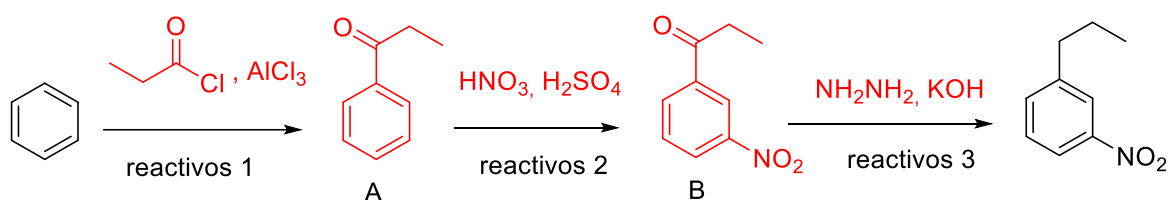




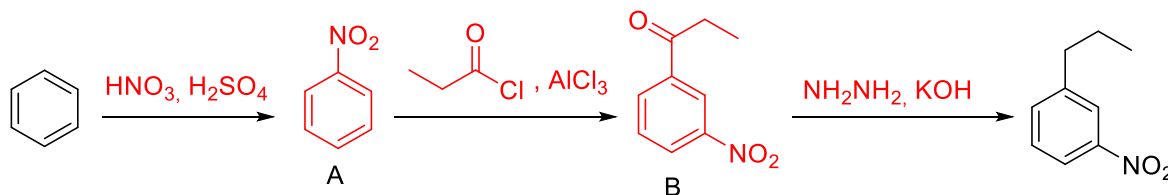
NIVEL 3

EJERCICIO 1. (31 puntos)

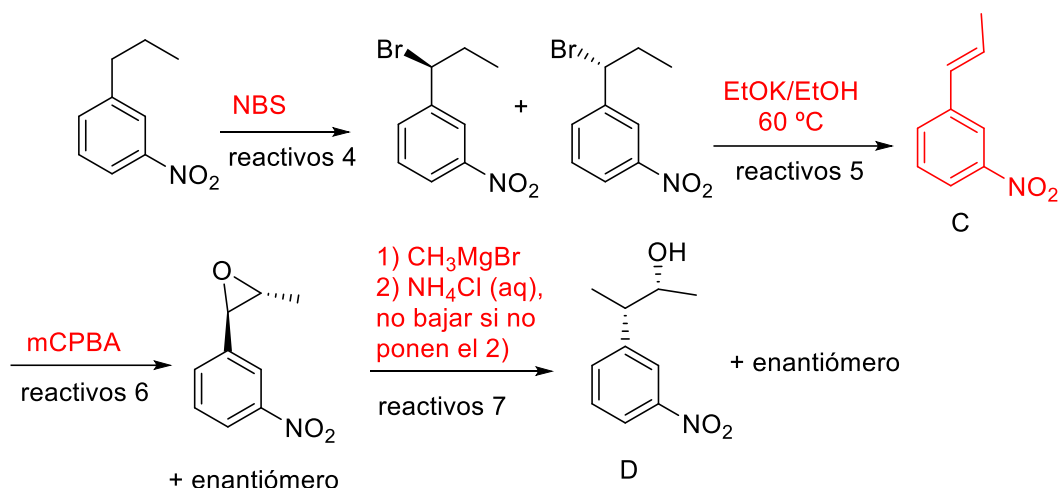
Uno de los desafíos de la síntesis de derivados del benceno es el diseño de una secuencia sintética que introduzca los sustituyentes en el orden apropiado para la obtención de la molécula objeto de síntesis. **(a)** Completa la secuencia de reacciones adecuada para la obtención del m-nitropropilbenceno indicando las estructuras de los compuestos **A** y **B** e indicando los reactivos **1**, **2** y **3** necesarios para llevarlas a cabo. 2.5 pt por cada estructura o reactivo correcto. Total: 12.5 pts.



