

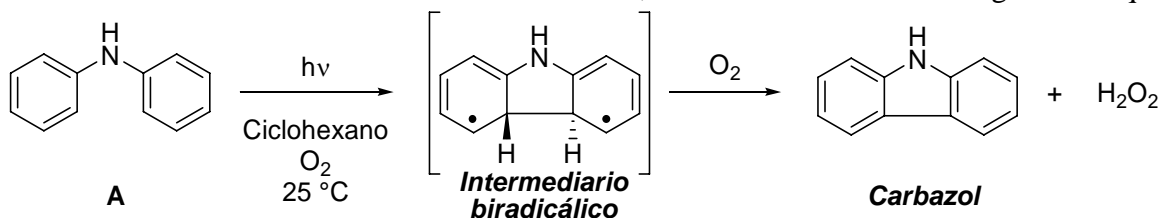


**Problema 1. (38 Puntos)**

**Marcas Totales: 49 Marcas**

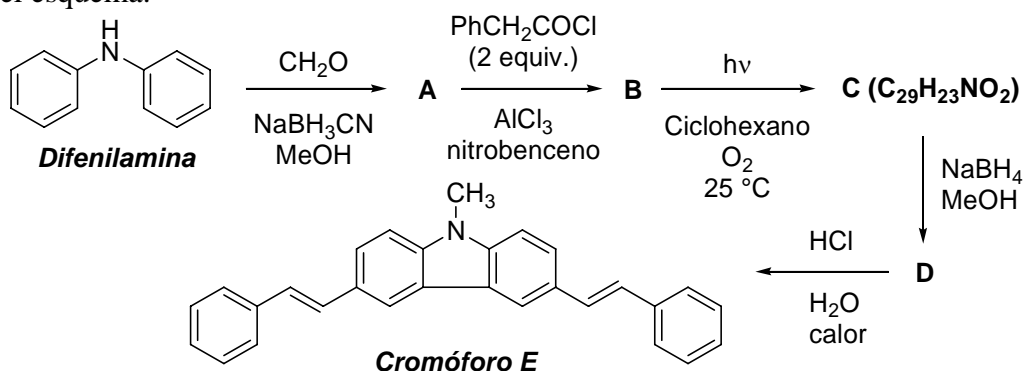
Los compuestos derivados del núcleo heterocíclico *carbazol* son excelentes cromóforos fluorescentes que se destacan por presentar propiedades semiconductoras y son ampliamente utilizados como monómeros en la producción de polímeros semiconductores.

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.



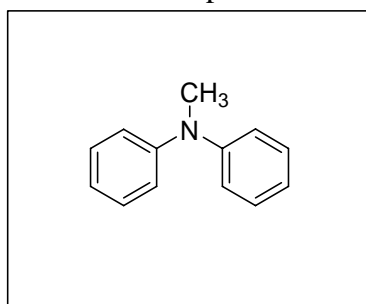
Dicha reacción ocurre desde el estado electrónico excitado triplete y está gobernada por la simetría orbital siguiendo las reglas de Woodward y Hoffman. Además, desde el punto de vista sintético, se trata de una reacción limpia, con alto rendimiento químico y ocurre a temperatura ambiente sin el agregado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

Vamos a ilustrar el uso de la reacción pericíclica en la preparación de un cromóforo fluorescente **E**, el 3,6-diésteril-*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.

**5 Marcas**



(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.

**3 Marcas**

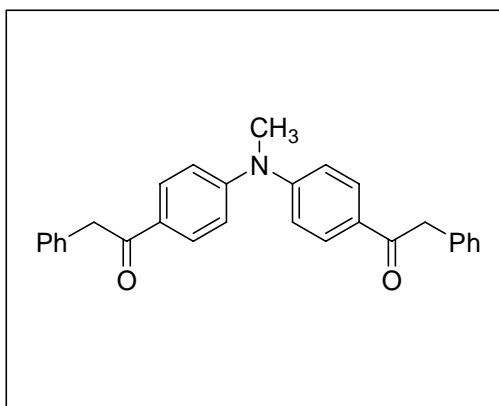
(i) Formilación reductiva.

(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-<sup>1</sup>H) la molécula es simétrica. Además, este regioisómero se obtiene con un 95 % de rendimiento químico.

