



NIVEL 3

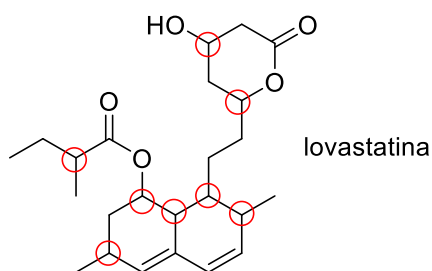
Notas de corrección:

Los puntos de las estructuras se asignan a cada estructura. Si el/la estudiante proporciona una estructura coherente con la estructura propuesta en el punto anterior, dicha estructura se considerará correcta. De lo contrario se estaría penalizando dos veces por el mismo error.

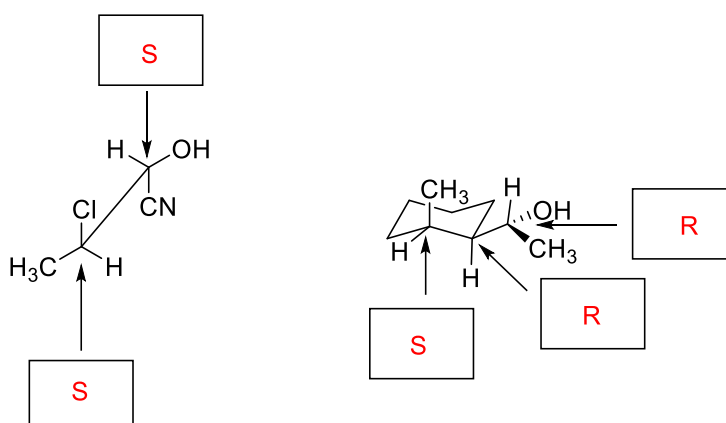
En ningún caso el puntaje asignado a un ítem podrá ser inferior a 0 puntos.

Ejercicio 1 (21 Puntos)

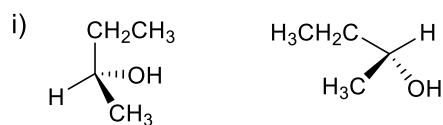
- a) La lovastatina es una droga comercial utilizada para reducir la concentración de colesterol en sangre. Marca todos los carbonos asimétricos presentes en la molécula dibujando un círculo alrededor de cada uno: 0.5 pts por cada asignación correcta (total = 4 puntos). Se restan 0.5 pts por cada asignación incorrecta hasta llegar a 0 pts.



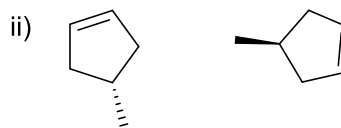
- b) Para las estructuras que figuran a continuación, determina la configuración absoluta de los carbonos señalados por las flechas: 1 pt por cada asignación correcta (total = 5 puntos).



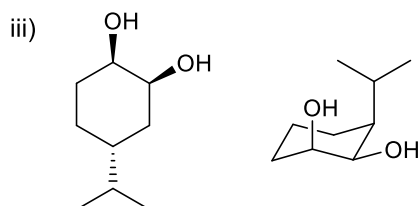
- c) Para cada uno de los siguientes pares de estructuras, indica qué relación de isomería existe entre ambas moléculas: 3 pts por cada respuesta correcta (total = 12 puntos).



