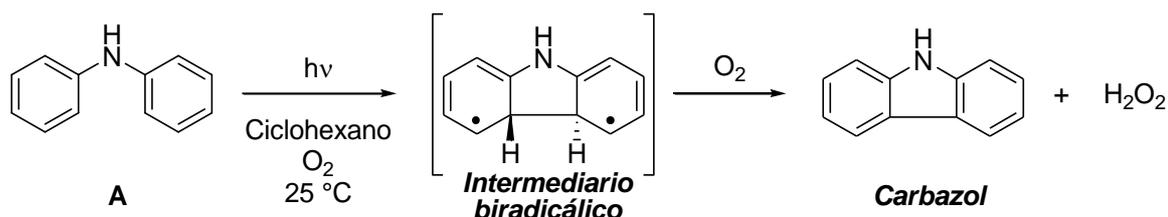




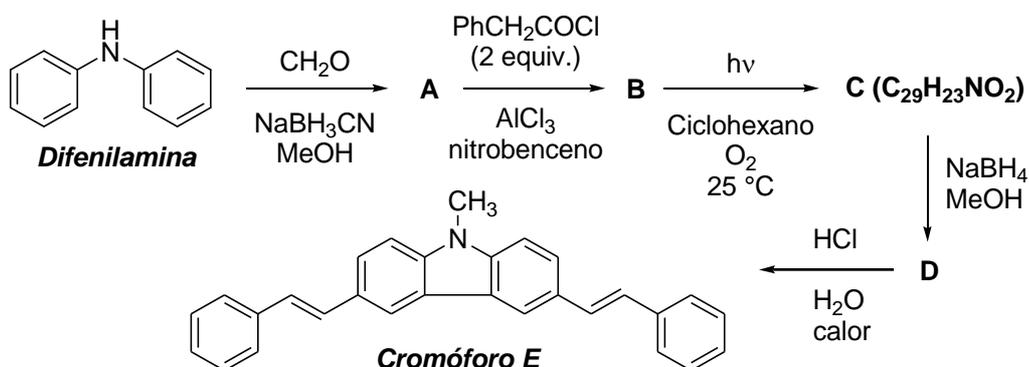
Problema 1. (10 Puntos) Los compuestos derivados del núcleo heterocíclico *carbazol* son excelentes cromóforos fluorescentes que se destacan por presentar propiedades semiconductoras y son ampliamente utilizados como monómeros en la producción de polímeros semiconductores.

Una forma elegante de preparación de la unidad carbazólica involucra una reacción pericíclica fotoinducida conocida como fotociclación electrocíclica, tal cual se muestra en el siguiente esquema.

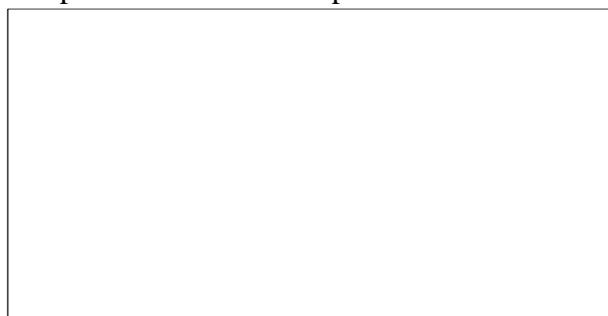


Dicha reacción ocurre desde el estado electrónico excitado triplete y está gobernada por la simetría orbital siguiendo las reglas de Woodward y Hoffman. Además, desde el punto de vista sintético, se trata de una reacción limpia, con alto rendimiento químico y ocurre a temperatura ambiente sin el agregado de catalizadores.

Vamos a ilustrar el uso de la reacción pericíclica en la preparación de un cromóforo fluorescente **E**, el 3,6-diestiril-*N*-metilcarbazol, a partir de difenilamina. Para ello, se realizó la secuencia sintética que se muestra en el esquema.



(a) Dibuja la estructura del compuesto **A** en el correspondiente recuadro.



(b) Indica de qué tipo de mecanismo de reacción se trata la transformación de difenilamina al compuesto **A**. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.



(i) Formilación reductiva.

(ii) Aminación reductiva.

(iii) Alquilación oxidativa.

(c) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el correspondiente recuadro, sabiendo que por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) la molécula es simétrica. Además, este regioisómero se obtiene con un 95 % de rendimiento químico.

(d) Indica de qué tipo de mecanismo de reacción se trata la transformación del compuesto **A** al compuesto **B**. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Sustitución electrofílica aromática.