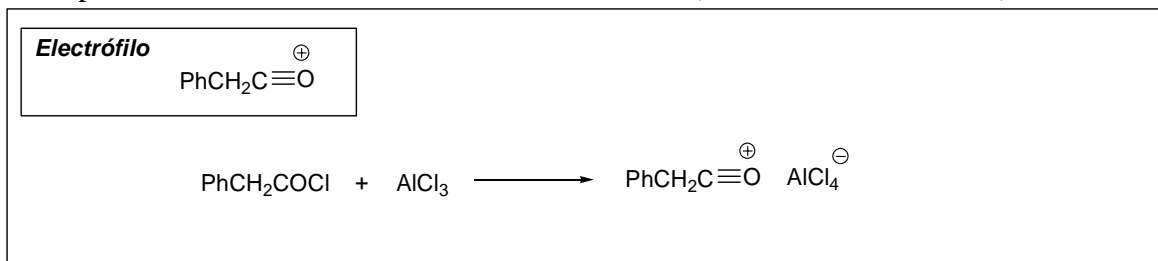
**5 Marcas**



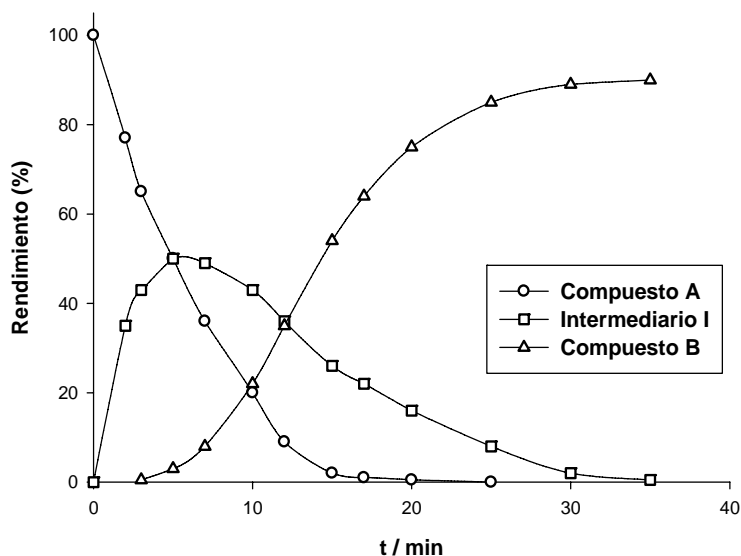
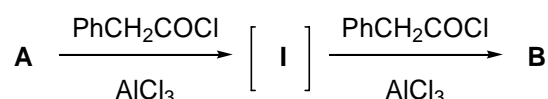
(d) Indica de qué tipo de mecanismo de reacción se trata la transformación del compuesto **A** al compuesto **B**. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. **3 Marcas**

- (i) Sustitución electrofílica aromática.  (iii) Sustitución nucleofílica aromática.   
(ii) Adición electrofílica.  (iv) Adición nucleofílica.

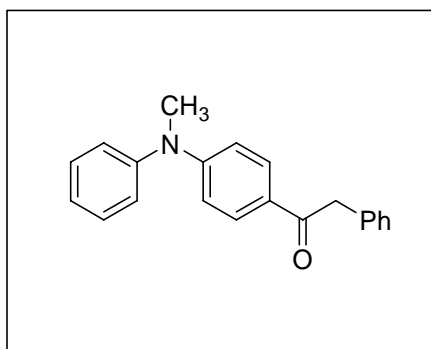
(e) Escribe cuál es el electrófilo y la reacción química involucrada para su formación en el correspondiente recuadro. **5 Marcas totales; electrófilo: 2 Marcas; Reacción: 3 Marcas**



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.