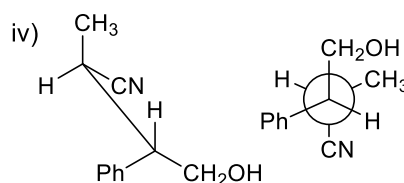
ENANTIÓMEROS



IDÉNTICAS



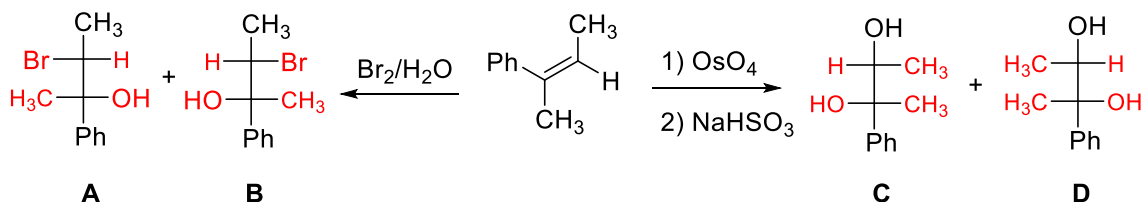
DIASTEREÓMEROS



DIASTEREÓMEROS

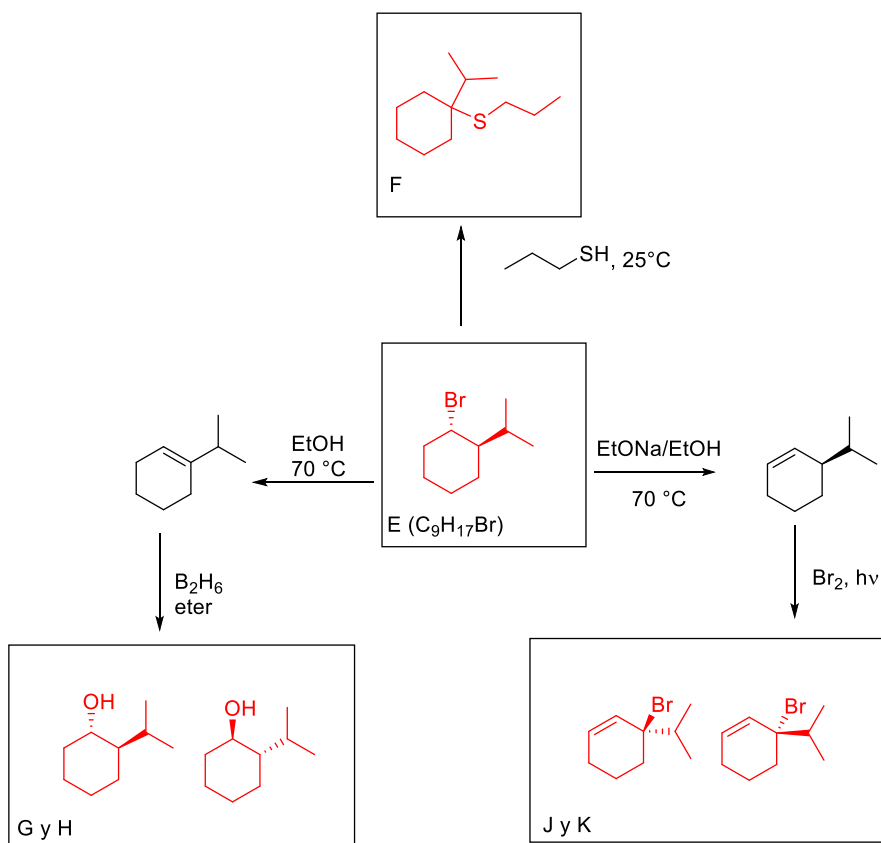
Ejercicio 2 (16 Puntos)

Completa las proyecciones de Fischer **A**, **B**, **C** y **D** teniendo en cuenta los requerimientos estereoquímicos de las reacciones involucradas: 4 pts por cada respuesta correcta (total = 16 puntos). No se otorgan puntos por respuestas incompletas o parcialmente correctas.

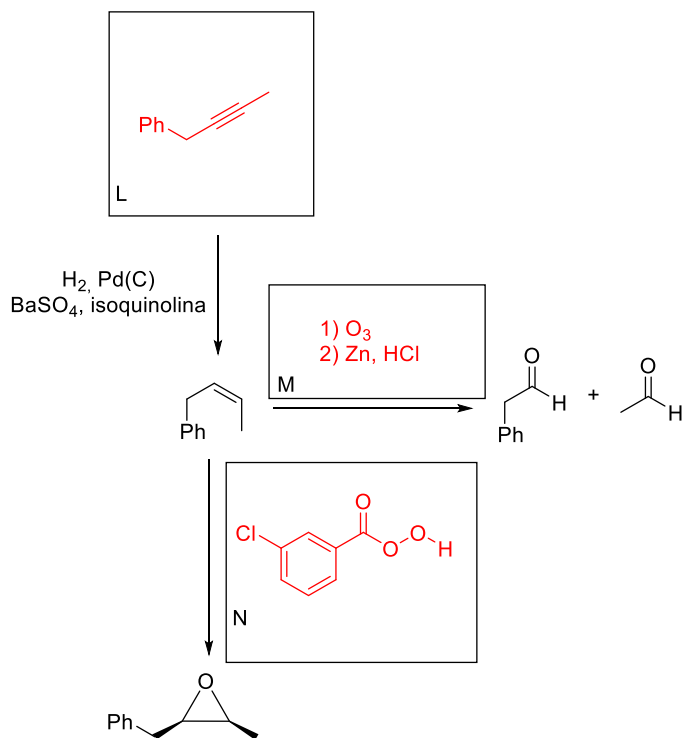


Ejercicio 3 (29 Puntos)