(iii) Sustitución nucleofílica aromática.

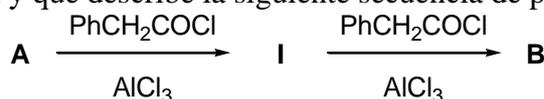
(ii) Adición electrofílica.

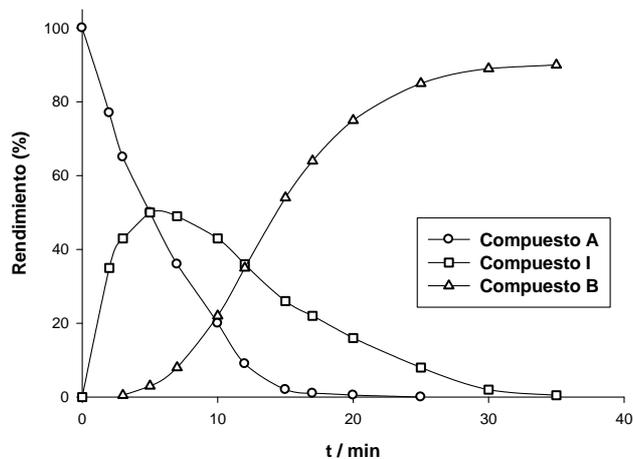
(iv) Adición nucleofílica.

(e) Escribe cuál es el electrófilo y la reacción química involucrada para su formación en el correspondiente recuadro.

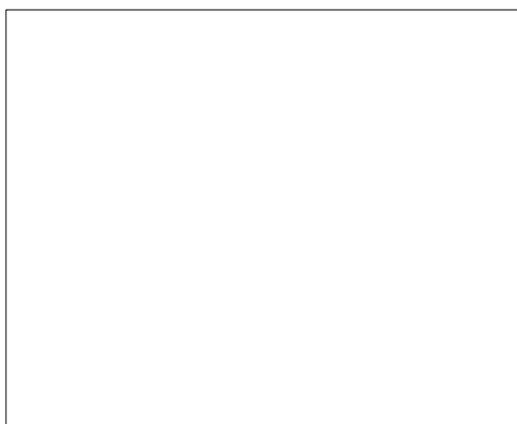
Electrófilo

Se decidió seguir el avance de la reacción de **A** a **B** por un método analítico obteniéndose el gráfico que se muestra a continuación y que describe la siguiente secuencia de pasos.

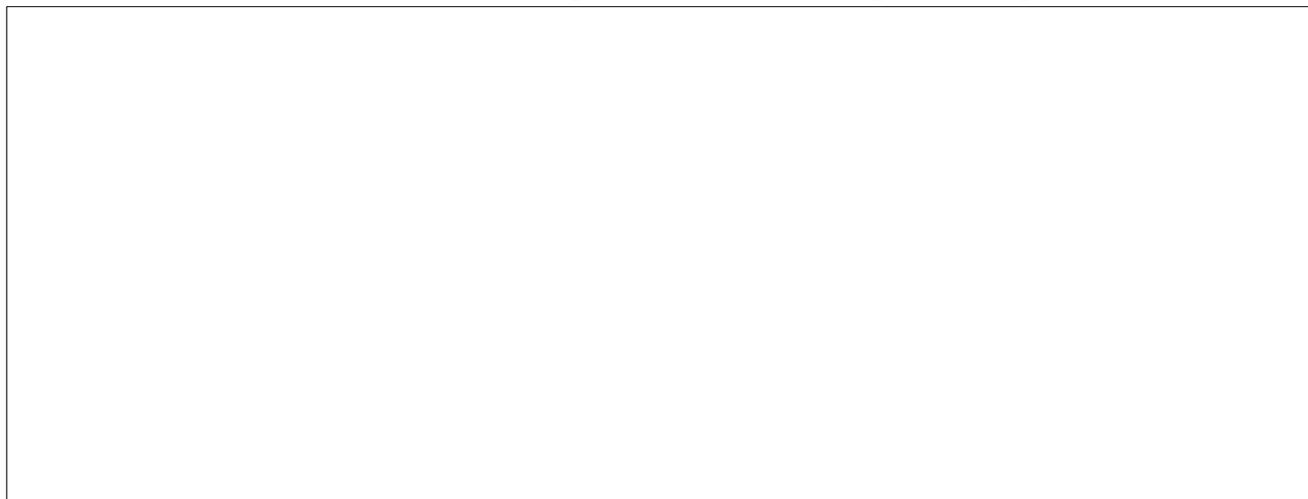




(f) ¿Cuál es la estructura del compuesto **I** que se forma y desaparece a lo largo de la reacción estudiada? Dibuja la estructura del compuesto **I** en el correspondiente casillero.



