



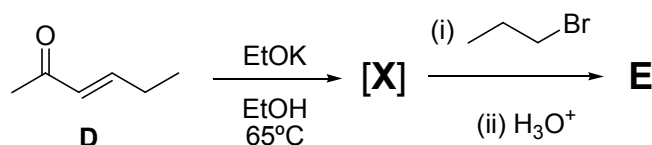
ENUNCIADO

**Problema 1. (20 Puntos)**

Se desea evaluar la reactividad de los grupos carbonilos derivados de cetonas y aldehídos. Para ello se realizan una serie de experimentos que se indican a continuación.

En el laboratorio de la OAQ los alumnos realizaron la secuencia de reacciones que se muestran en el esquema.

- (a) Dibuja las estructuras del compuesto **B** en el correspondiente recuadro.  
(b) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción en la transformación de **A** a **B**.  
(c) Dibuja la estructura del compuesto **C** en el correspondiente recuadro.  
Otro experimento que realizaron los alumnos se muestra en el esquema.



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

(e) El intermediario (**X**) se comporta como:

- |                    |                          |                     |                          |
|--------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| (i) un electrófilo | <input type="checkbox"/> | (iii) un nucleófilo | <input type="checkbox"/> |
| (ii) un nucleófilo | <input type="checkbox"/> | (iv) un radical     | <input type="checkbox"/> |

Marca con una cruz (**X**) tu respuesta correcta en el correspondiente casillero.

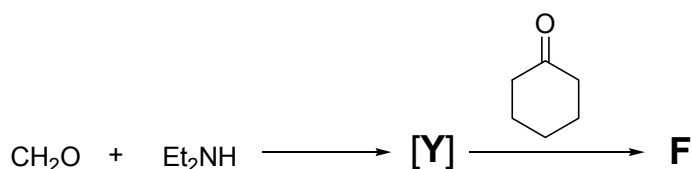
(f) ¿Cuál es la estructura del producto **E**? Dibújala en el correspondiente recuadro.

(g) La transformación química del intermediario **X** al compuesto **E** se trata de una reacción de tipo:

- |                           |                          |  |                          |
|---------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| (i) adición electrofílica | <input type="checkbox"/> | (iii) S <sub>N</sub> 2                   | <input type="checkbox"/> |
| (ii) adición nucleofílica | <input type="checkbox"/> | (iv) Sustitución electrofílica aromática | <input type="checkbox"/> |

Marca con una cruz (**X**) tu respuesta correcta en el correspondiente casillero.

Un último experimento realizado por los alumnos de la OAQ fue la reacción de Mannich. Dicha reacción requiere de una cetona, formaldehído y de una amina.



Durante la reacción se genera un intermediario **Y** por reacción del formaldehído y la amina.

(h) Dibuja la estructura del intermediario (**Y**) en el correspondiente recuadro.



ENUNCIADO

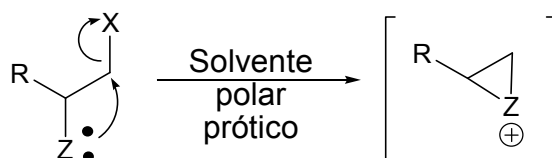
Dicho intermediario, que es un electrófilo, reacciona rápidamente con la ciclohexanona presente en el medio básico de reacción, tal cual se indicó en la ecuación.

(i) Dibuja la estructura del producto **F** en el correspondiente recuadro.

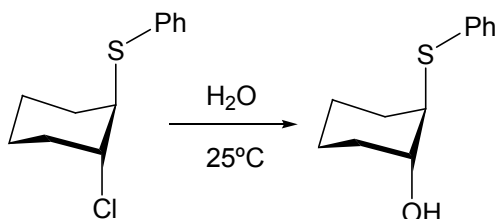
(j) Escribe el mecanismo de reacción que corresponde a la etapa de **Y** a **F** y, mediante el uso de flechas, muestra el movimiento de electrones durante el proceso.

