

## NIVEL 3

### Problema 1. (Puntaje total sugerido 33 Puntos)

(a) Puntaje parcial: 8 Puntos; 2 puntos por cada respuesta correcta.

(i) Los compuestos **A** y **B** son enantiómeros.

X

(ii) Los compuestos **A** y **C** son diastereómeros.

X

(iii) Los compuestos **C** y **D** son enantiómeros.

X

(iv) El compuesto **B** es un estereoisómero de **D**.

X

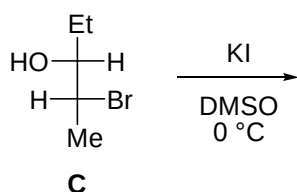
(v) Los compuestos **C** y **B** son enantiómeros.

☐

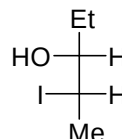
(vi) Los compuestos **D** y **A** son enantiómeros.

☐

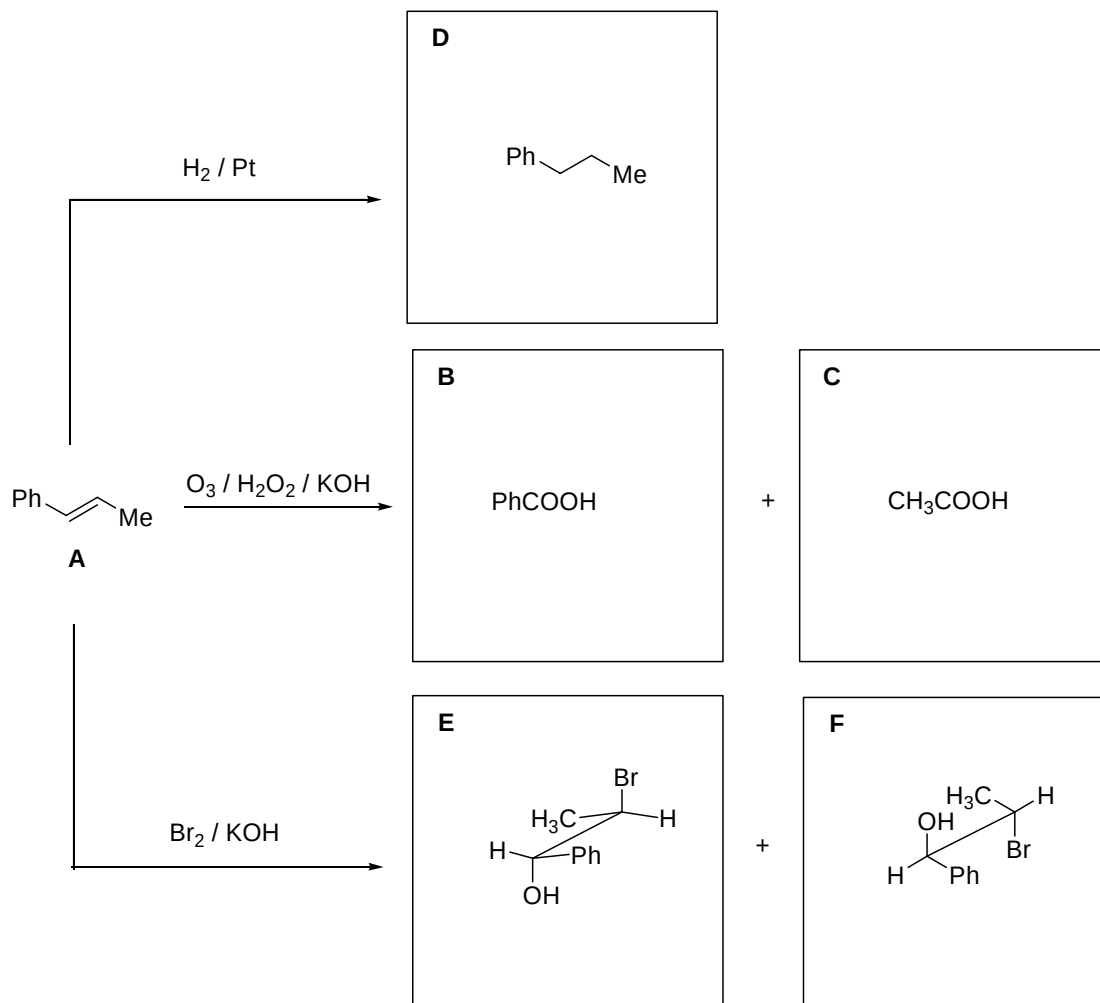
(b) Puntaje parcial: 5 Puntos.