(g) Dibuja en el correspondiente recuadro las estructuras de resonancia del intermediario carbocatiónico o intermediario de Wheland que se forma durante la primera etapa de **A** a **I**.





(h) Dibuja la estructura del compuesto **C** en el correspondiente recuadro.

(i) ¿Cuál es la estructura de **D**? Dibuja la estructura en el correspondiente recuadro.

(j) De las opciones siguientes, indica cuáles describen la transformación de **C** a **D** teniendo en cuenta el mecanismo de la reacción. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Adición nucleofílica.

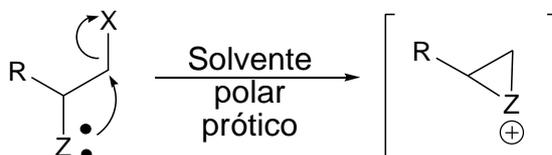
(iii) Sustitución nucleofílica.

(ii) Adición electrofílica.

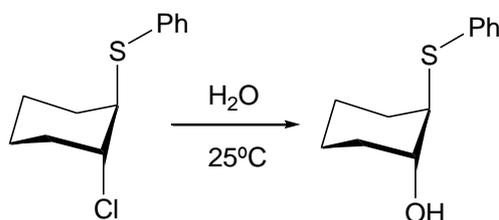
(iv) Reducción de grupo carbonilo.

Problema 2. (15 Puntos)

(a) La *asistencia anquimérica* es una catálisis intramolecular que involucra la participación de grupos vecinos en posición β . Los grupos vecinos que pueden participar son heteroátomos con pares de electrones sin compartir. A continuación se ilustra la asistencia anquimérica:

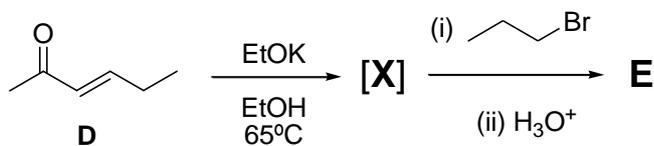


En el laboratorio de la OAQ se realizó el siguiente experimento:



¿Cómo podemos explicar el siguiente hecho experimental? En el correspondiente recuadro escribe el mecanismo de reacción que se ajuste al hecho experimental.

(b) Un experimento que realizaron los alumnos de la OAQ en el laboratorio se muestra a continuación:



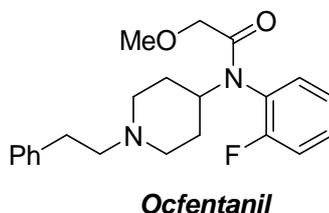
(i) Dibuja la estructura del intermediario **X** y sus estructuras de resonancia en el correspondiente recuadro.



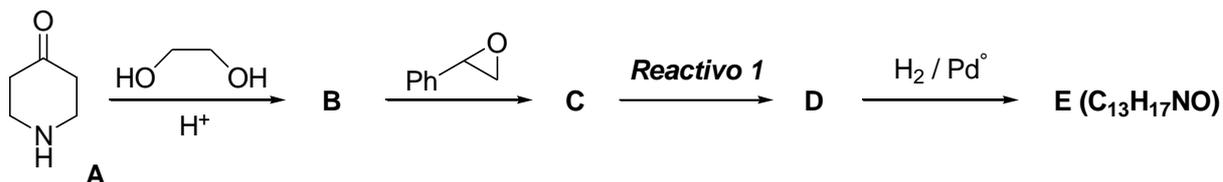
(v) ¿Cuántas señales diferentes observará en el espectro de RMN-¹H para el compuesto D? Marca con una cruz (X) tu respuesta correcta en el correspondiente casillero.

- | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| (1) Dos señales diferentes. | <input type="checkbox"/> | (2) Tres señales diferentes. | <input type="checkbox"/> |
| (3) Cinco señales diferentes. | <input type="checkbox"/> | (4) Siete señales diferentes. | <input type="checkbox"/> |

(c) El *Ocfentanil* es un *opioide* que no presenta las propiedades adictivas de la morfina.



La síntesis de dicha droga es un interesante desafío. En el siguiente esquema se presenta una parte de la estrategia sintética propuesta para su preparación.



(i) Dibuja las estructuras de los compuestos **B**, **C**, **D** y **E** en los correspondientes recuadros.



| | |
|----------|----------|
| B | C |
| D | E |

(ii) Escriba el *reactivo 1* en el correspondiente recuadro.