10 pts si utilizan la secuencia:

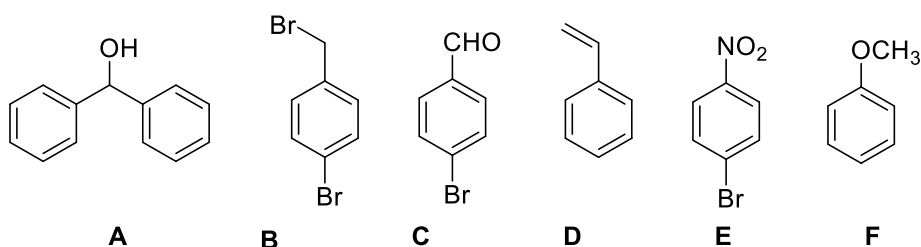


Una vez sustituido el anillo del benceno, las cadenas laterales pueden ser modificadas para introducir una variedad de grupos funcionales. **(b)** Proporciona una estructura para el compuesto **C** y los reactivos **4**, **5**, **6** y **7** necesarios para obtener el alcohol secundario **D** junto con su enantiómero, teniendo en cuenta la estereoquímica de todos los productos intermediarios. 2.5 pt por cada estructura o reactivo correcto. Total: 12.5 pts



(c) Completa la siguiente tabla marcando con una X cuál de los compuestos que figuran a continuación (A-F) es el **más reactivo** para la reacción que se indica. Marca solo una opción por tipo de reacción. **1 pt cada respuesta correcta. Se resta 1 pt por cada incorrecta hasta llegar a restar 6 pt. El puntaje no puede ser negativo. Total: 6 puntos**

	A	B	C	D	E	F
1. Sustitución nucleofílica bimolecular		X				
2. Sustitución electrofílica aromática						X
3. Adición electrofílica				X		
4. Sustitución nucleofílica aromática					X	
5. Sustitución nucleofílica unimolecular	X					
6. Adición nucleofílica			X			

