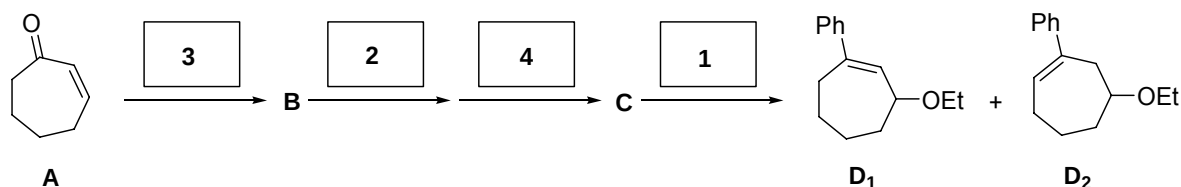


NIVEL 3

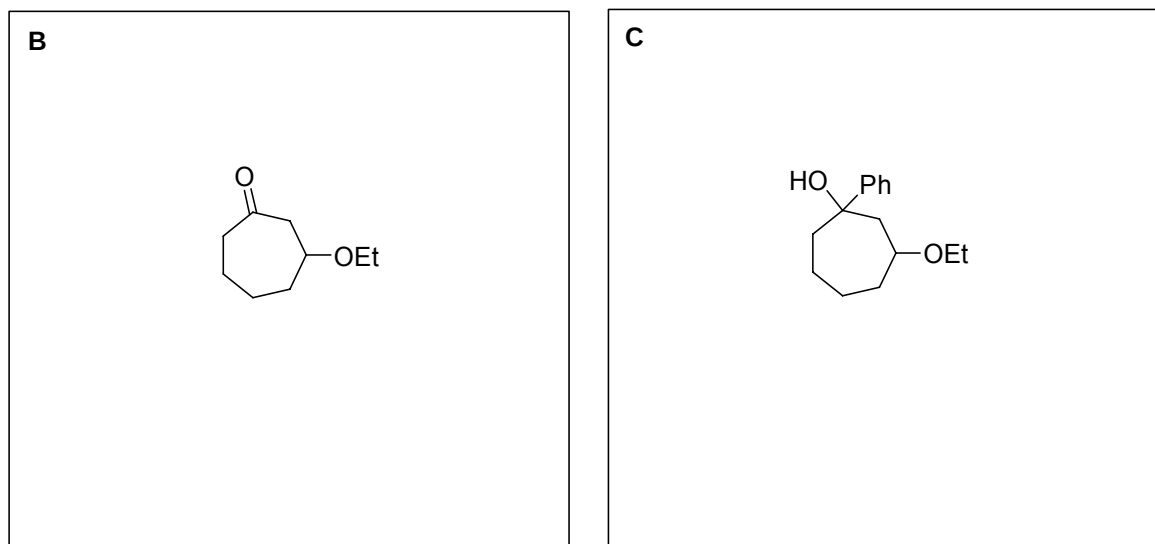
Problema 1 (35 Puntos).(i).

(a) Escribe los reactivos correctos en los casilleros del esquema.



Puntaje total sugerido: 8 Puntos; 2 puntos por cada reactivo correcto.

(b) Dibuja las estructuras de los intermediarios **B** y **C** en los correspondientes recuadros.



Puntaje total sugerido: 6 Puntos; 3 puntos por cada compuesto correcto.

(c) ¿Cuántos estereoisómeros de **B** se forman en la transformación de **A** a **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

- | | |
|--|---|
| 1) Se forman dos estereoisómeros. | X |
| 2) Se forman un par de enantiómeros. | X |
| 3) Se forman un par de diastereómeros. | |
| 4) No se forman estereoisómeros. | |

Puntaje total sugerido: 2 Puntos; 1 punto por cada respuesta correcta.