**Problema 2. (20 Puntos)**

(a) La **asistencia anquimérica** es una catálisis intramolecular que involucra la participación de grupos vecinos en posición b. 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:



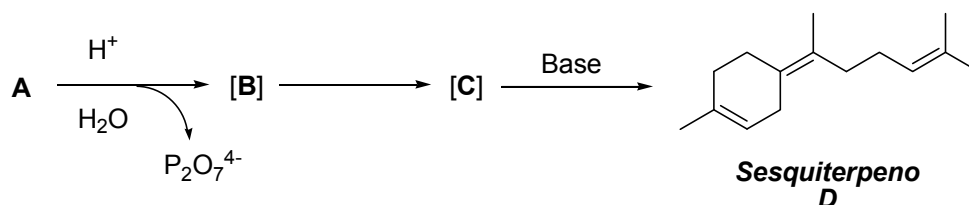
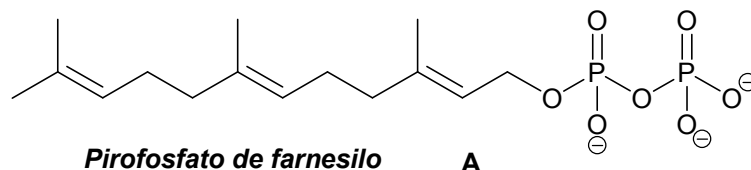
¿Cómo podemos explicar el siguiente hecho experimental? En el correspondiente recuadro escribe el mecanismo de reacción que se ajuste al hecho experimental. Además, explique la estereoquímica del producto.

(b) En la síntesis de terpenos y sesquiterpenos, que son aceites esenciales, el pirofosfato de farnesilo es un intermediario clave de reacción. Además, el grupo pirofosfato es un excelente grupo saliente que presenta la siguiente fórmula molecular:  $P_2O_7^{4-}$ .

En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo el siguiente experimento:



ENUNCIADO



- (i) Dibuja la estructura del intermediario **B** en el correspondiente recuadro.  
(ii) Dibuja la estructura del intermediario **C** en el correspondiente recuadro.  
(iii) ¿Cuál es la base que está involucrada en la última etapa, o sea, en la transformación de **C** a **D**? Escríbela en el correspondiente recuadro.

**Problema 3. (20 Puntos)**

- (a) Justifica clara y brevemente los siguientes hechos experimentales:
- Al agua oxigenada comercial se le agrega un “agente secuestrante de metales”.
  - HI es un ácido fuerte, mientras que HF es un ácido débil.
  - $\text{NH}_3$  reacciona como una base de Lewis, mientras que  $\text{NF}_3$  no.
  - La distancia de enlace  $d_{\text{N-N}}$  resulta mayor en el complejo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$  que en el dinitrógeno libre ( $\text{N}_2(\text{g})$ ).
  - No se conocen complejos de segunda y tercer serie de transición de alto spin.
- (b) Describa mediante el modelo de Lewis y la Teoría de Enlace de Valencia las siguientes especies, indicando cargas formales, hibridización del átomo central, número de enlaces  $\sigma$ , número de enlaces  $\pi$  y geometría molecular.
- $\text{CN}^-$  (también describe el diagrama de OM y calcula el OE)
  - $(\text{CN})_2$
  - $\text{OCN}^-$
  - $(\text{SCN})_2$
- (c) Hay evidencias experimentales de la existencia de las especies  $(\text{CN})_2$ ,  $(\text{SCN})_2$  y  $(\text{SeCN})_2$ . Por el contrario, aún no se ha detectado la formación del compuesto molecular  $(\text{OCN})_2$ . Proponga una explicación que justifique **ambas** afirmaciones.