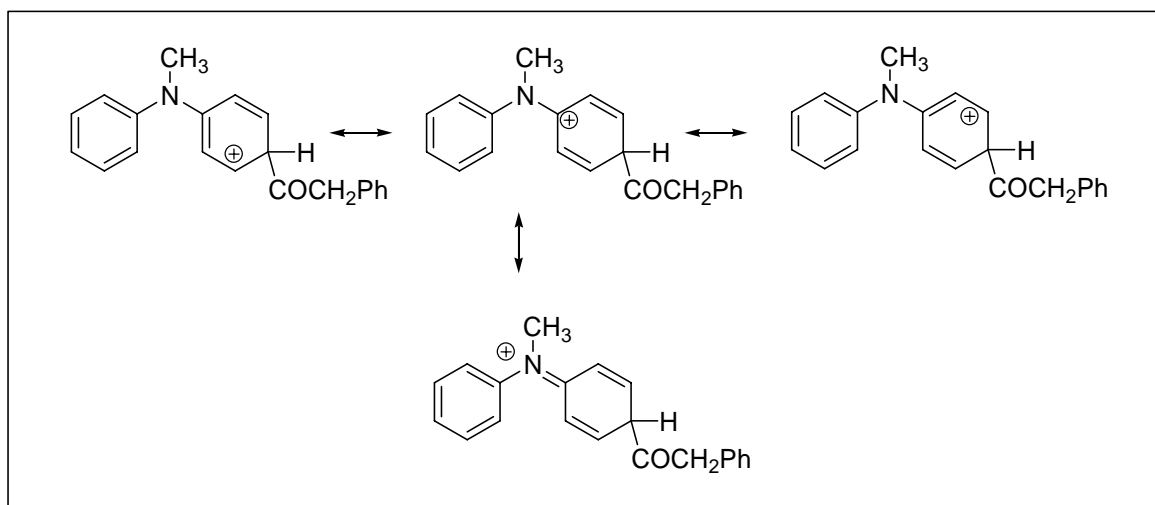


(f) ¿Cuál es la estructura del compuesto **I** que se forma y desaparece a lo largo de la reacción estudiada? Dibuja la estructura del compuesto **I** en el correspondiente casillero. **5 Marcas**



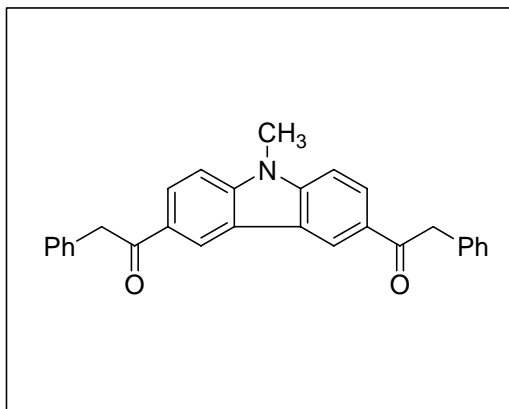
(g) Dibuja en el correspondiente recuadro las estructuras de resonancia del intermediario carbocatiónico o intermediario de Wheland que se forma durante la primera etapa de A a I.

**12 Marcas totales: 3 Marcas por cada resonancia correcta.**



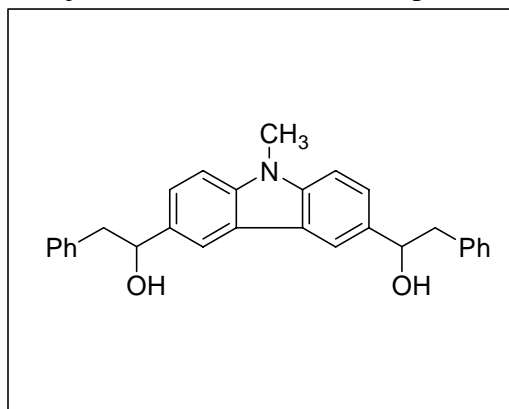
(h) Dibuja la estructura del compuesto C en el correspondiente recuadro.

**5 Marcas**



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

**5 Marcas**



(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.

**6 Marcas totales; 3 marcas por cada respuesta correcta.**



(i) Adición nucleofílica.

(iii) Sustitución nucleofílica.

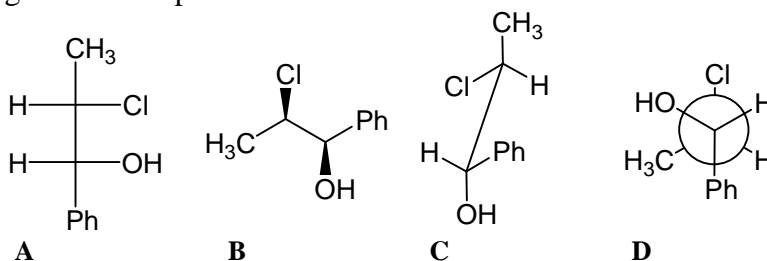
(ii) Adición electrofílica.

(iv) Reducción de grupo carbonilo.

**Problema 2. (28 Puntos)**

**Marcas Totales: 33 Marcas**

(a) Cuentas con los siguientes compuestos:



¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas.