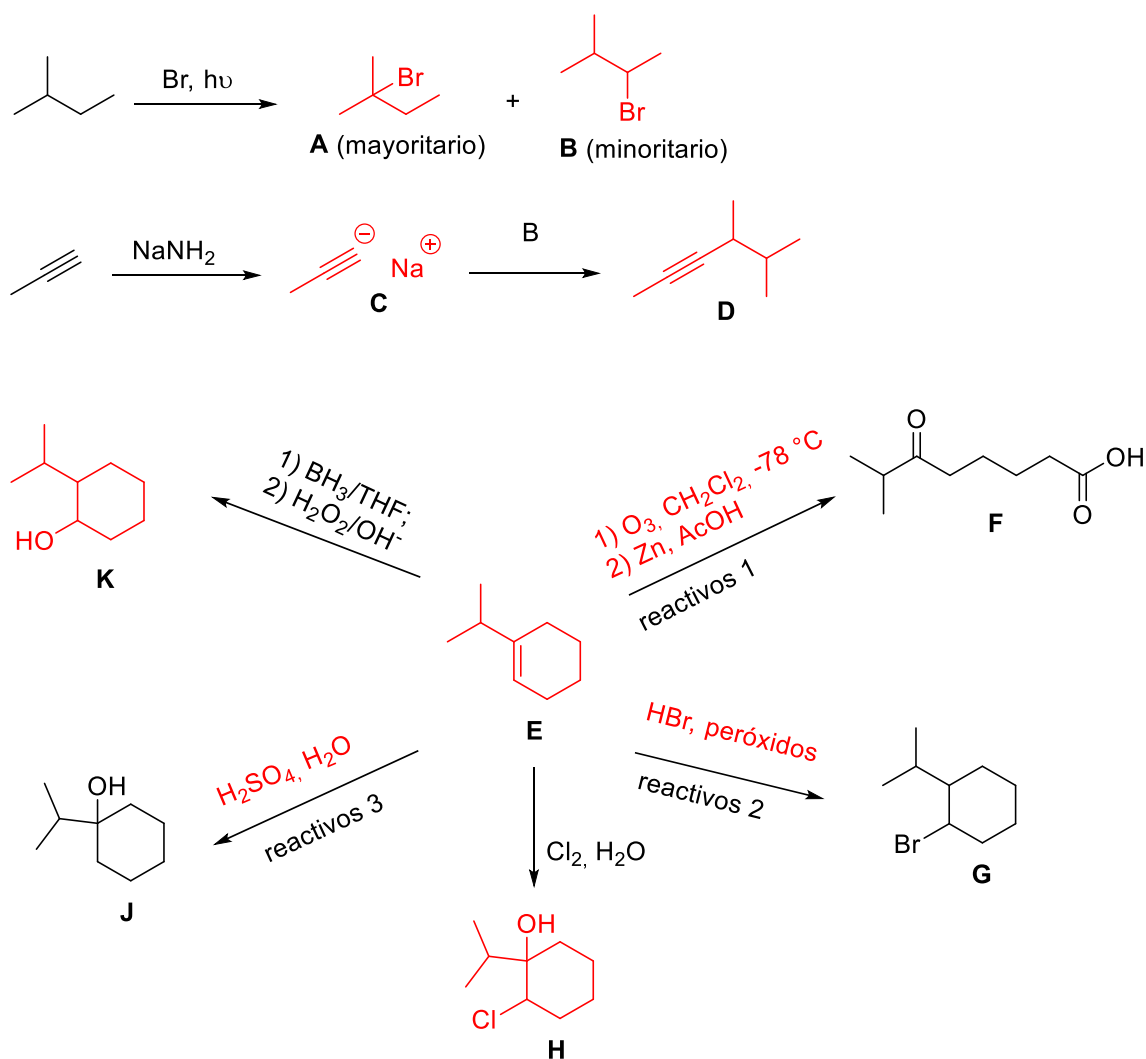


EJERCICIO 2. (35 puntos)

Los compuestos insaturados son excelentes precursores para la introducción de numerosos grupos funcionales cuya reactividad es explorada para la síntesis de compuestos más complejos.



(a) Completa los siguientes esquemas de reacciones proporcionando estructuras para los compuestos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **H** y **K** y las condiciones para los reactivos **1**, **2** y **3**. No es necesario indicar la estereoquímica de los productos. Nota: el compuesto **B** que se utiliza en el segundo paso de reacción es el mismo que se obtiene como compuesto minoritario en la primera reacción. **2.5 pt por cada estructura o reactivo correcto. Total: 25 pts**



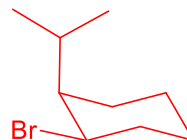
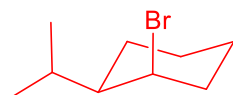
(b) El compuesto **G** puede existir como 4 estereoisómeros diferentes. Proporciona estructuras para los distintos isómeros. **1 pt por cada estructura correcta. No se restan puntos por estructuras incorrectas. Total: 4 pts.**





(c) Completa las siguientes sillas formulando las dos conformaciones sillas posibles de uno de los isómeros *cis* del compuesto **G**. **2 pt por cada silla bien dibujada. 2 pt por elegir bien la más estable.**

Total: 6 pts



Más estable

EJERCICIO 4. (34 puntos)

PARTE A

El ácido pentanoico (HVal) es un ácido orgánico débil de olor desagradable, que se encuentra, entre otros lados, en la planta *Valeriana officinalis*. Es por esto que también se lo conoce como “ácido valérico”, y sus sales conjugadas se denominan valeratos. Los valeratos son utilizados en perfumes y cosméticos y como aditivos en la industria alimenticia, ya que por el contrario, tienen olores frutales agradables.

Datos para la Parte A: HVal ($\delta = 0,930 \text{ g mL}^{-1}$, M_r 102 g/mol, pK_a (25°C) = 4,82), NaVal (M_r 124 g/mol). $K_w = 1 \times 10^{-14}$ (25°C)

a) Calcula el pH de una solución de valerato de sodio (NaVal) 0,450 M. **4 puntos totales**

El valerato de sodio hidroliza en agua según:



(0.5 punto parcial por plantear bien la reacción)

Como pK_a HVal = 4,82, entonces pK_b Val⁻ = 14 - 4,82 = 9,18

Planteo BM y BQ:

$$[\text{NaVal}]_0 = 0,450 \text{ M} = [\text{HVal}] + [\text{Val}^-] = [\text{Na}^+] \quad \text{(0.5 punto parcial)}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Val}^-] \quad \text{(0.5 punto parcial)}$$

Como el Val⁻ es una base, se espera que el pH de la solución sea mayor que 7. Entonces puede despreciarse [H⁺].