**Producto**



(c) Puntaje parcial: 15 Puntos; 3 puntos por cada estructura correcta.

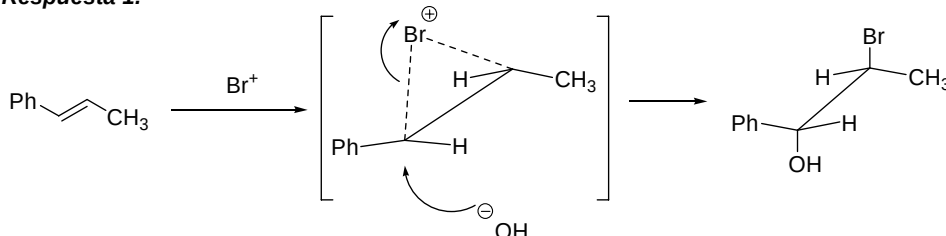


Los compuestos E y F se pueden intercambiar y la respuesta sigue siendo correcta.

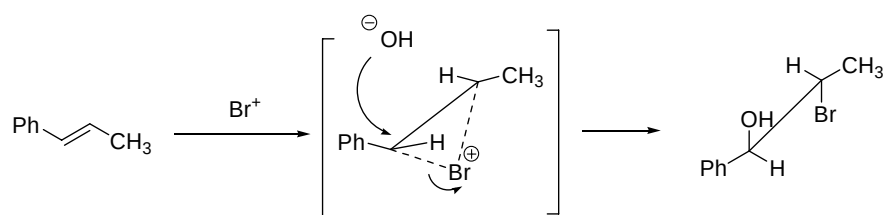
**(d) Puntaje parcial: 5 Puntos.**

Cualquiera de las dos respuestas son correctas, dado que depende de la elección del estudiante para asignar una u otra de las estructuras al compuesto F.

