del tosilato no tiene efecto estabilizante sobre la carga negativa.
- El acetato es un peor grupo saliente que el ion cloruro.

Ejercicio 9: Finalmente, se estudiaron las siguientes reacciones con el objeto de analizar los mecanismos de reacción involucrados a través de la distribución de productos tal cual se muestra en el esquema.



Marca la/s afirmación/es que consideres correcta/s.

- Ambas reacciones ocurren a través del mismo mecanismo de reacción.
- El mecanismo involucrado en la Reacción 1 es una eliminación bimolecular (E2) porque se hace uso de una base fuerte como el etóxido de potasio.
- El compuesto C se obtiene con un 80 % de rendimiento en la Reacción 2 porque se forma el alqueno más sustituido.
- La Reacción 2 involucra un mecanismo por pasos conocido como eliminación unimolecular donde se forma un intermediario de reacción.
- La Reacción 1 da un único producto B porque en el sustrato A hay un solo protón antiperiplanar con respecto al iodo.
- En la Reacción 2 se usa carbonato de sodio porque es una base débil y no está involucrada en la etapa determinante de la reacción.
- Todas las afirmaciones son correctas.

## Ejercicio 1

Indica cuál/cuáles de las siguientes afirmaciones es/son FALSA/S:

- El ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ;  $\text{p}K_a = 3.3$ ) es más fuerte que el ácido cloroso ( $\text{HClO}_2$ ;  $\text{p}K_a = 1.96$ ).
- Al disolver una sal en agua el pH de la solución resultante será menor o igual que 7 dependiendo de la identidad de la sal.
- Se cuenta con dos soluciones ácidas de idéntica concentración: una de ácido cloroacético ( $\text{HAcCl}$ ,  $\text{p}K_a = 2.86$ ) y la otra de ácido 3-cloropropanoico ( $\text{HPrCl}$ ,  $\text{p}K_a = 4.11$ ). La relación  $[\text{AcCl}^-]/[\text{HAcCl}]$  en el equilibrio será mayor que la relación  $[\text{PrCl}^-]/[\text{HPrCl}]$ .
- La base conjugada de un ácido fuerte es una base fuerte.
- En una solución de ácido cloroacético ( $\text{HClAc}$ ;  $\text{p}K_a = 2.86$ ) de concentración total 0.01 M la concentración de ácido cloroacético en el equilibrio se puede considerar prácticamente idéntica a la total.
- En una solución de 3-cloropropanoato de sodio ( $\text{p}K_a \text{ HPrCl} = 4.11$ ) de concentración total 0.1 M el pH medido es 8.56.

## Ejercicio 2

Buscando en el laboratorio, encuentras una botella con una solución de identidad desconocida. En la etiqueta figura que la concentración de dicha solución es  $7,5 \times 10^{-3}$  M. Para conocer la identidad de la molécula presente en la solución decides medir el pH de la misma, encontrando que es 3,45. ¿Cuál de las siguientes podría ser la identidad de la molécula presente en la solución?

- Ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ )
- Amoníaco ( $\text{NH}_3$ ;  $\text{p}K_b = 4.75$ )
- Ácido cloroacético ( $\text{HClAc}$ ;  $\text{p}K_a = 2.86$ )
- Ácido acético ( $\text{HAc}$ ;  $\text{p}K_a = 4.75$ )
- Ácido cianhídrico ( $\text{HCN}$ ;  $\text{p}K_a = 9.21$ )
- Ninguna es correcta

### Ejercicio 3

Se cuenta con 250 mL de una solución de  $\text{HNO}_2$  0,05 M ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{pK}_a = 3,3$ ). Indica en cuál o cuáles de los siguientes casos se observará un AUMENTO del grado de disociación del  $\text{HNO}_2$ :

- Se agregan 0.005 moles de HCl.
- Se agregan 0.05 moles de  $\text{NaNO}_2$ .
- Se agregan 0.05 moles de NaOH.
- Se agregan 100 mL de agua destilada.
- En todos los casos aumenta el grado de disociación del  $\text{HNO}_2$ .

### Ejercicio 4

Si a 75 mL de una solución de LiOH 0,1 M se le agregan 50 mL de una solución de  $\text{HNO}_3$  0,2 M, el pH de la solución resultante es:

- 1.00
- 1.70
- 2.50
- 7.00
- 11.50
- 12.30
- Ninguna es correcta.



### Ejercicio 5

Al mezclar 25 mL de una solución de HAc ( $pK_a = 4,75$ ) 0,1 M con 50 mL de una solución de NaOH 0,05 M, se observa que el pH de la solución resultante es básico. Elige cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones justifica/n esta observación experimental.