$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Val}^-] = 0,450 \text{ M}$$

(0.5 punto parcial)

Entonces,

(0.5 punto parcial)

$$[\text{Val}^-] = 0,450 \text{ M} - [\text{OH}^-]$$

Reemplazando en la expresión de la K_b del Val^- :

$$K_{b \text{ Val}^-} = \frac{K_w}{K_{a \text{ HFor}}} = \frac{[\text{OH}^-] [\text{HVal}]}{[\text{Val}^-]} = 6,61 \times 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,450 - [\text{OH}^-]}$$

(0.5 punto parcial por plantear bien K_b)

Se trata de una cuadrática en $[\text{OH}^-]$. Al resolverla, se obtiene que $[\text{OH}^-] = 1,72 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Por lo tanto, **pH = 9,23**.

(0.5 punto parcial por obtener bien $[\text{OH}^-]$ y 0.5 punto por obtener bien el pH)

b) A 200 mL de esa solución se le agregan 7,00 mL de ácido valérico. Calcula el pH de la solución resultante. Considera volúmenes aditivos. **4 puntos totales**

Primero calculo la concentración final del ácido valérico:

$$7,00 \text{ mL} \times \frac{0,930 \text{ g}}{\text{mL}} \times \frac{\text{mol}}{102 \text{ g}} = 6,38 \times 10^{-2} \text{ mol HVal}$$

Se encuentran en 200 mL + 7,00 mL = 207 mL solución.

$$6,38 \times 10^{-2} \text{ mol HVal} \times \frac{1000}{207 \text{ mL}} = 0,308 \text{ M}$$

(1 punto parcial)

La concentración del valerato, corregida por dilución queda:

$$[\text{NaVal}] = 0,450 \text{ M} \times \frac{200 \text{ mL}}{207 \text{ mL}} = 0,435 \text{ M}$$

(1 punto parcial)

Dado que $[\text{NaVal}]_0 / [\text{HVal}]_0 = 0,435 \text{ M} / 0,308 \text{ M} = 1,412$, y que esta relación de concentraciones entre la base y su ácido conjugado está entre 0,1 y 10, se puede deducir que se tiene una solución reguladora



basada en HVal y NaVal. Por lo tanto, para conocer el pH es posible utilizar la ecuación de Henderson, ya que se puede asumir que $[base]_{buffer} = [NaVal]_0$ y que $[ácido]_{buffer} = [HVal]_0$ ya que, además, estamos en una zona de pH intermedio donde se cumple que tanto $[H^+]$ como $[OH^-]$ son despreciables frente a la concentración del buffer Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[Val^-]}{[HVal]} \right) = 4,82 + \log \left(\frac{0,435 M}{0,308 M} \right) = 4,97$$

2 puntos parciales, 1 por plantear Henderson-Hasselbalch y 1 por obtener bien el pH.

c) Marca con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes: **3 puntos totales, 1 por cada respuesta correcta. Restar 1 punto si se marca alguna respuesta incorrecta (el puntaje mínimo de este ítem es de 0 puntos).**

i- La solución del ítem b) es una solución reguladora.

X

ii- Es posible preparar una solución que regule el pH alrededor de 8, basada únicamente en HVal y NaVal.

iii- Si se le agregan 5 mL de HCl concentrado (aproximadamente 12 M) a 200 mL de solución del ítem a), se obtiene una solución reguladora.

X

iv- Si se le agregan 5 mL de NaOH 12 M a 200 mL de solución del ítem a), se obtiene una solución reguladora.

v- Si se tiene una solución de HVal/NaVal cuyo pH es igual al pK_a del HVal, la concentración de ambas especies es la misma.