**Respuesta 1.**

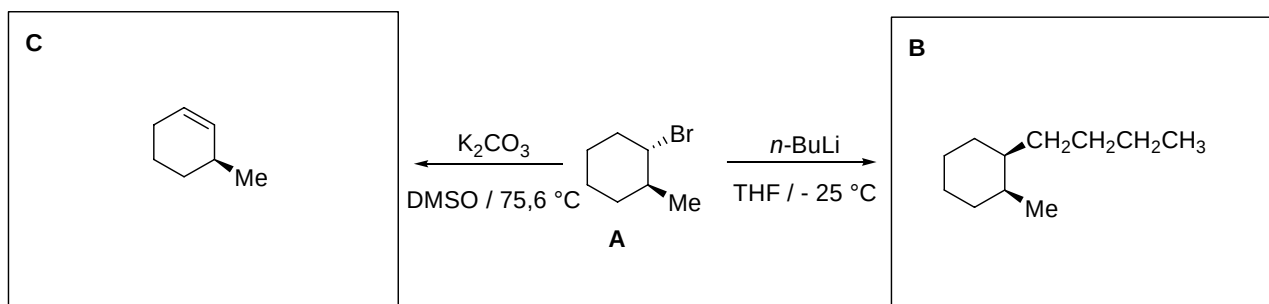


**Respuesta 2.**

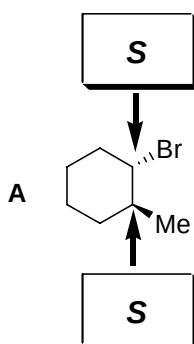


**Problema 2. (Puntaje total sugerido: 34 Puntos)**

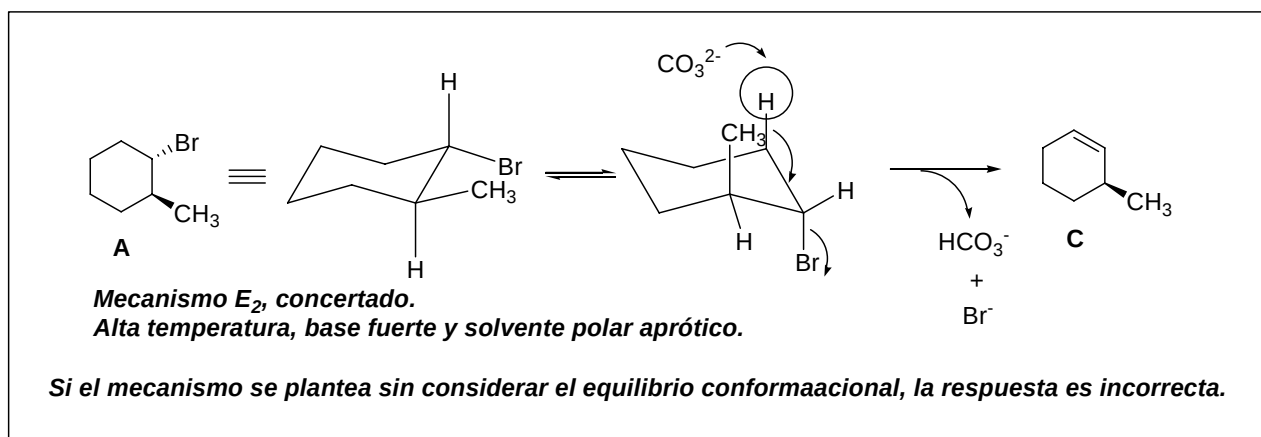
**(a) Puntaje parcial: 6 puntos, 3 puntos cada respuesta correcta.**



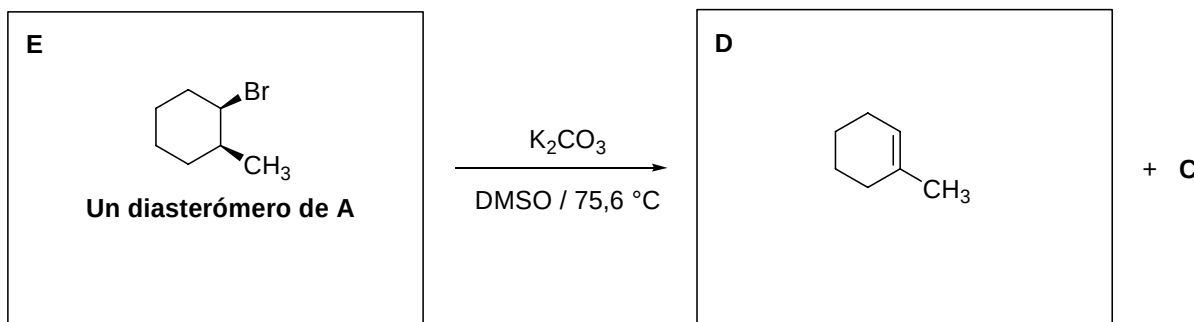
**(b) Puntaje parcial: 4 puntos, 2 puntos cada respuesta correcta.**



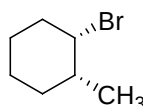
**(c) Puntaje parcial: 10 puntos.**



**(d) Puntaje parcial: 6 puntos; 3 puntos por cada estructura correcta.**

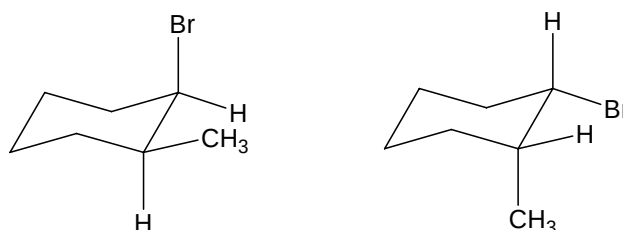


El estudiante también puede dibujar como diastéreo de A la siguiente estructura:

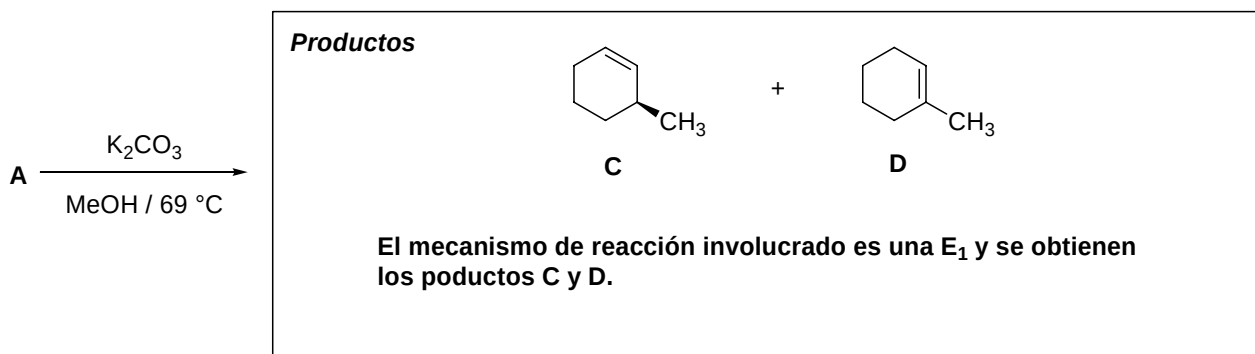


que es el enantiómero de la estructura que se dibuja en el recuadro. Ambas estructuras son correctas. El producto D se obtiene a partir de cualquiera de los dos diastémeros a través del mecanismo E<sub>2</sub>.

El estudiante también puede proponer las posibles estructuras de E en sus formas conformacionales, tales como los siguientes conformeros, y la respuesta también es correcta.

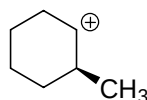


(e) Puntaje parcial: 5 puntos.



(f) Puntaje parcial: 3 puntos.

**Intermediario de reacción**



**Problema 3. (Puntaje total sugerido 33 puntos)**

**(a) Puntaje parcial sugerido 4 puntos**

Primero será necesario conocer la concentración molar de la solución de ácido 3-cloropropanoico de concentración 1,2 % p/p:

$$[HClPr] = \%p / p \times \frac{1}{M_{r\ HClPr}} \times d_{sn} \times \frac{1000\ mL}{L}$$

$$[HClPr] = \frac{1,2\ g\ HClPr}{100\ g\ sn} \times \frac{1}{108,5\ g/mol} \times 1,08\ \frac{g\ sn}{mL\ sn} \times \frac{1000\ mL}{L}$$

Al realizar la cuenta anterior se obtiene que **[HClPr] = 0,12 M**.

Luego, dado que con la dilución no varía el número de moles de HClPr en la solución:

$$[HClPr]_{conc} \times V_{HClPr,conc} = [HClPr]_{dil} \times V_{HClPr,dil}$$

$$V_{HClPr,conc} = \frac{[HClPr]_{dil} \times V_{HClPr,dil}}{[HClPr]_{conc}} = \frac{1,50 \times 10^{-2}\ M \times 50\ mL}{0,12\ M}$$

De esta manera, se obtiene que serán necesarios **6,25 mL de solución de HClPr de concentración 1,2 % p/p (o bien, 0,12 M)** para preparar 50,00 mL de una solución de dicho ácido de concentración  $1,50 \times 10^{-2}\ M$ .

**(b) Puntaje parcial sugerido 7 puntos**

Si se realiza una dilución 1:10 de la solución de HClPr 1,2 % p/p (ó 0,12 M, como se encontró en el ítem anterior), entonces la concentración de dicho ácido en la solución será **0,012 M**.

Dado que la única reacción ácido base en la solución es la siguiente:



Entonces, en el equilibrio:  $[H^+] = [ClPr^-]$  y  $[HClPr] = 0,012\ M - [ClPr^-] = 0,012\ M - [H^+]$ .

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez del HClPr:

$$K_a = \frac{[H^+][ClPr^-]}{[HClPr]} = \frac{[H^+]^2}{[HClPr]_{total} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{0,012 M - [H^+]} = 7,76 \times 10^{-5}$$

Se obtiene una cuadrática en  $[H^+]$ . Resolviendo dicha cuadrática es posible conocer  $[H^+]$  y, a partir de ahí, el pH de la solución.