**Problema 4. (20 Puntos)**

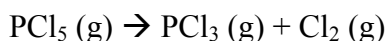
A partir de la siguiente información:

- En condiciones estándar el P es sólido y tanto el  $\text{Cl}_2$  como el  $\text{PCl}_3$  son gaseosos.  
El  $\Delta H_f^0$  del  $\text{PCl}_3$  (g) es  $-320$  kJ/mol  
La entalpía de sublimación del P es  $+317$  kJ/mol  
La entalpía de disociación del  $\text{Cl}_2$  (g) es  $+243$  kJ/mol



**ENUNCIADO**

- (a) Plantea las reacciones asociadas a los cambios entálpicos informa
- (b) Calcula la entalpía de unión promedio P-Cl por mol en el  $\text{PCl}_3$ .
- (c) Sabiendo que el  $\Delta H$  del  $\text{PCl}_5$  (g) es  $-375 \text{ kJ/mol}$ , calcula el  $\Delta H$  y el  $\Delta U$  de la siguiente reacción a  $350 \text{ K}$ :



Nota: Considera que no hay cambios de estado en reactivos ni productos al pasar de  $298$  a  $350 \text{ K}$ .

- (d) Si colocas  $0,01$  moles de  $\text{PCl}_5$  (g) en un calorímetro a presión constante a  $350 \text{ K}$  y dejas que ocurra la siguiente reacción:  $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$
- Determina cuál será la temperatura final del sistema si la constante del calorímetro es  $30 \text{ J/K}$ .

Datos útiles:

$$C_p^0 \text{PCl}_3 (\text{g}) = 71,8 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$C_p^0 \text{PCl}_5 (\text{g}) = 112,8 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$C_p^0 \text{Cl}_2 (\text{g}) = 33,9 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

**Problema 5. (20 Puntos)**

- (a) Para preparar  $100,0 \text{ mL}$  de una solución reguladora de  $\text{pH } 4,00$  (Solución B) se dispone únicamente de una solución de ácido acético  $0,50 \text{ M}$  (Solución A,  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) y de hidróxido de sodio sólido.
- i- Explica, mediante la ecuación química correspondiente, como se puede preparar dicha solución reguladora (Solución B).
- ii- Calcula los gramos de  $\text{NaOH}$  (s) que se deben usar para preparar la Solución B (supone que la adición de hidróxido de sodio sólido a la solución de ácido acético no produce variación de volumen). Calcula, además, las concentraciones de las especies que conforman la solución reguladora.
- iii- Si a una porción de  $20,0 \text{ mL}$  de la solución reguladora preparada (Solución B) se le añaden  $5,0 \text{ mL}$  de una solución de ácido clorhídrico  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ , calcula la variación de  $\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH}$ ) que se produce.
- iv- Si ahora cuentas con  $20,0 \text{ mL}$  de una solución reguladora de  $\text{pH } 4$ , también formada por ácido acético/acetato de sodio pero de concentración total  $0,005 \text{ M}$  (Solución C), calcula la variación de  $\text{pH}$  que se produce por el agregado de  $5,0 \text{ mL}$  de una solución de ácido clorhídrico  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ .



**ENUNCIADO**

v- Calcula la variación de pH si se añaden los 5,0 mL de ácido clorhídrico  $1,0 \times 10^{-2}$  M a 20,0 mL de la solución de ácido acético inicial (Solución A).

vi- Ordena en forma CRECIENTE a las soluciones (A, B y C) en base a su poder regulador a pH = 4.

Datos: Ar Na: 23; Ar O: 16; Ar H: 1

(b) Para eliminar impurezas de 1,35 g de un precipitado de  $\text{PbI}_2$  se dispone de 250 ml de agua destilada y 250 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{I}$  0,1 M.

i- ¿Cuál de los dos líquidos utilizaría como solución de lavado?

ii- ¿Cuántos gramos de precipitado se perderían concluido el lavado, con la solución elegida en i-?

Datos: Solubilidad  $\text{PbI}_2$  en agua =  $1,2 \times 10^{-5}$  M; Mr  $\text{PbI}_2$  = 461,00