X

d) En el laboratorio, te encargan preparar una solución reguladora de $pH = 4,2$. Calcula cuántos gramos de NaVal y cuántos mL de HVal necesitarías para preparar 100,0 mL de este buffer, teniendo en cuenta que la concentración total requerida para el buffer ($[buffer]_{TOTAL} = [Val^-] + [HVal]$) es 0,250 M. **4 puntos totales.**

Como la solución a preparar es un buffer, es posible utilizar la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular la relación de concentraciones analíticas $[Val^-]/[HVal]$:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[Val^-]}{[HVal]} \right) = 4,82 + \log \left(\frac{[NaVal]}{[HVal]} \right) = 4,2$$

Despejando, se obtiene que:



$$\frac{[NaVal]}{[HVal]} = 0,240$$

Entonces, $[NaVal] = 0,240 \times [HVal]$

(1 punto parcial: 0.5 por plantear Henderson-Hasselbalch y 0.5 por obtener bien la relación entre concentraciones)

Por otro lado, $[NaVal] + [HVal] = 0,250 \text{ M}$

Entonces,

$$0,240 \times [HVal] + [HVal] = 0,250 \text{ M}$$

Despejando, se obtiene que: $[HVal] = 0,202 \text{ M}$. Por lo tanto, $[NaVal] = 0,048 \text{ M}$.

(1 punto parcial)

El volumen final de la solución es de 100,0 mL. Como la molaridad indica mol/1000 mL, el número de moles a agregar será una décima parte de la molaridad. Con ello y los datos de densidad del HVal y de masa molar del NaVal calculo los mL y g a agregar respectivamente:

$$n_{HVal} = 0,202 \frac{\text{mol}}{\text{Lsc}} \frac{1 \text{ L sc}}{1000 \text{ mL sc}} \times 100,0 \text{ mL sc} = 2,02 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{102 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mL}}{0,930 \text{ g}} = 2,22 \text{ mL}$$

(1 punto parcial)

$$n_{NaVal} = 0,048 \frac{\text{mol}}{\text{Lsc}} \frac{1 \text{ L sc}}{1000 \text{ mL sc}} \times 100,0 \text{ mL sc} = 4,80 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{124 \text{ g}}{\text{mol}} = 0,595 \text{ g}$$

Se agregan dichas cantidades y se lleva a volumen con agua destilada en un matraz de 100,0 mL.

e) Cuando te dispones a preparar la solución reguladora requerida según lo calculado en el ítem anterior, descubres que cuentas con HVal, pero que ya no te queda suficiente NaVal. Tu supervisor te recuerda que, de todas maneras, hay soluciones de HCl y NaOH 0,500 M disponibles, así que deberías poder preparar el buffer requerido sin problemas. **5 puntos totales.**

i) ¿Cuál de las dos soluciones (HCl o NaOH) te sirve para preparar la solución reguladora de pH 4,2, si sólo dispones de HVal? Justifica utilizando una reacción química balanceada.

Como tenemos HVal, es posible usar el **NaOH** para generar la base conjugada:





Si se agrega HCl sólo se estaría acidificando la solución y no es posible formar Val⁻, que es la base conjugada que necesitamos para poder preparar el buffer requerido.

(1 punto parcial. No asignar puntos si no se escribe una reacción química.)

ii) Calcula cuántos mL de HVal y de la solución elegida en e)i) necesitas ahora para preparar los 100,0 mL de buffer pH de 4,2 de concentración total 0,250 M. **4 puntos parciales.**

Nuevamente, $[NaVal] + [HVal] = 0,250 \text{ M}$, y se seguirá cumpliendo que $[NaVal] = 0,240 \times [HVal]$ para que se obtenga el pH adecuado, y en el equilibrio seguiremos teniendo:

$$[HVal]_{eq} = 0,202 \text{ M } (2,02 \times 10^{-2} \text{ mol en los } 100,0 \text{ mL})$$

$$\text{y } [NaVal]_{eq} = 0,048 \text{ M } (4,80 \times 10^{-3} \text{ mol en los } 100,0 \text{ mL})$$