**6 Marcas; 3 Marcas por cada respuesta correcta.**

(i) Los compuestos **B** y **C** son enantiómeros

(iv) Los compuestos **B** y **C** son la misma molécula

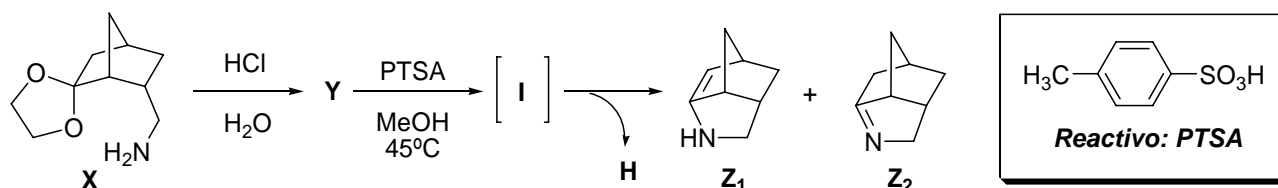
(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

(v) Los compuestos **A** y **C** son enantiómeros

(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastéromeros

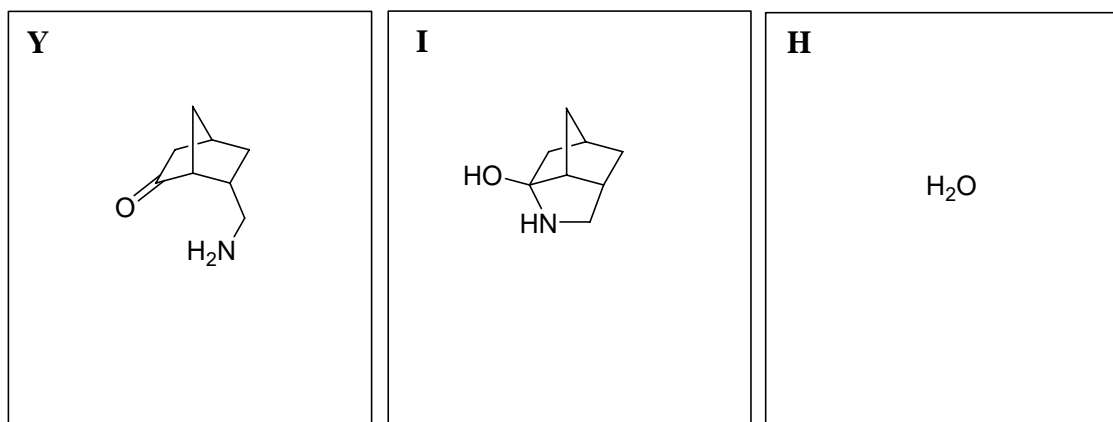
(vi) El compuesto **D** es un compuesto meso

(b) Se realizaron las siguientes reacciones sobre el compuesto **X**, tal cual se indica en el esquema.



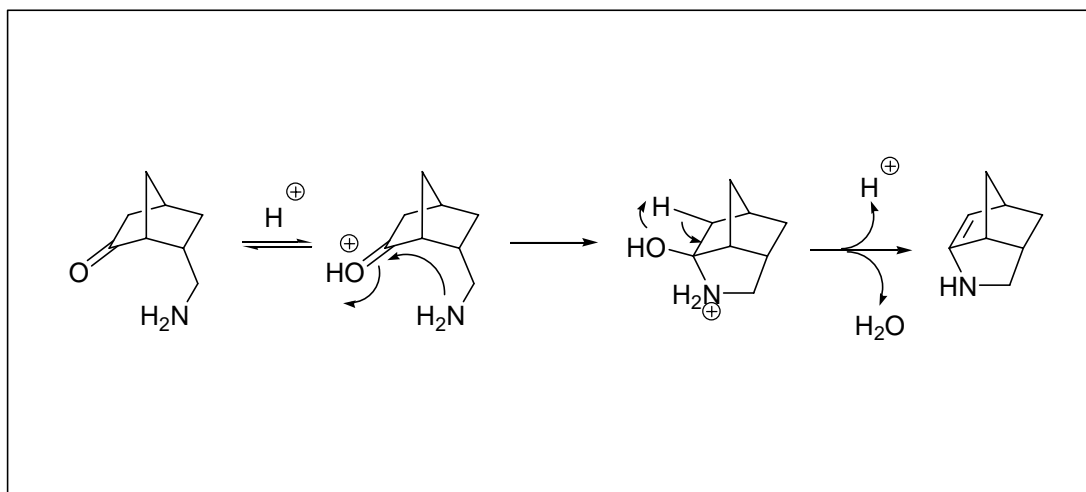
(i) Dibuje las estructuras de los compuestos **Y**, **H** y del intermediario **I** en los correspondientes recuadros.