Reactivo 1

(iii) ¿Cuántos estereoisómeros espera observar para el compuesto **C**? Marca con una cruz (**X**) las respuestas que consideres correctas.

(1) Ningún estereoisómero.

(2) Dos estereoisómero.

(3) Dos enantiómeros.



(iv) Se desea observar la formación del producto **D** en la transformación de **C** a **D** por espectroscopía IR. ¿Qué señal diagnóstico elegirías para seguir la transformación? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(1) Señal del grupo carbonilo.

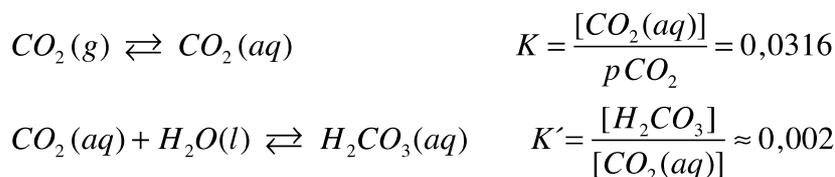
(3) Señal C-C.

(2) Señal del grupo amina secundaria.

(4) Señal del grupo alquino.

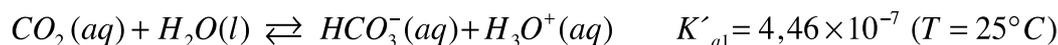
Problema 3. (25 Puntos)

El ácido carbónico (H_2CO_3) es un ácido oxoácido proveniente de la reacción entre el dióxido de carbono (CO_2) y el agua:



En las reacciones de arriba, pCO_2 corresponde a la presión de CO_2 (en atmósferas), $[CO_2(aq)]$ corresponde a la concentración de equilibrio de CO_2 en solución (en molar) y $[H_2CO_3]$ es la concentración molar de H_2CO_3 .

El ácido carbónico es un ácido débil diprótico, pero como su concentración en solución es muy baja (tal cual puede deducirse a partir de la segunda reacción presentada arriba), suele escribirse la primera disociación de la siguiente manera:



La segunda constante de disociación (K_{a2}) vale $4,69 \times 10^{-11}$, también a $25^\circ C$.

El ácido carbónico puede atacar a muchos de los minerales que comúnmente forman las rocas calizas o margosas, descomponiéndolos por ejemplo en bicarbonato de calcio. El ácido carbónico está presente en las bebidas gaseosas o carbonatadas. En una forma más diluida desempeña un papel principal en la formación de cuevas debido a que disuelve el carbonato cálcico o calcita cuando la concentración de anhídrido carbónico es alta.

(a) El agua destilada tiene pH 7,00 a $25^\circ C$. Sin embargo, en contacto con el aire, el agua se acidifica gradualmente debido a la disolución de CO_2 atmosférico. Si la presión de CO_2 es de $3,7 \times 10^{-4}$ atm, determina el pH del agua destilada en contacto con el aire.



pH = _____

En los animales con pulmones, el sistema buffer $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ es especialmente efectivo. En estos animales, el $\text{CO}_2(\text{aq})$ del plasma sanguíneo está en equilibrio con el CO_2 gaseoso presente en el espacio aéreo de los pulmones, lo que supone una reserva prácticamente ilimitada de CO_2 que puede participar en el equilibrio.

(b) La sangre tiene un pH que se mantiene estable en $\pm 0,02$ unidades en torno de un valor normal de 7,40. Se conoce que a pH normal, la $[\text{HCO}_3^-]$ en sangre es 0,024 M. ¿Cuál es la $[\text{CO}_3^{2-}]$, la $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ y la presión parcial de CO_2 en equilibrio en sangre?

$[\text{CO}_3^{2-}] =$ _____ M

$[\text{CO}_2(\text{aq})] =$ _____ M

$\text{pCO}_2 =$ _____ atm



Por otro lado, también son muy interesantes los sistemas buffers basados en $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, sobre todo por sus aplicaciones, por ejemplo, en biología, medicina y en la industria en general.

Para una técnica de diagnóstico en virología animal se desea preparar una solución buffer de $\text{pH} = 9,60$.

(c) Determina las masas de carbonato de sodio y de bicarbonato de sodio necesarias para preparar 250,0 mL de solución buffer de $\text{pH} = 9,60$ por disolución de los mismos en agua destilada, de tal manera que la concentración de $[\text{CO}_3^{2-}]$ en el equilibrio sea 0,015 M.