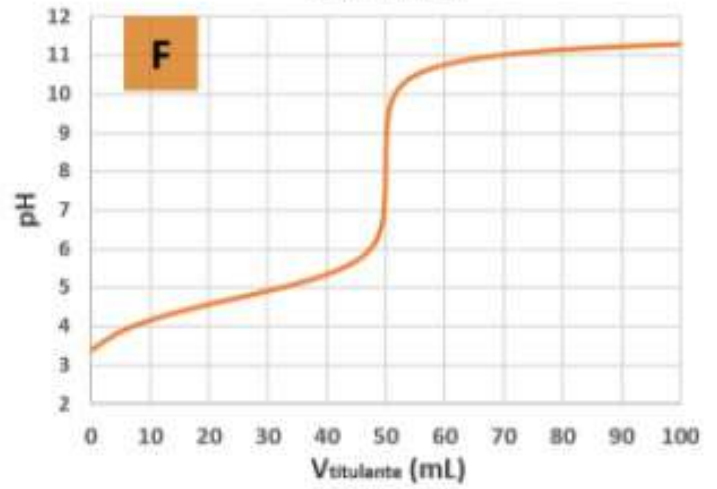
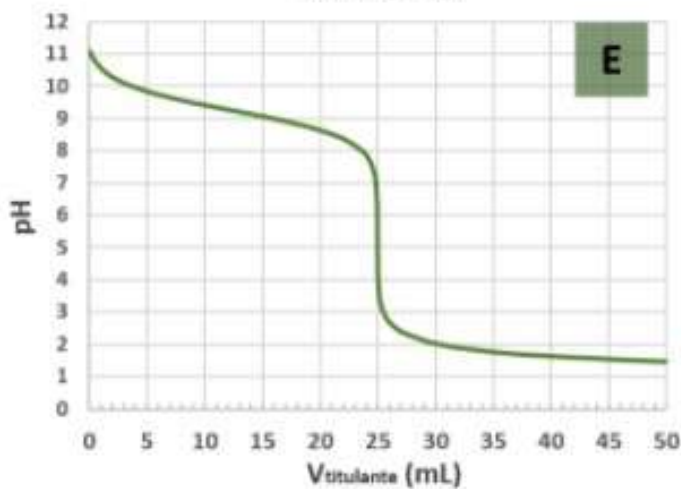
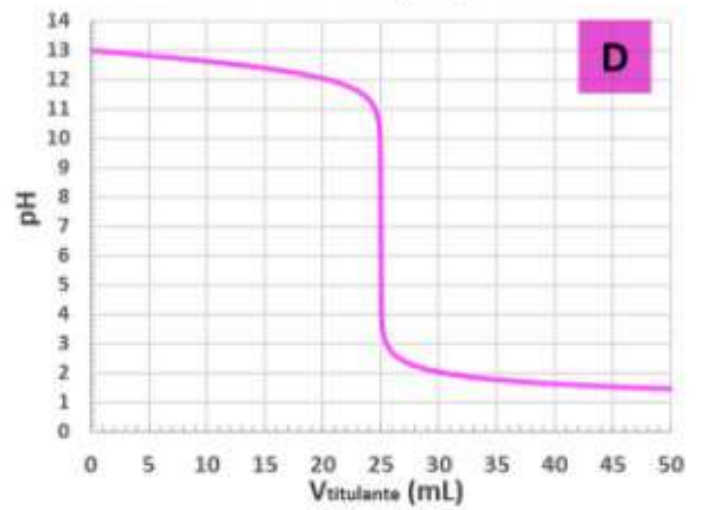
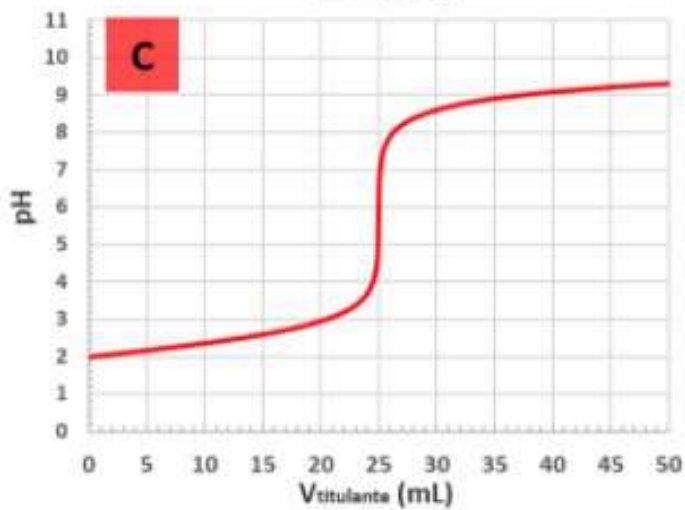
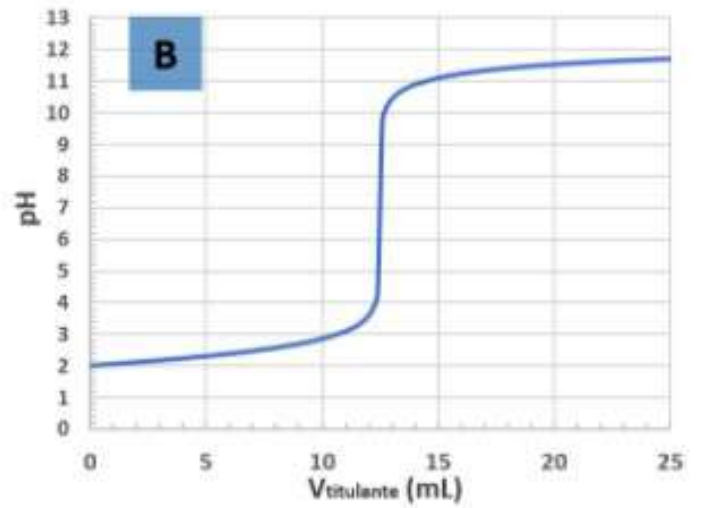
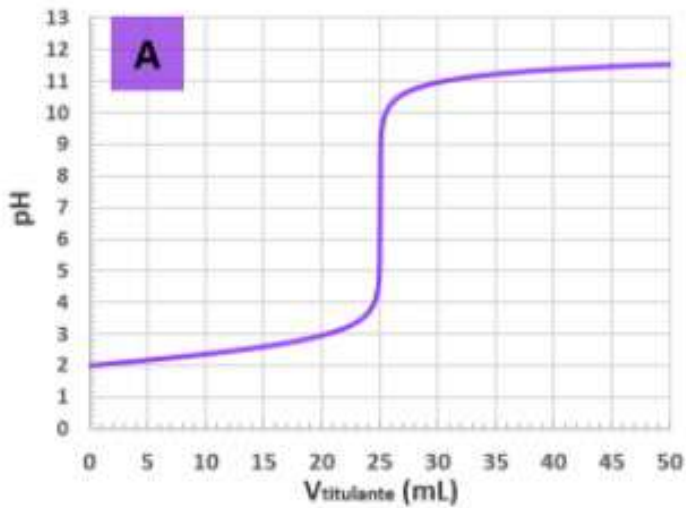
- El pH de la solución mezcla es básico porque se está agregando un mayor volumen de solución de NaOH con respecto al de la solución de HAc.
- El pH de la solución mezcla es básico porque la concentración de la solución de NaOH es menor que la concentración de la solución de HAc.
- El pH de la solución mezcla es básico porque dicha solución contiene exactamente el mismo número de moles de HAc y de NaOH. Entonces el pH estará dado únicamente por la hidrólisis del  $OH^-$ .
- El pH de la solución mezcla es básico porque dicha solución contiene exactamente el mismo número de moles de HAc y de NaOH. Entonces el pH estará dado únicamente por la hidrólisis del  $Ac^-$  formado.
- El pH de la solución mezcla es básico porque si bien se está agregando el mismo número de moles de HAc y de NaOH el HAc es un ácido débil mientras que el NaOH es una base fuerte. Entonces el NaOH gobierna el pH de la solución resultante.
- El pH de la solución mezcla es básico porque el número de moles de NaOH agregados es mayor al número de moles de HAc.
- Ninguna de las afirmaciones justifica la observación experimental.