**12 Marcas; 5 Marcas por cada compuesto correcto; 2 marcas para H.**



(ii) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **Y** a **Z<sub>1</sub>**.

**15 Marcas**



**Problema 3. (34 Puntos)**

**Marcas totales: 103 marcas**

**(a) 4 marcas**

Para conocer el pH del agua destilada en contacto con el  $\text{CO}_2$  presente en el aire, primero es necesario conocer cuál es la concentración de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en el equilibrio. Para ello, a partir de la expresión de  $K$  dada en el enunciado:

$$K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p\text{CO}_2} = 0,0316 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{3,7 \times 10^{-4} \text{ atm}}$$

Se obtiene que  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,17 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Luego, a partir de la expresión de  $K_{a1}$  es posible conocer la concentración de protones y, por lo tanto el pH del agua destilada:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 4,46 \times 10^{-6} = \frac{[\text{H}^+]^2}{1,17 \times 10^{-5}}$$

Se obtiene entonces que  $[\text{H}^+] = 2,28 \times 10^{-6} \text{ M}$  y  $\text{pH} = 5,64$ .

**(b) 9 marcas (3 marcas por cada concentración o presión correcta)**

Se tiene como dato que el pH de la sangre es 7,40, por lo tanto  $[\text{H}^+] = 3,98 \times 10^{-8} \text{ M}$ . Además se sabe que  $[\text{HCO}_3^-] = 0,024 \text{ M}$ . Por lo tanto, para conocer las concentraciones pedidas es necesario recurrir a las constantes dadas. A partir de  $K_{a1}$  se puede conocer  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 4,46 \times 10^{-6} = \frac{3,98 \times 10^{-8} \times 0,024}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$$

Se obtiene entonces que  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 2,14 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Luego, a partir de  $K_{a2}$ , se puede conocer  $[\text{CO}_3^{2-}]$ :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \times 10^{-11} = \frac{3,98 \times 10^{-8} \times [\text{CO}_3^{2-}]}{0,024}$$

Se obtiene entonces que  $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,83 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

Por último, para conocer la presión de  $\text{CO}_2$  es necesario recurrir a la expresión de  $K$ :

$$K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p\text{CO}_2} = 0,0316 = \frac{2,14 \times 10^{-3}}{p\text{CO}_2}$$

De esta manera se obtiene que  $p\text{CO}_2 = 0,068 \text{ atm}$ .

**(c) 9 marcas (4 marcas por  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ; 5 marcas por  $m_{\text{NaHCO}_3}$ )**

Para preparar la solución buffer requerida, se conoce no solamente el pH (9,60) sino también la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  que deberá existir en el equilibrio (0,015 M). Dicha concentración va a estar dada por la masa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 250,0 mL de solución. Entonces:



$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times 250 \text{ mL} \times M_{r_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}}{1000 \text{ mL}} = \frac{0,015 \text{ mol} \times 250 \times 106 \text{ g mol}^{-1}}{1000}$$

De esta manera,  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3975 \text{ g}$ .

Luego, a partir de la ecuación de Henderson, es posible conocer la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  en el equilibrio:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\right) = 9,60 = 10,33 + \log\left(\frac{0,015}{[\text{HCO}_3^-]}\right)$$

Se obtiene entonces que  $[\text{HCO}_3^-] = 0,0806 \text{ M}$ . Esta concentración va a estar dada por la masa de  $\text{NaHCO}_3$  en 250,0 mL de solución:

$$m_{\text{NaHCO}_3} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times 250 \text{ mL} \times M_{r_{\text{NaHCO}_3}}}{1000 \text{ mL}} = \frac{0,0806 \text{ mol} \times 250 \times 84 \text{ g mol}^{-1}}{1000}$$

Obteniéndose que  $m_{\text{NaHCO}_3} = 1,6926 \text{ g}$ .