a) Completá el siguiente esquema de reacciones indicando claramente la estereoquímica de los centros asimétricos para los compuestos **E**, **F**, **G**, **H**, **J** y **K** (en el dibujo, no es necesario determinar R/S). 4 pts por E, 4 pts por F, 6 pts por G y H (3 por estructura correcta pero con estereoquímica incorrecta o no especificada), 6 pts por J y K (3 por estructura correcta pero con estereoquímica incorrecta o no especificada) (total = 20 puntos).



b) Completá la siguiente secuencia de reacciones proporcionando estructuras para el compuesto de partida (**L**) y para los reactivos **M** y **N**: 3 pts por cada respuesta correcta (total = 9 puntos).





Ejercicio 4. (34 puntos)

El **ácido fórmico**, también conocido como **ácido metanoico**, toma su nombre de la palabra latina *formica*, que significa “hormiga”. Esto se debe a que el mismo es un agente irritante secretado por algunas especies de hormigas a modo de defensa. Es un ácido monoprótico débil ($pK_a = 3,75$ a 25°C) que se presenta como un líquido de olor penetrante. Su densidad a temperatura ambiente es de $1,22\text{ g mL}^{-1}$. Para resolver este ejercicio puedes escribir al ácido fórmico como “HFor”. 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: **4 puntos totales, 2 por cada respuesta correcta. Restar 1 punto si se marca alguna respuesta incorrecta (el puntaje mínimo de este ítem es de 0 puntos).**

i- Una solución de HFor $0,05\text{ M}$ tendrá exactamente el mismo pH que una solución de HNO_3 de idéntica concentración.

ii- El grado de disociación del HFor será mayor cuanto mayor sea $[\text{HFor}]_{\text{total}}$ en la solución.

iii- En una solución en la que $[\text{HFor}]_{\text{total}} = [\text{HNO}_3]_{\text{total}} = 0,05\text{ M}$, la concentración de $[\text{For}^-]$ en el equilibrio es despreciable.

iv- El grado de disociación del HFor en una solución $0,05\text{ M}$ será mayor al del ácido acético (HAc , $pK_a = 4,75$) en una solución de la misma concentración.

X
X

b) Determina la concentración molar de todas las especies (H^+ , OH^- , HFor, For^-) en el equilibrio en una solución acuosa $0,25\%$ v/v de ácido fórmico. **9 puntos totales.**

Primero calculamos la concentración molar analítica del ácido fórmico. El ácido fórmico es el ácido metanoico, con lo cual su fórmula será HCOOH y su masa molar será de 46 g mol^{-1} .

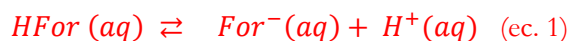
(1 punto parcial por escribir correctamente la fórmula del ácido fórmico y calcular bien su masa molar)

Usamos este dato y la densidad del soluto para obtener la molaridad a partir del % v/v:

$$[\text{HFor}]_{\text{total}} = [\text{HFor}] + [\text{For}^-] = \frac{0,25\text{ mL HFor}}{100\text{ mL sc}} \times \frac{1,22\text{ g}}{\text{mL HFor}} \times \frac{1}{M_r \text{ HFor}} \times \frac{1000\text{ mL sc}}{L \text{ sc}} \\ = 6,63 \times 10^{-2}\text{ M}$$

(1 punto parcial por calcular correctamente la concentración molar de la solución)

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: $[\text{HFor}]_{\text{total}} = [\text{HFor}] + [\text{For}^{-}] = 6,63 \times 10^{-2} \text{ M}$

BQ:

$$[\text{H}^{+}] = [\text{For}^{-}] + [\text{OH}^{-}]$$

Luego, $[\text{OH}^{-}]$ es despreciable frente a $[\text{For}^{-}]$ ya que se espera pH ácido, dada la presencia de HFor que es un ácido con una $\text{pK}_a = 3,75$ y se encuentra lo suficientemente concentrado. Entonces, el BQ se simplifica a: $[\text{H}^{+}] = [\text{For}^{-}]$.