## Ejercicio 6

Para determinar la acidez de una solución que contiene HCl y HF ( $pK_a = 3,17$ ), se realizó una titulación ácido base. En dicha titulación, se tomaron 10,00 mL de la solución mezcla (HCl + HF) y se agregaron 50 mL de agua destilada. Se encontró que fue necesario el agregado de 17,30 mL de una solución de NaOH 0,01 M para consumir los protones provenientes de la solución ácida. Indica cuál/es de las siguientes afirmaciones es/son correctas:

- Se agregaron 0.000173 moles de NaOH para alcanzar el punto final de la titulación.
- Solo se titula el HCl presente en la solución ya que el HF es un ácido débil y no puede ser titulado con NaOH.
- La concentración de HCl en la solución original es 0.0173 M.
- La concentración de HCl en la solución original es 0.00346 M.
- La concentración total de ácidos (HCl + HF) en la solución original es 0.0173 M.
- La concentración total de ácidos (HCl + HF) en la solución original es 0.00346 M.
- Al agregar 15.00 mL de la solución de NaOH el pH medido es ácido.
- Al agregar 20.00 mL de la solución de NaOH el pH medido es básico.
- En los 10.00 mL de la solución ácida original (HCl + HF) la concentración de protones estará dada por la disociación total del HCl y por la disociación parcial del HF.