(1 punto parcial)

Los moles totales de buffer provendrán en este caso solamente del ácido, de manera tal que se obtiene que el volumen a agregar del ácido será ahora:

$$n_{\text{buffer TOTALES}} = 0,250 \frac{\text{mol}}{\text{Lsc}} \times \frac{1 \text{ L sc}}{1000 \text{ mL sc}} \times 100,0 \text{ mL sc} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{102 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mL}}{0,930 \text{ g}} = 2,74 \text{ mL}$$

(1 punto parcial)

Debo neutralizar $4,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de HVal. Utilizando NaOH 0,5 M:

$$4,80 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mL}}{0,5 \text{ mol}} = 9,6 \text{ mL}$$

(1 punto parcial por plantear la neutralización, 1 punto parcial por el resultado correcto.)

Se agregan dichas cantidades y se lleva a volumen con agua destilada en un matraz de 100,0 mL para preparar el buffer.

f) Si se le agregan 1,50 mL de HCl 0,500 M a 50 mL de la solución reguladora preparada se observa que el pH *desciende* 0,08 unidades. Calcula el poder regulador de esta solución. **3 puntos totales.**

Recuerda que el poder regulador (β) de una solución *buffer* es una medida de que tan bien dicha solución resiste cambios de pH cuando se le agrega un ácido o una base fuerte. En determinadas condiciones se puede aproximar la expresión de β de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\partial C_b}{\partial pH} = -\frac{\partial C_a}{\partial pH} \cong \frac{\Delta C_b}{\Delta pH} \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta pH}$$



Donde C_a y C_b corresponden al número de moles de ácido o de base fuerte agregados por litro de solución necesarios para producir un cambio en una unidad en el pH. Entonces, β tiene unidades de mol/L, es decir, molar (M).

Dado que se está agregando un ácido fuerte (HCl) se puede escribir a β de la siguiente manera:

$$\beta = -\frac{\partial C_a}{\partial \text{pH}} \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta \text{pH}}$$

Primero determinamos la concentración molar de HCl agregada:

$$[\text{HCl}]_{\text{agregada}} = \frac{V_{\text{HCl}} \times [\text{HCl}]_0}{V_{\text{total}}} = \frac{1,5 \text{ mL} \times 0,500 \text{ M}}{51,5 \text{ mL}} = 1,46 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(1 punto parcial)

Por lo tanto, $\Delta C_a = 1,46 \times 10^{-2} \text{ M}$. Dado que se conoce que $\Delta \text{pH} = -0,08$ (negativo, puesto que $\text{pH}_f < \text{pH}_0$), podemos calcular β .

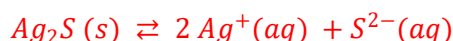
$$\beta \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta \text{pH}} = -\frac{1,46 \times 10^{-2} \text{ M}}{-0,08} = 0,182 \text{ M}$$

(2 puntos parciales, 1 por el planteo y 1 por el resultado. Restar 1 punto si no se considera el signo negativo)

PARTE B

Una gran cantidad de metales pueden encontrarse naturalmente en minerales formando sulfuros. Los metales de transición forman sulfuros de distintos colores y de solubilidad variable. Contesta las siguientes preguntas, considerando que los únicos equilibrios relevantes son los de solubilidad.
Datos Parte B: MnS (rosado, $\text{pK}_{\text{ps}} = 12,6$), CuS (negro, $\text{pK}_{\text{ps}} = 35$), Ag_2S (negro, $\text{pK}_{\text{ps}} = 49,1$)

g) Si tienes una solución de AgNO_3 $1 \times 10^{-10} \text{ M}$ a la cual le burbujearas H_2S (g), determina la máxima concentración de S^{2-} que podrá existir en solución para que no se observe precipitación de Ag_2S . **3 puntos totales.**



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$$

Para que precipite Ag_2S , $[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$ debe ser mayor a K_{ps} . Entonces, la máxima concentración de S^{2-} que puede estar en solución para que no precipite Ag_2S es aquella para la cual se cumple estrictamente la ecuación de K_{ps} con $[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$.