Entonces, reemplazando esto último en BM se obtiene que $[\text{HFor}] = 6,63 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{H}^{+}]$.

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

Planteamos ahora la expresión de la K_a del HFor:

$$K_{a \text{ HFor}} = \frac{[\text{H}^{+}] [\text{For}^{-}]}{[\text{HFor}]} = 1,78 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^{+}]^2}{6,63 \times 10^{-2} - [\text{H}^{+}]}$$

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

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

Al resolver la cuadrática, se obtiene que $[\text{H}^{+}] = 3,35 \times 10^{-3} \text{ M}$ *(1 punto)*

Luego, como $[\text{H}^{+}] = [\text{For}^{-}]$, entonces $[\text{For}^{-}] = 3,35 \times 10^{-3} \text{ M}$ *(1 punto)*

Siguiendo, como $[\text{HFor}] = 6,63 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{H}^{+}] = 6,63 \times 10^{-2} \text{ M} - 3,35 \times 10^{-3} \text{ M}$
 $[\text{HFor}] = 6,30 \times 10^{-2} \text{ M}$ *(1 punto)*

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

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

$$[\text{OH}^{-}] = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,35 \times 10^{-3}}$$

Por lo tanto, $[\text{OH}^{-}] = 2,99 \times 10^{-12} \text{ M}$ *(1 punto)*

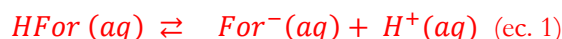
c) Se desean preparar 150,0 mL de solución de ácido fórmico de $\text{pH} = 5$ a partir de una solución $5,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ en este soluto. Calcula el volumen necesario de la misma (en μL). **8 puntos totales.**

Queremos calcular la concentración analítica, $[\text{HFor}]_{\text{total}}$, en la solución diluida para poder averiguar cuánto se tuvo que utilizar de la solución concentrada. Como la solución diluida es de $\text{pH} = 5$, entonces $[\text{H}^{+}] = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{OH}^{-}] = 1,00 \times 10^{-9} \text{ M}$

(1 punto parcial)



La solución es ácida debido a la reacción:



Planteando balances de masa (BM) y de carga (BQ) de la solución:

BM: $[HFor]_{total} = [HFor] + [For^-]$

BQ: $[H^+] = [For^-] + [OH^-]$

Como sabemos el pH, podemos asegurar que $[OH^-]$ será despreciable y

$$[H^+] = [For^-] = 1,00 \times 10^{-5} M$$

Planteando K_a :

$$K_{a\ HFor} = \frac{[H^+][For^-]}{[HFor]} = \frac{[H^+]^2}{[HFor]} = \frac{(1,00 \times 10^{-5})^2}{[HFor]} = 1,78 \times 10^{-4}$$

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

Despejamos $[HFor] = 5,62 \times 10^{-7} M$

(1 punto parcial)

Entonces $[HFor]_{total} = 5,62 \times 10^{-7} M + 1,00 \times 10^{-5} M = 1,05 \times 10^{-5} M$

(1 punto parcial)

En 150,0 mL de solución diluida, entonces, habrá:

$$n_{HFor\ totales} = 1,05 \times 10^{-5} \frac{mol}{Lsc} \times \frac{150,0\ mL\ sc}{1000\ mL\ sc} = 1,58 \times 10^{-6} mol$$

(1 punto parcial)

Como la solución concentrada era $5,00 \times 10^{-2} M$ en ácido fórmico entonces $1,58 \times 10^{-6}$ moles de soluto se encontrarán contenidos en $0,0316\ mL = 31,6\ \mu L$ de la misma.

(1 punto parcial)

Se puede también utilizar la fórmula:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

Entonces :

$$V_i = C_f \times V_f / C_i = 1,05 \times 10^{-5} M \times 150,0\ mL / 5,00 \times 10^{-2} M = 3,15 \times 10^{-2} mL = 31,5\ \mu L$$

d) Para determinar la producción de ácido fórmico de una especie particular de hormigas se procedió según el siguiente protocolo. En primer lugar, se tomó una muestra de 10 hormigas, cuyo peso total resultó ser de 35 mg. La muestra se homogeneizó y se transfirió cuantitativamente a un

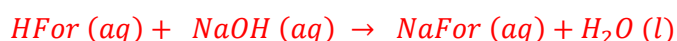


Erlenmeyer con 50,0 mL de agua destilada y unas gotas de fenolftaleína. Se tituló dicha solución con NaOH 0,005 M ($f = 0,9875$) hasta viraje del indicador, que se observó luego de agregar 9,65 mL de titulante. **5 puntos totales**

(i) Escribe la reacción que tiene lugar cuando se le agrega NaOH a una solución de ácido fórmico.