(d) ¿Cuál es la función de la solución saturada de cloruro de amonio? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 1) La función es la de protonar al carbonilo. | ☐ |
| 2) La función es la de protonar el alcóxido. | ☒ |
| 3) La función es la de protonar el alcóxido y deshidratarlo. | ☐ |
| 4) No cumple con ninguna función. | ☐ |

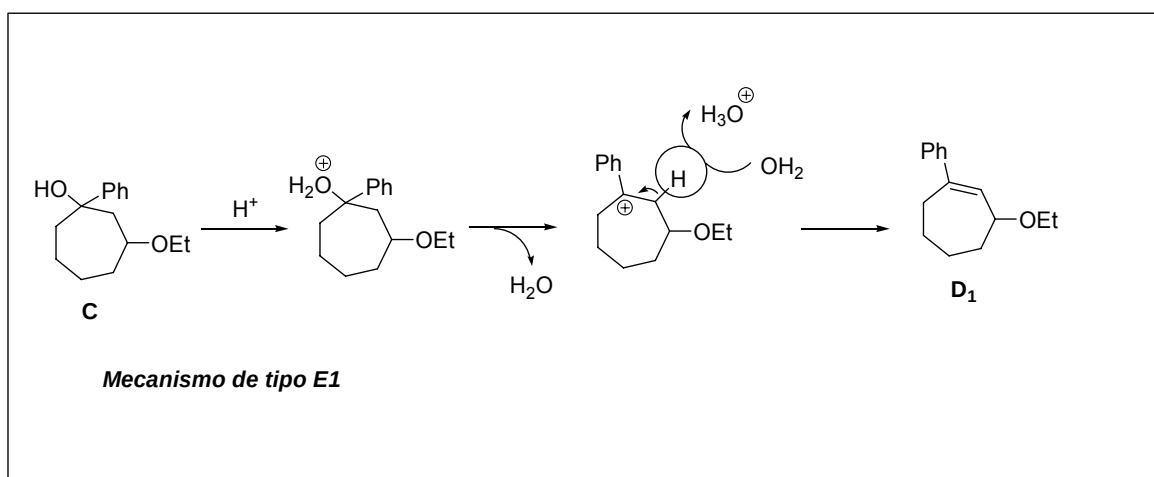
Puntaje total sugerido: 1 Punto por respuesta correcta.

(e) ¿Cuántos estereoisómeros presentará el compuesto **D₁**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1) No presenta estereoisómeros. | ☐ |
| 2) Presentará dos estereoisómeros. | ☒ |
| 3) Presentará un par de enantiómeros. | ☒ |
| 4) Presentará un par de diastereómeros. | ☐ |

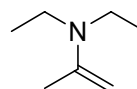
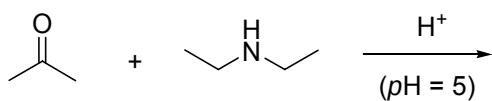
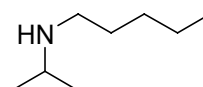
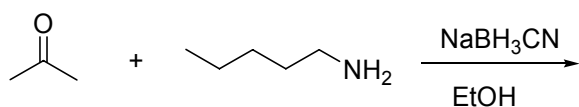
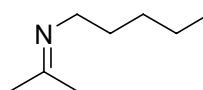
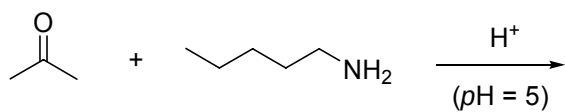
Puntaje total sugerido: 2 Puntos; 1 punto por cada respuesta correcta.

(f) Escriba detalladamente el mecanismo de reacción de la transformación de **C** a **D₁**.



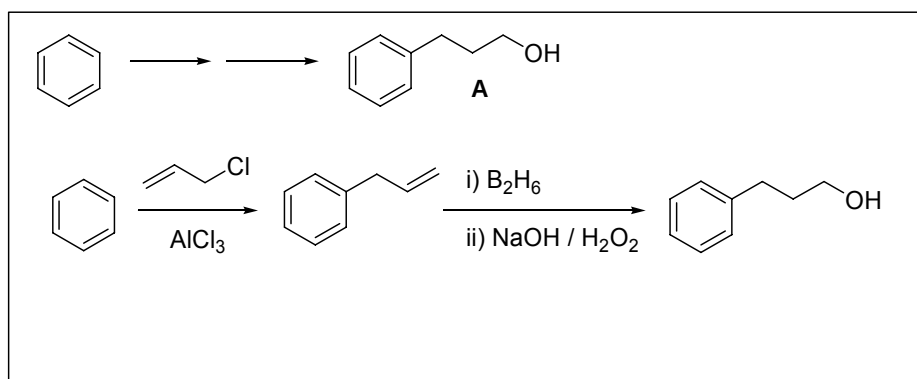
Puntaje total sugerido: 7 Puntos por el mecanismo correcto.