Masa de carbonato de sodio = _____ g

Masa de bicarbonato de sodio = _____ g

(d) Si ahora partes de 100,0 mL de una solución de NaHCO_3 0,050 M, ¿qué volumen de una solución de NaOH 0,10 M deberás agregar para obtener una solución buffer de $\text{pH} = 9,60$? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.



Volumen de NaOH 0,10 M = _____ mL

(e) Si a 100,0 mL de una solución de Na_2CO_3 0,050 M le agregas 80,0 mL de solución de HCl 0,10 M, ¿cuál es el pH aproximado de la solución resultante?

pH \approx 3,95

pH \approx 6,35

pH \approx 8,34

pH \approx 10,33

El carbonato de calcio es un compuesto químico, de fórmula CaCO_3 . Se trata de un compuesto ternario, que entra dentro de la categoría de las oxosales. Es una sustancia muy abundante en la naturaleza, formando rocas, como componente principal, en todas partes del mundo y es el principal componente de esqueletos de muchos organismos (por ejemplo, moluscos y corales) o de las cáscaras de huevo. También es la causa principal del agua dura. En medicina se utiliza habitualmente como suplemento de calcio, como antiácido y agente adsorbente. Es fundamental en la producción de vidrio y cemento, entre otros productos. Su constante K_{ps} vale $4,5 \times 10^{-9}$ a 25°C .



(f) Determina la solubilidad del carbonato de calcio a pH = 8,70.

Solubilidad de CaCO_3 a pH 8,70 = _____ M

(g) Si se agrega CaCO_3 sólido a un dado volumen de agua destilada, se obtiene que la concentración de Ca^{2+} en la solución saturada es de $1,30 \times 10^{-4}$ M. Determina el pH de dicha solución saturada. Puedes suponer que a dicho pH la concentración de $\text{CO}_2(\text{aq})$ es despreciable.



pH de la solución saturada = _____

La cerusita es un mineral consistente en carbonato de plomo (PbCO_3), y constituye una de las menas más importantes del elemento plomo. El nombre procede etimológicamente del latín cerussa ("plomo blanco"). La constante K_{ps} del PbCO_3 vale $7,4 \times 10^{-14}$ a 25°C .

(h) Si se agregan 2,0 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sólido en 1 L de solución regulada a $\text{pH} = 5,00$ donde la concentración total de especies que contienen carbonato es de $3 \times 10^{-5} \text{ M}$, calcula la concentración de Pb^{2+} en la solución resultante. Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.



$$[\text{Pb}^{2+}] = \text{_____ M}$$

(i) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F):

| | |
|---|--|
| 1. La solubilidad del CaCO_3 aumenta al disminuir el pH de la solución. | |
| 2. La solubilidad del CaCO_3 en una solución de $[\text{NaHCO}_3] = 0,05 \text{ M}$ es prácticamente idéntica que en una solución de $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,05 \text{ M}$. | |
| 3. La solubilidad del PbCO_3 ($K_{ps} = 7,4 \times 10^{-14}$) es menor a la del CaCO_3 ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$) a todo pH. | |
| 4. El pH de una solución saturada de PbCO_3 ($K_{ps} = 7,4 \times 10^{-14}$) es mayor al de una solución saturada de CaCO_3 ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$). | |
| 5. Es posible obtener $\text{CO}_2(\text{g})$ si se acidifica convenientemente una solución saturada de CaCO_3 . | |

El nitrilotriacetato (NTA^{3-}) es un amino tricarboxilato ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$) que coordina generalmente iones metálicos bivalentes en una relación 1:1. Se trata de un importante agente quelante a nivel industrial, y



ha sido ampliamente utilizado en numerosas áreas, con énfasis en la industria del detergente. En particular, con el Pb^{2+} forma un ion complejo muy estable, de acuerdo a la siguiente reacción:



(j) Se desean disolver completamente 5×10^{-3} moles de $PbCO_3$ (s) presentes en 500,0 mL de una solución regulada a $pH = 10,33$, mediante el agregado de NTA^{3-} . ¿Es posible cumplir con dicho requerimiento si se agrega NTA^{3-} hasta que la concentración de NTA^{3-} libre (es decir, que no está formando ion complejo con el Pb) es 1×10^{-4} M? Justifica tu respuesta realizando los cálculos que consideres convenientes. Puedes suponer que el volumen final de la solución es 500,0 mL.