1 punto parcial.

Se trata de una reacción de neutralización:



(ii) Suponiendo que todo el ácido presente en las hormigas es ácido fórmico, calcula el % m/m de este ácido en la muestra de hormigas analizada.

Los moles gastados de titulante serán iguales a los moles de ácido presentes en la mezcla. Entonces:

$$n_{NaOH} = \frac{V_{NaOH} \times [NaOH] \times f_{NaOH}}{1000 \text{ mL L}^{-1}} = \frac{9,65 \text{ mL} \times 0,005 \text{ M} \times 0,9875}{1000 \text{ mL L}^{-1}} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

(1 punto parcial)

$$n_{NaOH} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ mol} = n_{HFor}$$

$$m_{HFor} = n_{HFor} \times Mr_{HFor} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{46 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 2,19 \text{ mg HFor}$$

(1 punto parcial)

Esta masa corresponde al ácido fórmico en la totalidad de las hormigas analizadas. Teniendo en cuenta la masa total de las hormigas:

$$\% m/m_{HFor} = \frac{m_{HFor}}{m_{Total}} \times 100\% = \frac{2,19 \text{ mg}}{35 \text{ mg}} \times 100\% = 6,26 \% m/m$$

(2 puntos parciales)

e) Calcula el pH del punto final de la titulación realizada en el ítem (d), considerando que los volúmenes son aditivos y que el volumen de la solución titulada no varía por el agregado de la muestra de hormigas. **5 puntos totales**



En el punto final de la titulación, todo el ácido ha sido neutralizado por la base. Por lo tanto, como suponemos que todo el ácido en las hormigas es ácido fórmico, tendremos como resultado una solución de NaFor, que hidroliza en solución según:



Como $\text{pK}_a \text{HFor} = 3,75$, entonces $\text{pK}_b \text{For}^{-} = 14 - 3,75 = 10,25$

Como $n_{\text{NaFor}} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ mol}$ y

$V_{\text{TOT}} = 50,0 \text{ mL} + 9,65 \text{ mL} = 59,65 \text{ mL}$, entonces $[\text{NaFor}] = 7,98 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Como el For^{-} 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 For^{-} , obteniéndose que: $[\text{HFor}] = [\text{OH}^{-}]$ y que $[\text{For}^{-}] = 7,98 \times 10^{-4} \text{ M} - [\text{HFor}] = 7,98 \times 10^{-4} \text{ M} - [\text{OH}^{-}]$. Reemplazando en la expresión de la K_b del For^{-} :

$$\begin{aligned} K_{b \text{ For}^{-}} &= \frac{K_w}{K_{a \text{ HFor}}} = \frac{[\text{OH}^{-}] [\text{HFor}]}{[\text{For}^{-}]} = 5,62 \times 10^{-11} = \frac{[\text{OH}^{-}]^2}{[\text{HFor}]_{\text{total}} - [\text{OH}^{-}]} \\ &= \frac{[\text{OH}^{-}]^2}{7,98 \times 10^{-4} - [\text{OH}^{-}]} \end{aligned}$$

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

Se trata de una cuadrática en $[\text{OH}^{-}]$. Al resolverla, se obtiene que $[\text{OH}^{-}] = 2,12 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Por lo tanto, **pH = 7,33**. *(2 puntos adicionales por el pH correcto)*

f) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes: **3 puntos totales. 1 por cada respuesta correcta. Restar 1 punto por cada respuesta incorrecta (el puntaje mínimo de este ítem es de 0 puntos).**

i- El pH de una solución de NaFor 0,05 M será menor que el de una solución de NaAc de la misma concentración ($\text{pK}_a \text{HAc} = 4,75$).

V

ii- En una solución donde se cumple que $[\text{NaOH}]_{\text{total}} = [\text{NaFor}]_{\text{total}} = 0,025 \text{ M}$, la concentración de For^{-} en el equilibrio será prácticamente 0,025 M.

V

iii- Si se agregan 0,05 moles de NaFor a un litro de solución de NaOH 0,05 M, el pH de la misma prácticamente no se modifica.

V



Ministerio de Educación
Argentina