**(d) 9 marcas**

Ahora se parte de una solución de  $[\text{NaHCO}_3] = 0,050 \text{ M}$ . Mediante el agregado de  $\text{NaOH}$ , parte del  $\text{HCO}_3^-$  se transformará en  $\text{CO}_3^{2-}$ , de acuerdo a:

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{buffer}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_0 \times 100 \text{ mL}}{100 \text{ mL} + V_{\text{NaOH}}} - \frac{[\text{NaOH}]_0 \times V_{\text{NaOH}}}{100 \text{ mL} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,050 \text{ M} \times 100 \text{ mL} - 0,10 \text{ M} \times V_{\text{NaOH}}}{100 \text{ mL} + V_{\text{NaOH}}}$$
$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{buffer}} = \frac{[\text{NaOH}]_0 \times V_{\text{NaOH}}}{100 \text{ mL} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,10 \text{ M} \times V_{\text{NaOH}}}{100 \text{ mL} + V_{\text{NaOH}}}$$

Reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible obtener  $V_{\text{NaOH}}$ , ya que es la única incógnita:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\right) = 9,60 = 10,33 + \log\left(\frac{0,10 \text{ M} \times V_{\text{NaOH}}}{0,050 \text{ M} \times 100 \text{ mL} - 0,10 \text{ M} \times V_{\text{NaOH}}}\right)$$

Se obtiene entonces que  $V_{\text{NaOH}} = 7,85 \text{ mL}$ .

**(e) 3 marcas**

Si a 100,0 mL de una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,050 M se le agregan 80,0 mL de solución de  $\text{HCl}$  0,10 M, para tener una estimación del pH es necesario conocer las concentraciones de cada especie por efecto de la dilución:

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{0,050 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{180 \text{ mL}} = 0,0277 \text{ M}$$
$$[\text{HCl}] = \frac{0,10 \text{ M} \times 80 \text{ mL}}{180 \text{ mL}} = 0,0444 \text{ M}$$

De esta manera, el  $\text{HCl}$  agregado transformará todo el  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{HCO}_3^-$ , y restará 0,0167 M de  $\text{HCl}$ , que transformará parte del  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Se puede ver entonces que quedará una solución donde las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_2(\text{aq})$  son parecidas, por lo que el pH será aproximadamente  $\text{p}K_{a1}$ . Es decir, la respuesta correcta es **pH  $\approx$  6,35**.

**(f) 12 marcas**

Para conocer la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{pH} = 8,70$ , es necesario plantear los siguientes balances de masa:

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = S$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S$$

(En el primer balance,  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  es despreciable por estar trabajando a  $\text{pH} = 8,70$ ).

Conociendo el pH y  $K_{a2}$ , es posible expresar a  $[\text{HCO}_3^-]$  en función de  $[\text{CO}_3^{2-}]$ :



$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}}\right) = [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(1 + \frac{2 \times 10^{-9}}{4,69 \times 10^{-11}}\right) = S$$

Obteniéndose que  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0229 \times S$ .

Reemplazando en la expresión de  $K_{ps}$ , es posible conocer la solubilidad pedida:

$$K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 0,0229 S^2$$

Despejando se obtiene que  $S_{\text{CaCO}_3}$  a pH 8,70 =  $4,43 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

**(g) 15 marcas**

La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución saturada corresponde a la máxima concentración de dicho catión que puede existir en solución en equilibrio con el sólido  $\text{CaCO}_3$  a la temperatura de trabajo.

Luego, como dicha concentración viene de la disolución de  $\text{CaCO}_3$  (s):

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,30 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,30 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Dado que el  $\text{Ca}^{2+}$  no participa en ningún otro equilibrio, entonces a partir de la expresión de  $K_{ps}$  del  $\text{CaCO}_3$  es posible conocer  $[\text{CO}_3^{2-}]$ :

$$K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,30 \times 10^{-4} \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

Despejando, se obtiene que  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,46 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

Luego, a partir del balance de masa de  $\text{CO}_3^{2-}$ , es posible conocer  $[\text{HCO}_3^-]$ , obteniéndose que  $[\text{HCO}_3^-] = 9,54 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Reemplazando en la expresión de  $K_{a2}$ , se puede obtener  $[\text{H}^+]$  y, a partir de ella, el pH de la solución saturada:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}^+] \times 3,46 \times 10^{-5}}{9,54 \times 10^{-5}}$$

De esta manera,  $[\text{H}^+] = 1,29 \times 10^{-10} \text{ M}$  y **pH = 9,89**.