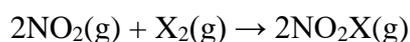
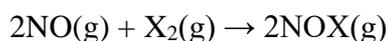
¿Es posible? = _____



Problema 4 (25 Puntos)

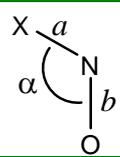
Parte A

El nitrógeno forma con todos los halógenos los llamados halogenuros de nitrógeno (NX_3), de nitrosilo (XNO), y de nitrilo (XNO_2). Si bien los halogenuros NX_3 se preparan empleando condiciones de reacción severas, las especies oxigenadas se pueden sintetizar por reacción directa de los bihalógenos con NO y NO_2 respectivamente:



- (a) Describe la estructura electrónica del fluoruro de nitrosilo (FNO) mediante estructuras de Lewis:

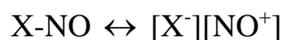
La siguiente tabla muestra parámetros geométricos experimentales de los halogenuros de nitrosilo:

| | F | Cl | Br |  |
|-------------------|-----|-----|-----|--|
| a / pm | 152 | 198 | 214 | |
| b / pm | 113 | 114 | 115 | |
| $\alpha / ^\circ$ | 110 | 113 | 117 | |

- (b) ¿Por qué el parámetro a disminuye en la tendencia $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$? Justifica tu respuesta de manera clara.



La correcta descripción de la estructura electrónica en los halogenuros de nitrosilo implica tener en cuenta la contribución de cierto carácter iónico en el sistema:



- (c) Describe la estructura electrónica del catión NO^+ construyendo un diagrama de Orbitales Moleculares. Indica además una molécula con la cual esta especie resulte isoelectrónica (dos moléculas diferentes se consideran isoelectrónicas cuando poseen la misma cantidad de átomos y electrones).



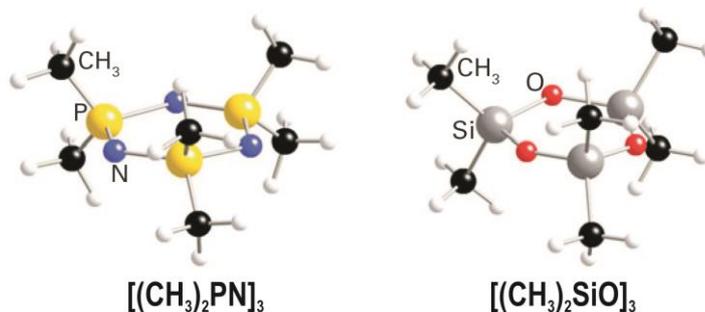
Diagrama de OMs del NO⁺:

Molécula Isoelectrónica con NO⁺:

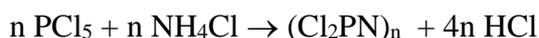
(d) ¿Por qué la distancia b aumenta en la serie $F < Cl < Br$? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres



Muchos compuestos mixtos de fósforo y nitrógeno pueden sintetizarse empleando halogenuros de estos elementos, como por ejemplo los fosfazenos, sistemas con enlaces P-N. Lo interesante de este tipo de compuestos es que los sistemas P-N son estructuralmente equivalentes a los sistemas Si-O, por lo que varios fosfazenos resultan análogos a siloxanos y a sus unidades del tipo R_2SiO , como se muestra a continuación. **Nota:** La siguiente figura NO representa estructuras de Lewis, simplemente muestra la conectividad y geometría de diferentes sistemas.



Los bicloruros de fosfazeno cíclicos son buenos puntos de partida en la preparación de fosfazenos más elaborados. Se sintetizan de manera sencilla a partir de PCl_5 y NH_4Cl según:

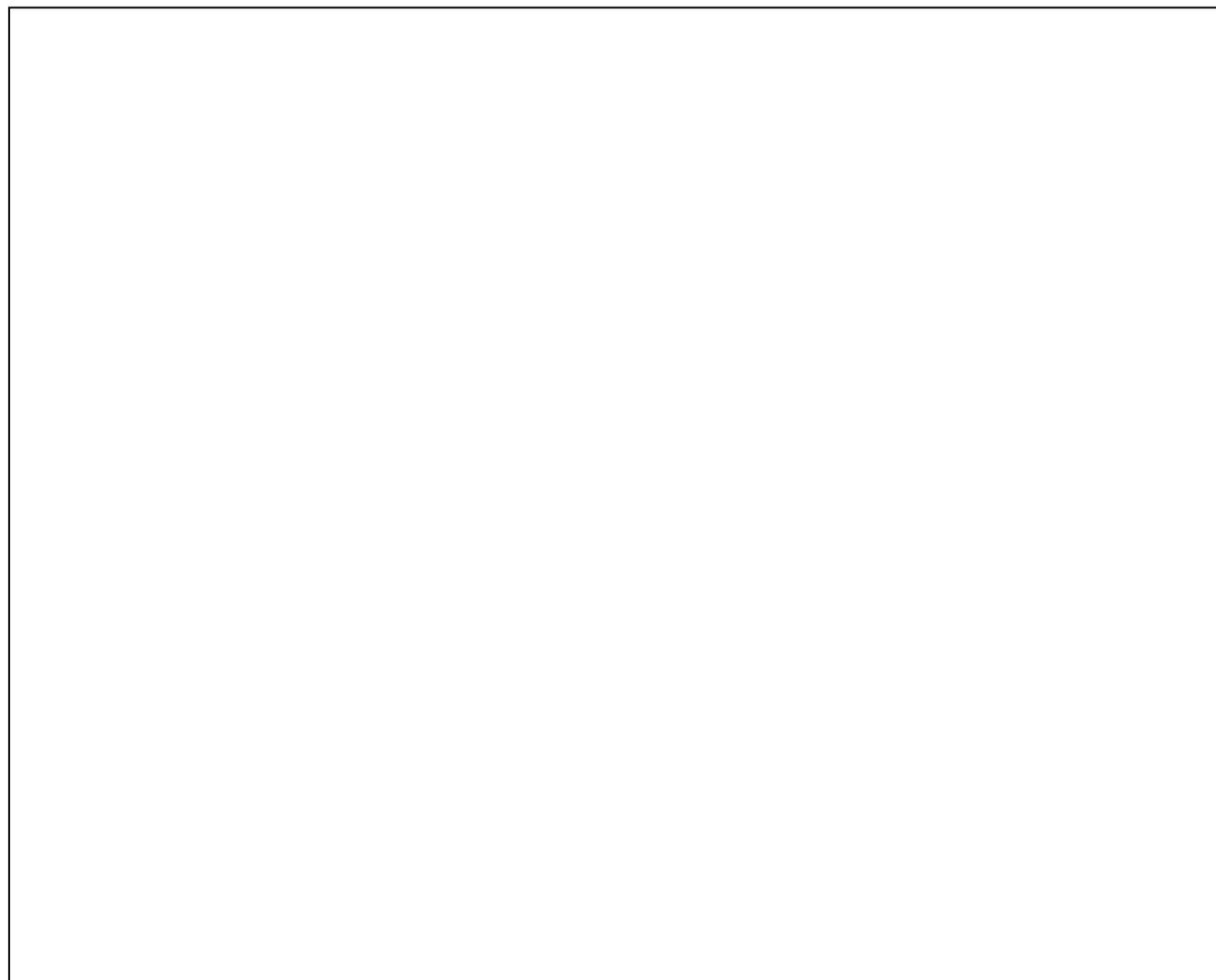


(e) Describe la estructura del fosfazeno $(Cl_2PN)_4$ empleando estructuras de Lewis.



Una forma de sintetizar fosfazenos superiores es a partir de los bicloruros, es hacer reaccionar los mismos con diferentes bases de Lewis para que produzcan reacciones de sustitución sobre los cloruros.

- (f) Al hacer reaccionar el fosfazeno precursor $(Cl_2PN)_3$ con metanol en condiciones adecuadas, se formó un compuesto que por análisis elemental mostró una composición del 10,78 % en C y del 31,81% de Cl. Determina la estructura del compuesto.

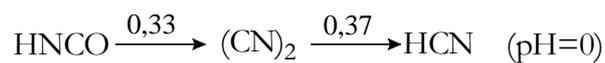
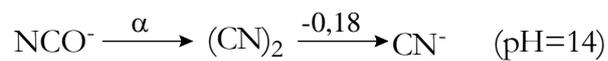


Parte B

El sistema molecular “CN” se considera en la jerga inorgánica un “pseudohalógeno”, ya que a pesar de ser un sistema formado por átomos que no pertenecen al grupo VII de la tabla periódica, presenta propiedades estructurales y de reactividad muy similar a la hallada en los elementos de dicho grupo (F, Cl, Br y I).

De ese modo, existe el cianuro CN^- (análogo a los halogenuros X^-), el ácido cianhídrico HCN (análogo a los ácidos halogenhídricos HX), el cianógeno $(\text{CN})_2$ (análogo a los bihalógenos X_2) y el cianato CNO^- (análogo a los hipohalogenitos XO^-), entre otros.