Ejercicio 7: A continuación, se presentan distintos ejemplos (A-F) de titulaciones ácido-base:



Ejercicio 7a

¿Cuál de las curvas podría corresponder a la titulación de 25 mL de  $\text{NH}_3$  0,1 M con HCl de idéntica concentración?

- A
- B
- C
- D
- E
- F
- Ninguna

Ejercicio 7b

Si la curva **B** corresponde a la titulación de 25 mL de un ácido de concentración 0,01 M con solución de NaOH.

¿Cuál es la concentración del titulante?

- 0 M
- 0.005 M
- 0.01 M
- 0.02 M
- 0.04 M
- Ninguna es correcta



Ejercicio 7c

En la curva de titulación **F**, la especie que se está titulando es débil desde el punto de vista ácido-base. ¿Qué valor aproximado tiene el  $pK_a$  de dicha especie?

- 3.5
- 4.8
- 6.0
- 8.2
- 10.0
- 11.2
- Ninguna es correcta

Ejercicio 7d

En la curva **D**, el titulante es una especie fuerte desde el punto de vista ácido-base. Si se realizara una dilución 1:10 de las soluciones de titulado y de titulante, indica cuál o cuáles de las siguientes opciones es/son correcta/s:

- El pH inicial disminuye con respecto a lo observado en D.
- El volumen de solución de titulante necesario para alcanzar el punto de equivalencia seguiría siendo de 25 mL.
- Luego del punto de equivalencia el pH aumenta en un orden de magnitud con respecto a lo observado en D.
- El salto de pH alrededor del punto de equivalencia disminuye con respecto a lo observado en D.
- Todas son correctas.
- Ninguna es correcta.

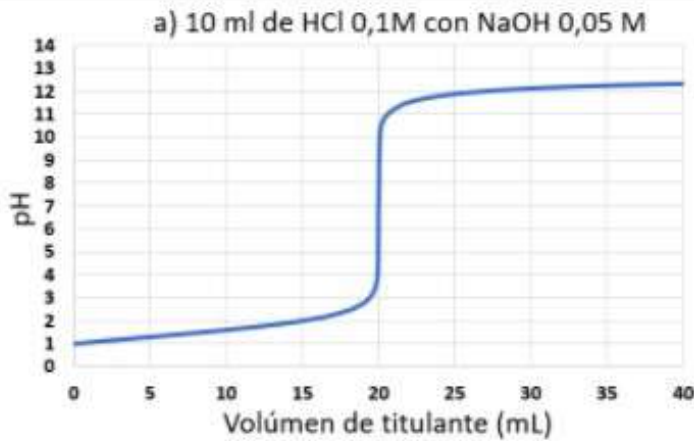
Ejercicio 7e

La curva **C** muestra la titulación de 25 mL de una solución de concentración 0,01 M.

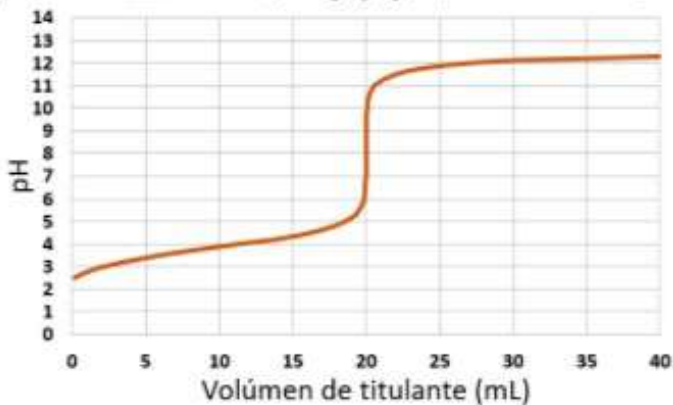
Indica cuál/cuáles de las siguientes afirmaciones es/son correctas:

- Para un volumen de titulante de 50 mL el pH medido es aproximadamente 9.20. Esto sugiere que el titulante podría ser una solución de  $\text{NH}_3$  0,01 M ( $\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9.25$ ).
- Para un volumen de titulante de 50 mL el pH medido es aproximadamente 9.20. Esto sugiere que el titulante podría ser una solución de  $\text{NaOH}$   $4.755 \times 10^{-5}$  M.
- El titulante no puede ser  $\text{NH}_3$  0.01 M porque al tratarse de una base débil ( $\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9.25$ ) el volumen de equivalencia sería mayor a 25 mL.
- El pH en el punto de equivalencia es aproximadamente 5.30. Esta observación sugiere que se está titulando un ácido fuerte con una base débil.
- El pH en el punto de equivalencia es 7 como en toda titulación ácido-base ya que está involucrada una reacción de neutralización.
- La solución resultante al agregar 40 mL de titulante corresponde a un buffer donde el par ácido-base conjugado regula el pH alrededor de 9.
- La solución resultante al agregar 10 mL de titulante corresponde a un buffer donde el par ácido-base conjugado regula el pH alrededor de 2.5.
- Ninguna es correcta.

Ejercicio 8: A continuación se presentan las curvas de titulación de 3 ácidos diferentes, empleando en todos los casos solución de NaOH 0,05 M como titulante. Indica cuál/cuales de las opciones es/son correctas.



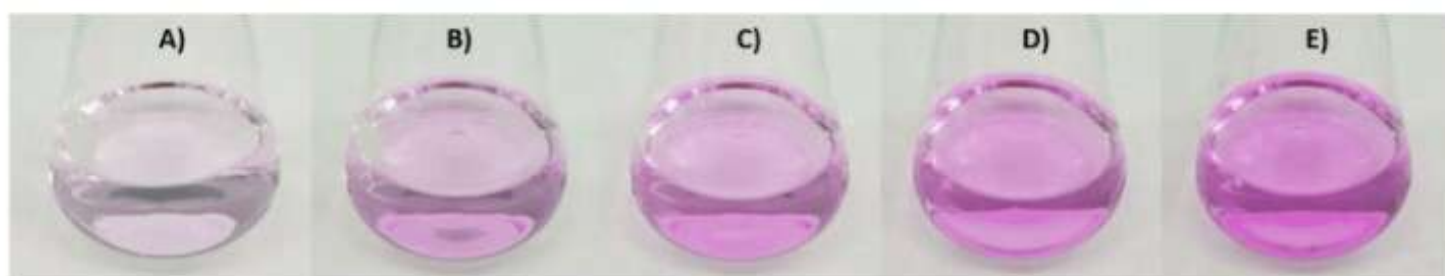
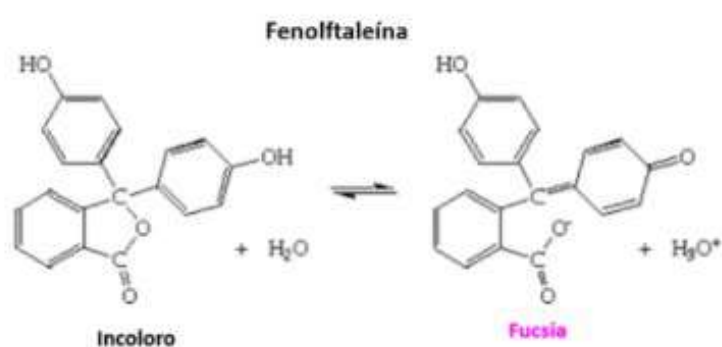
c) 10 ml de Ác. Láctico ( $\text{HCH}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ) 0,1M con NaOH 0,05 M



Indicador	pKa (25°C)
Verde de bromocresol	4,7
Rojo Fenol	7,9
Amarillo de alizarina	11,2

- El Verde de Bromocresol puede emplearse en las titulaciones a) y b).
- El Verde de Bromocresol puede emplearse únicamente en la titulación a).
- El Rojo Fenol puede emplearse en las titulaciones a) y c).
- El Rojo Fenol puede emplearse únicamente en la titulación a).
- El Amarillo de Alizarina puede emplearse en todas las titulaciones.
- El Amarillo de alizarina puede emplearse únicamente en la titulación b).

Ejercicio 9: A continuación se presentan los cambios de color observados al realizar una titulación de 10 mL de HCl con NaOH 0,05M (curva de titulación ejercicio 8-a)) empleando fenoltaleína (pKa = 9,4 a 25°C) como indicador. ¿Qué tonalidad indica que se ha alcanzado el punto final de la titulación?



- A
- B
- C
- D
- E