**(h) 15 marcas**

La concentración total de  $\text{Pb}^{2+}$  agregada será:

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{total}} = \frac{m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}}{M_{r\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times 1 \text{ L}} = \frac{2,0 \text{ g}}{331,2 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ L}} = 6,04 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Luego, a pH = 5 las especies predominantes serán  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  y  $[\text{HCO}_3^-]$ :

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2(\text{aq})] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

A partir de la expresión de  $K_{a1}$  es posible, por ejemplo, conocer  $[\text{HCO}_3^-]$ :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 4,46 \times 10^{-6} = \frac{1 \times 10^{-5} [\text{HCO}_3^-]}{3 \times 10^{-5} - [\text{HCO}_3^-]}$$

Despejando, se obtiene que  $[\text{HCO}_3^-] = 1,28 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Siguiendo, a partir de  $K_{a2}$  es posible conocer  $[\text{CO}_3^{2-}]$ :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \times 10^{-11} = \frac{1 \times 10^{-5} [\text{CO}_3^{2-}]}{1,28 \times 10^{-6}}$$

Despejando, se obtiene que  $[\text{CO}_3^{2-}] = 6 \times 10^{-12} \text{ M}$ .

Con las concentraciones de  $\text{Pb}^{2+}$  y de  $\text{CO}_3^{2-}$  halladas, es posible calcular el producto iónico:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6,04 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{-12} = 3,62 \times 10^{-14}$$



Como  $K_{ps}$  de  $PbCO_3$  es  $7,4 \times 10^{-14}$  y el producto iónico es menor ( $3,62 \times 10^{-14}$ ) se puede deducir que no precipitará  $PbCO_3$ . Por lo tanto, la concentración de  $Pb^{2+}$  en solución será directamente la concentración total de  $Pb^{2+}$  total agregada.

De esta manera:  $[Pb^{2+}] = 6,04 \times 10^{-3} M$ .

**(i) 15 marcas (3 marcas por cada respuesta correcta)**

1. La solubilidad del $CaCO_3$ aumenta al disminuir el pH de la solución.	V
2. La solubilidad del $CaCO_3$ en una solución de $[NaHCO_3] = 0,05 M$ es prácticamente idéntica que en una solución de $[Na_2CO_3] = 0,05 M$ .	F
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.	V
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 $CaCO_3$ ( $K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$ ).	F
5. Es posible obtener $CO_2(g)$ si se acidifica convenientemente una solución saturada de $CaCO_3$ .	V

**(j) 12 marcas**

Ahora se suma un equilibrio en solución (formación de ion complejo  $[Pb(NTA)^-]$ ). Suponiendo que sí es posible disolver completamente los  $5 \times 10^{-3}$  moles de  $PbCO_3$  (s) presentes en 500,0 mL de una solución regulada a pH = 10,33, los balances de masa se escriben de la siguiente manera:

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 1 \times 10^{-2} M$$

$$[Pb^{2+}] + [Pb(NTA)^-] = 1 \times 10^{-2} M$$

Se da como dato que se agrega  $NTA^{3-}$  hasta que  $[NTA^{3-}]_{libre} = 1 \times 10^{-4} M$ . Junto con el dato de que la  $K_e$  del ion complejo es alta, se puede suponer que todo el  $Pb(II)$  estará como complejo  $[Pb(NTA)^-]$ . Por lo tanto  $[Pb(NTA)^-] = 1 \times 10^{-2} M$ . A partir de la expresión de  $K_e$  de  $[Pb(NTA)^-]$  es posible conocer  $[Pb^{2+}]$ :

$$K_e = \frac{[Pb(NTA)^-]}{[Pb^{2+}][NTA^{3-}]} = 2,95 \times 10^{11} = \frac{1 \times 10^{-2}}{[Pb^{2+}] \times 1 \times 10^{-4}}$$

Despejando se obtiene que  $[Pb^{2+}] = 3,39 \times 10^{-10} M$ .

Por otro lado, a pH = 10,33 se está justo en  $pK_{a2}$ . Por lo tanto:  $[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] = 5 \times 10^{-3} M$ . Luego, se puede calcular el siguiente producto iónico para estas concentraciones en solución:

$$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = 3,39 \times 10^{-10} \times 5 \times 10^{-3} = 1,7 \times 10^{-12}$$

Dado que este valor es mayor que el  $K_{ps}$  del  $PbCO_3$ , entonces se puede deducir que parte del  $PbCO_3$  permanecerá sólido y **NO es posible disolver completamente los  $5 \times 10^{-3}$  moles de  $PbCO_3$  (s) presentes en 500,0 mL de una solución regulada a pH = 10,33.**