A continuación se presenta el diagrama de Latimer del pseudohalógeno CN:



(a) Determina el valor de α . **Datos:** $\text{pK}_a(\text{HCNO}) = 3,5$; $\text{pK}_w = 14$.

$$E^\circ(\text{NCO}^-/(\text{CN})_2) = \alpha = \text{_____} \text{ V}$$



- (b) Si bien existen las especies $(\text{SCN})_2$ y $(\text{SeCN})_2$, el análogo de oxígeno $(\text{OCN})_2$ no se conoce. ¿A qué crees que se deba esto? Justifica de manera clara y breve.



Problema 5 (25 Puntos)

Parte I:

a) Para cada uno de los siguientes procesos, deduce si las cantidades q , w , ΔU y ΔH son positivas, negativas o iguales a 0. Indícalo completando el cuadro con “+”, “-” o “0”, respectivamente.

Nota: Si en algún caso los datos suministrados no son suficientes para dar una respuesta, indica en el casillero correspondiente “D.I.” (Datos Insuficientes).

| proceso | q | w | ΔU | ΔH |
|--|-----|-----|------------|------------|
| Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm en el punto de fusión normal | | | | |
| Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0 °C | | | | |
| Expansión reversible adiabática de un gas ideal | | | | |
| Expansión reversible isotérmica de un gas ideal | | | | |
| Expansión adiabática de un gas ideal en el vacío | | | | |
| Calentamiento reversible de un gas ideal a presión constante | | | | |
| Enfriamiento reversible de un gas ideal a volumen constante | | | | |

b) La capacidad calorífica molar del O_2 a presión constante para temperaturas en el intervalo comprendido entre 300 y 400 K y para bajas o moderadas presiones, se puede aproximar como $C_p = a + bT$, donde $a = 6,15 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $b = 0,00310 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Calcula q , w , ΔU y ΔH cuando 2,00 moles de O_2 se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a una presión constante de 1,00 atm. *Nota: supón comportamiento ideal.*



Calcula q , w , ΔU y ΔH cuando 2,00 moles de O_2 , inicialmente a 1,00 atm, se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a volumen constante. *Nota: supón comportamiento ideal.*

c) La medición precisa de C_p y C_v (capacidad calorífica molar a presión constante y a volumen constante, respectivamente) para los gases no es sencilla, debido a que las capacidades caloríficas por



unidad de volumen son pequeñas. Por el contrario, es fácil realizar medidas precisas de la razón γ de capacidades caloríficas ($\gamma = C_p/C_v$), por ejemplo mediante la medida de la velocidad del sonido en el gas.

Para el CCl_4 en estado gaseoso a 0,1 bar y 20°C , se obtiene que $\gamma = 1,13$. Calcula el valor de C_p y C_v para el CCl_4 en estas condiciones.

Nota: supón comportamiento ideal y como parte de tu respuesta deduce la relación entre C_p y C_v para un gas ideal.



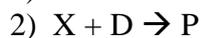
e) La velocidad del sonido en aire seco a 20 °C es 343,2 m s⁻¹. A partir de la composición de la atmósfera se puede calcular un valor de peso molecular (promedio ponderado) de 28,9645 g mol⁻¹. A partir de estos datos, ¿Puedes calcular la razón γ de capacidades caloríficas ($\gamma = C_p/C_v$) para aire seco?
Nota: Puedes utilizar como dato adicional la constante de Boltzmann: $k = 1.3806485 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$



Parte II:

Muchas reacciones químicas presentan un comportamiento cinético inestable. Bajo distintas condiciones (concentraciones y temperatura) estas reacciones pueden proceder en distintos modos: estable, oscilatorio o caótico. Muchas de estas reacciones incluyen pasos elementales autocatalíticos.

Considera el siguiente mecanismo de reacción que involucra un paso autocatalítico:



a) Identifica reactivos, productos e intermediarios de reacción

b) Escribe la ecuación química que representa la reacción global

c) Escribe la ecuación que representa la variación de la concentración de X en el tiempo (en función de las constantes de reacción de los pasos elementales, que puedes denotar k_1 y k_2 , respectivamente).



Supongamos que la reacción ocurre en un sistema abierto donde la concentración de D y de B se mantienen constantes e iguales entre sí ($[B] = [D] = \text{cte.}$).

d) Dibuja cualitativamente una curva que muestre la evolución de la concentración de X en el tiempo para las siguientes condiciones iniciales:

i- $[X]_0 > k_2/k_1$



ii- $[X]_0 < k_2/k_1$



Empty space for the exam content.