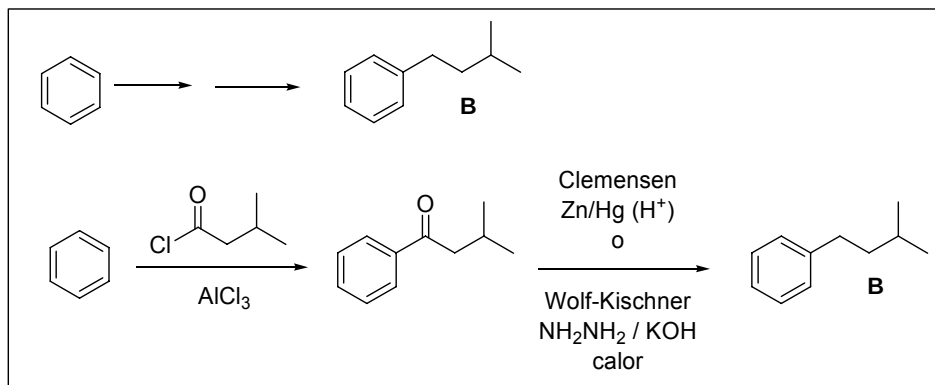
(ii) Dibuje los productos en los correspondientes recuadros que se obtienen en las reacciones que se indican a continuación.



Puntaje total sugerido: 9 Puntos; 3 puntos por cada producto correcto.

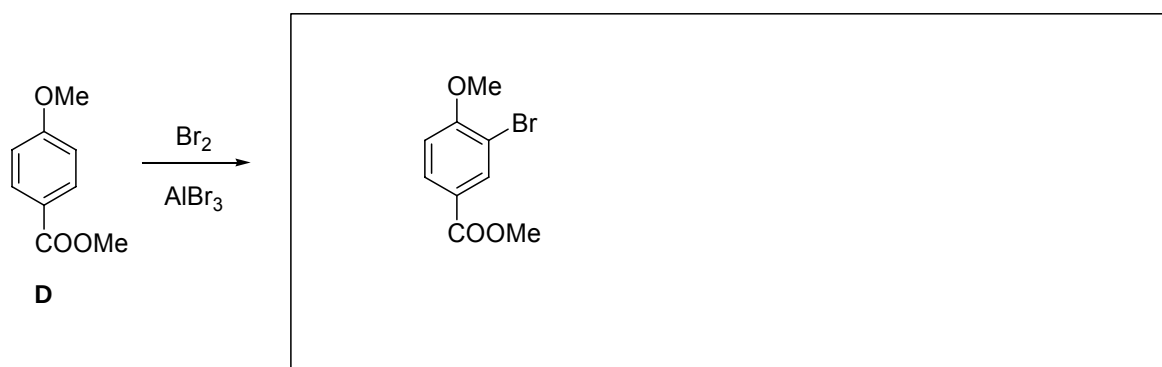
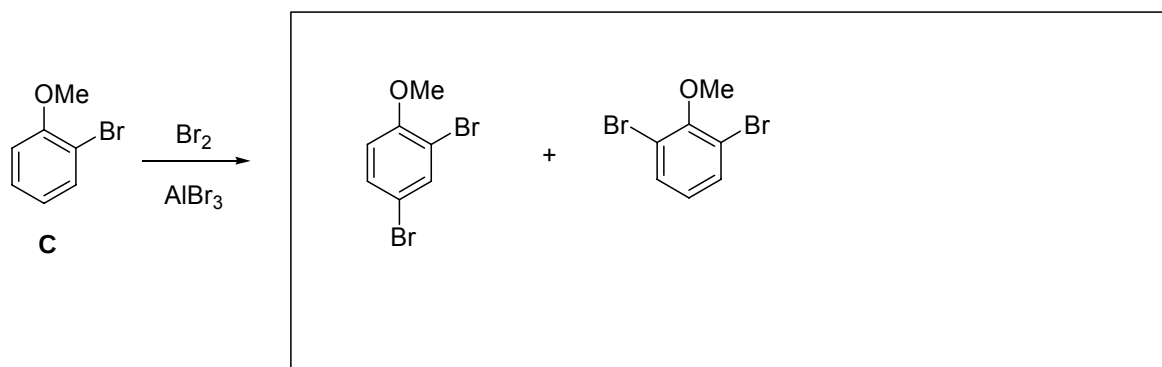
Problema 2 (24 Puntos). (i) Muestra la secuencia para cada compuesto en los correspondientes recuadros.