(1 punto parcial por plantear la expresión de K_{ps})

$$pK_{ps} = -\log(K_{ps})$$

$$K_{ps} = 10^{-pK_{ps}}$$

$$K_{ps} = 10^{-49,1} = 7,94 \times 10^{-50}$$

(1 punto parcial)

$$[S^{2-}]_{MAX} = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{7,94 \times 10^{-50}}{[1 \times 10^{-10}]^2} = 7,94 \times 10^{-30} \text{ M}$$

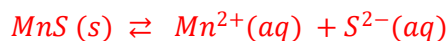
(1 punto parcial)

h) Se cuenta con 100,0 mL de una solución $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ de $MnSO_4$, a la cual se le agrega Na_2S sólido sin cambio de volumen. Calcula la fracción de Mn^{2+} que ha precipitado cuando la concentración de S^{2-} en solución es de $6,5 \times 10^{-6} \text{ M}$. La fracción precipitada, $f_{precipitada}$, podrás calcularla de la siguiente manera:

$$f_{precipitada} = \frac{\text{moles } Mn_{totales}^{2+} - \text{moles } Mn_{solución}^{2+}}{\text{moles } Mn_{totales}^{2+}}$$

4 puntos totales.

Como le agregamos sulfuro de sodio a una solución que contiene catión Mn^{2+} , el equilibrio que está en juego es el siguiente:



donde

$$K_{ps} = [Mn^{2+}][S^{2-}]$$

$$pK_{ps} = -\log(K_{ps})$$

$$K_{ps} = 10^{-pK_{ps}}$$

$$K_{ps} = 10^{-12,6} = 2,51 \times 10^{-13}$$

(0,5 punto parcial)

Calculo los moles totales de Mn^{2+} presentes en la solución:

$$n_{Mn \text{ totales}} = \frac{1,00 \times 10^{-6} \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times 100,0 \text{ mL} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

(0,5 punto parcial)



Mientras haya precipitado en equilibrio con los iones en solución, vale K_{ps} . Como sabemos que la concentración de sulfuro es $[S^{2-}] = 6,5 \times 10^{-6} \text{ M}$, puedo despejar la concentración de $[Mn^{2+}]$ en equilibrio:

$$K_{ps} = [Mn^{2+}][S^{2-}]$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[S^{2-}]} = \frac{2,51 \times 10^{-13}}{6,5 \times 10^{-6}} = 3,86 \times 10^{-8} \text{ M}$$

(0,5 punto parcial)

En 100,0 mL de solución, entonces:

$$n_{Mn \text{ en solución}} = \frac{3,86 \times 10^{-8} \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times 100,0 \text{ mL} = 3,86 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

(1 punto parcial)

Podemos entonces calcular la fracción de iones Mn^{2+} precipitada:

$$f_{Mn \text{ precipitado}} = \frac{n_{Mn \text{ totales}} - n_{Mn \text{ en solución}}}{n_{Mn \text{ totales}}} = \frac{1,00 \times 10^{-7} \text{ mol} - 3,86 \times 10^{-9} \text{ mol}}{1,00 \times 10^{-7} \text{ mol}} = 0,961$$

(1,5 puntos parciales, 0,5 por el planteo y 1 por el resultado correcto.)

i) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes: **4 puntos totales, 1 por cada respuesta correcta.**

i- La solubilidad molar del MnS es mayor que la del CuS , ya que su K_{ps} es más grande.

V

ii- La solubilidad molar del Ag_2S es menor que la del CuS , ya que su K_{ps} es más chica.

F

iii- La solubilidad del MnS en agua pura es mayor que la solubilidad del MnS en una solución de $MnSO_4$ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

V

iv- Si se agrega gota a gota una solución de Na_2S (completamente soluble) a una solución que contiene $MnSO_4$, $CuSO_4$ y $AgNO_3$ todos en concentración $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, se observará primero la aparición de un precipitado rosado, y en segundo lugar la aparición de un precipitado negro.

F