De esta manera,  $[H^+] = 9,27 \times 10^{-4} M$  y, por lo tanto, **pH = 3,03**.

**(c) Puntaje parcial sugerido 7 puntos**

Para conocer la relación de concentraciones pedida, primero es necesario determinar los valores de ambas concentraciones en el equilibrio.

De nuevo, la única reacción ácido base es la siguiente:



Entonces, en el equilibrio:  $[H^+] = [ClPr^-]$  y  $[HClPr] = 1,50 \times 10^{-2} M - [ClPr^-]$ .

Reemplazando en la constante de acidez del HClPr es posible conocer  $[ClPr^-]$  por ejemplo:

$$K_a = \frac{[H^+][ClPr^-]}{[HClPr]} = \frac{[ClPr^-]^2}{[HClPr]_{total} - [ClPr^-]} = \frac{[ClPr^-]^2}{1,50 \times 10^{-2} M - [ClPr^-]} = 7,76 \times 10^{-5}$$

Así, queda una expresión cuadrática en  $[ClPr^-]$ .

Resolviendo dicha expresión se obtiene que  **$[ClPr^-] = 1,04 \times 10^{-3} M$** .

Luego, como  $[HClPr] = 1,50 \times 10^{-2} M - [ClPr^-]$ , se obtiene que  **$[HClPr] = 1,396 \times 10^{-2} M$** .

De esta manera:  **$[3\text{-cloropropanoato}] / [\text{ácido } 3\text{-cloropropanoico}] = 0,0745$** .

**(d) Puntaje parcial sugerido 2 puntos**

Dado que la solución de HClPr 1,2 % p/p (ó 0,12 M) está más concentrada que la solución del ítem anterior ( $1,50 \times 10^{-2} M$ ) se disociará en menor medida que esta última.

Entonces, la relación  $[3\text{-cloropropanoato}] / [\text{ácido } 3\text{-cloropropanoico}]$  será **MENOR** a la calculada en el ítem anterior.

**(e) Puntaje parcial sugerido 6 puntos (2 puntos por cada respuesta correcta)**

**i-** Una solución de ácido cloroacético ( $pK_a = 2,11$ ) es más ácida que una solución de ácido 3-cloropropanoico de idéntica concentración.

**X**

**ii-** Una solución de ácido cloroacético ( $pK_a = 2,11$ ) tendrá, en el equilibrio, un menor grado de disociación que una solución de ácido 3-cloropropanoico de idéntica concentración.

**X**

**iii-** El pH de una solución de 3-cloropropanoato de sodio será más básico que el de una solución de cloroacetato de sodio de idéntica concentración.

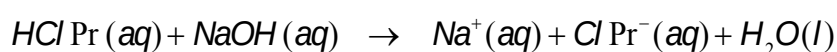
iv- El pH de una solución de amoníaco ( $pK_b = 4,75$ ) será más básico que el de una solución de 3-cloropropanoato de sodio de idéntica concentración.

X

v- Si se realiza una dilución 1:5 de una solución de ácido 3-cloropropanoico el pH se mantiene invariable.

**(f) Puntaje parcial sugerido 7 puntos**

Si se agregan  $5 \times 10^{-3}$  moles de NaOH (s), sin cambio de volumen, a 250 mL de una solución de HClPr de concentración  $1,50 \times 10^{-2}$  M, entonces la **concentración molar de NaOH agregada será 0,02 M**. Al agregar NaOH ocurre la siguiente reacción de neutralización:



Como dicha concentración es mayor a la del HClPr en la solución, entonces quedará NaOH sin reaccionar:

$$[NaOH]_{\text{sin reaccionar}} = [NaOH]_{\text{agregada}} - [HClPr]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Luego, como el NaOH es una base fuerte, entonces  $[OH^-] = 5 \times 10^{-3}$  M y, por lo tanto,  $[H^+] = 2 \times 10^{-12}$  M.

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez es posible conocer [HClPr]:

$$K_a = \frac{[H^+][ClPr^-]}{[HClPr]} = \frac{2 \times 10^{-12} \times 1,50 \times 10^{-2}}{[HClPr]} = 7,76 \times 10^{-5}$$

De esta manera,  **$[HClPr] = 3,87 \times 10^{-10}$  M**.