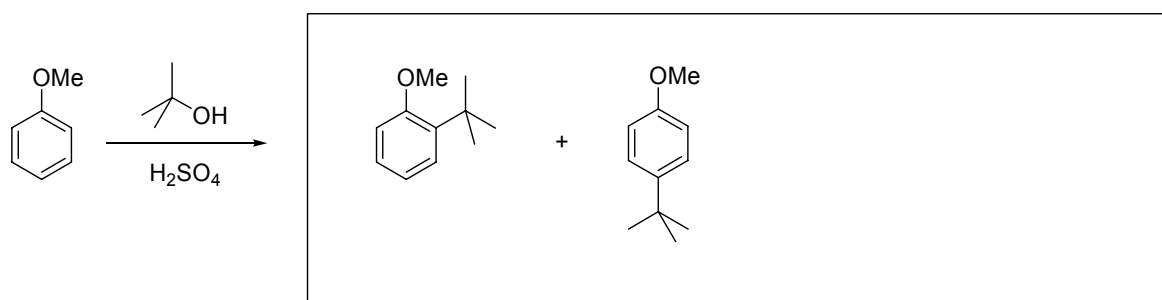
Puntaje total sugerido: 14 Puntos; por cada reactivo correcto, 2 puntos; por cada intermediario correcto, 3 puntos.

(ii) Dibuja los regioisómeros en los correspondientes recuadros.



Puntaje total sugerido: 6 Puntos; 2 puntos por cada producto correcto.

(iii) Dibuja los productos que se obtienen en el correspondiente recuadro.



Puntaje total sugerido: 4 Puntos; 2 puntos por cada producto correcto.

Problema 3 (41 Puntos).

(a)

(i) Puntaje parcial sugerido 4 puntos: 1 punto por cada concentración molar correcta y 2 puntos por el pH correcto.

Primero será necesario conocer la concentración molar de “Tris” y de “Tris-H⁺” en solución. Dado que se prepara 1 L de solución por disolución de los respectivos sólidos, directamente:

$$[Tris] = \frac{m_{Tris}}{M_{rTris}} \times \frac{1}{1L} = \frac{12,43g}{121,135 g mol^{-1}} \times \frac{1}{1L} = 0,1026 M$$

$$[Tris-H^+] = \frac{m_{Tris-HCl}}{M_{rTris-HCl}} \times \frac{1}{1L} = \frac{4,67g}{157,596 g mol^{-1}} \times \frac{1}{1L} = 0,0296 M$$

Luego, utilizando la ecuación de Henderson se obtiene el valor de pH:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[Tris]}{[Tris-H^+]}\right) = 8,06 + \log\left(\frac{0,1026}{0,0296}\right) = 8,60$$

De esta manera se obtiene que **pH = 8,60**.

(ii) Puntaje parcial sugerido 10 puntos: 5 puntos por cada volumen correcto.

Como se desean preparar 50,0 mL de una solución reguladora de pH = 7,80 a partir de soluciones de “Tris” y de “Tris-HCl”, entonces: 50,0 mL = V_{Tris} + V_{Tris-HCl}. Luego, las concentraciones en solución serán:

$$[Tris] = \frac{0,08 M \times V_{Tris}}{50,0 mL} \quad y \quad [Tris-H^+] = \frac{0,03 M \times V_{Tris-HCl}}{50,0 mL}$$

Dado que ambos volúmenes están relacionados (su suma debe ser 50,0 mL), por ejemplo se puede escribir al V_{Tris-HCl} en función de V_{Tris} y, entonces, la concentración de Tris-H⁺ queda:

$$[Tris-H^+] = \frac{0,03 M \times (50,0 mL - V_{Tris})}{50,0 mL}$$

Como se está preparando una solución reguladora, entonces es posible utilizar la ecuación de Henderson:

$$pH = 7,80 = pK_a + \log\left(\frac{[Tris]}{[Tris-H^+]}\right) = 8,06 + \log\left(\frac{\frac{0,08 M \times V_{Tris}}{50,0 mL}}{\frac{0,03 M \times (50,0 mL - V_{Tris})}{50,0 mL}}\right)$$

Como se puede ver en la expresión anterior, la única incógnita es V_{Tris} . Despejando, se obtiene que $V_{\text{Tris}} = 8,54 \text{ mL}$. Luego, $V_{\text{Tris-HCl}} = 41,46 \text{ mL}$.

(iii) Puntaje parcial sugerido 8 puntos.

Si a 1,0 L de la solución del ítem (i) se le agregan 12,0 mL de solución de HCl 1,0 M, las nuevas concentraciones de “Tris” y de “Tris- H^+ ” serán:

$$[\text{Tris}] = \frac{0,1026 \text{ M} \times 1000 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} - \frac{1,0 \text{ M} \times 12 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} = 0,0895 \text{ M}$$

$$[\text{Tris-H}^+] = \frac{0,0296 \text{ M} \times 1000 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} + \frac{1,0 \text{ M} \times 12 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} = 0,0411 \text{ M}$$

Como se sigue teniendo una solución reguladora, entonces el pH puede obtenerse a partir de la ecuación de Henderson:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{Tris}]}{[\text{Tris-H}^+]}\right) = 8,06 + \log\left(\frac{0,0895}{0,0411}\right) = 8,40$$

Se obtiene entonces que **pH = 8,40**.

(iv) Puntaje parcial sugerido 4 puntos: 2 puntos por cada respuesta correcta.

1- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris” y HCl.	X
2- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris” y NaOH.	
3- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris-HCl” y HCl.	
4- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris-HCl” y NaOH.	X

(b)

(i) Puntaje parcial sugerido 3 puntos

Para que comience a precipitar Hg_2I_2 , hay que determinar la concentración de I^- que cumple que la concentración de Hg_2^{2+} en solución sea 0,010 M, utilizando la expresión del K_{ps} correspondiente:

$$K_{\text{psHg}_2\text{I}_2} = 4,6 \times 10^{-29} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = 0,01 \times [\text{I}^-]^2$$

Despejando, se obtiene que: **$[\text{I}^-] = 6,78 \times 10^{-14} \text{ M}$** .

(ii) Puntaje parcial sugerido 4 puntos

Cuando comienza a precipitar PbI_2 , se cumple que $[\text{Pb}^{2+}]$ es 0,010 M. De la expresión de K_{ps} del PbI_2 se puede obtener la concentración de I^- en solución:

$$K_{psPbI_2} = 7,9 \times 10^{-9} = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2 = 0,01 \times [I^-]^2$$

Despejando se obtiene que $[I^-] = 8,89 \times 10^{-4} \text{ M}$. Con esta concentración de I^- se puede obtener cual es la concentración de Hg_2^{2+} en solución, a partir de la expresión de su K_{ps} :

$$K_{psHg_2I_2} = 4,6 \times 10^{-29} = [Hg_2^{2+}] \times [I^-]^2 = [Hg_2^{2+}] \times [8,89 \times 10^{-4}]^2$$

Despejando se obtiene que $[Hg_2^{2+}] = 5,82 \times 10^{-23} \text{ M}$.

(iii) Puntaje parcial sugerido 8 puntos: 3 puntos por cada concentración y 2 puntos si indica que SI es posible separar ambos cationes.

Dado que se conoce la concentración final de I^- en solución, es posible ver si precipitan ambos ioduros y, además, qué concentración quedará de cada catión en solución.

Comenzando con el Pb^{2+} :

$$K_{psPbI_2} = 7,9 \times 10^{-9} = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2 = [Pb^{2+}] \times [1 \times 10^{-4}]^2$$

Despejando, se obtiene que $[Pb^{2+}] = 0,79 \text{ M}$, valor que indica que NO precipita PbI_2 (ya que se trata de una concentración mayor a la que tiene la solución inicialmente) y entonces la concentración de Pb^{2+} en solución será la que había inicialmente: $[Pb^{2+}] = 0,010 \text{ M}$.

Siguiendo con el Hg_2^{2+} :

$$K_{psHg_2I_2} = 4,6 \times 10^{-29} = [Hg_2^{2+}] \times [I^-]^2 = [Hg_2^{2+}] \times [1 \times 10^{-4}]^2$$

Despejando, se obtiene que: $[Hg_2^{2+}] = 4,6 \times 10^{-21} \text{ M}$.

Luego, como el $Pb(II)$ no precipita y, por otro lado, la concentración de Hg_2^{2+} en solución es mucho menor que $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, se puede decir entonces que **SI es posible la separación de ambos cationes**.