

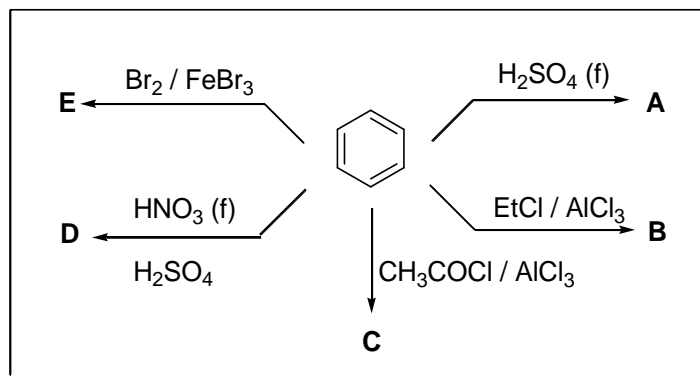


(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

**EJERCICIO 1. (30 Puntos)**

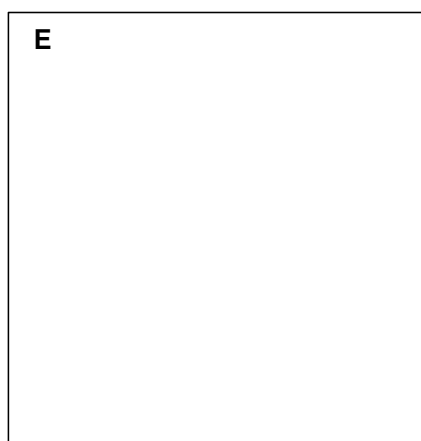
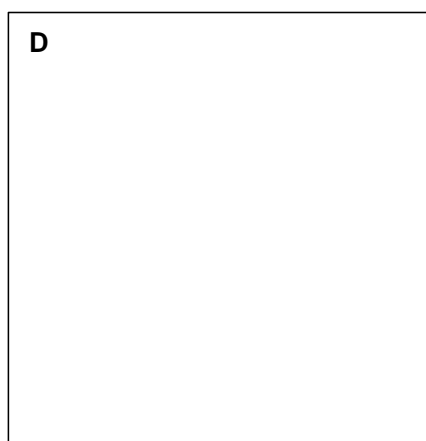
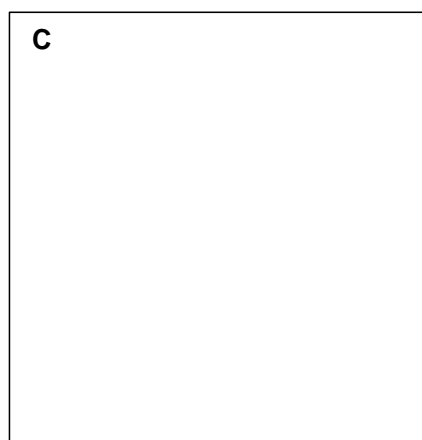
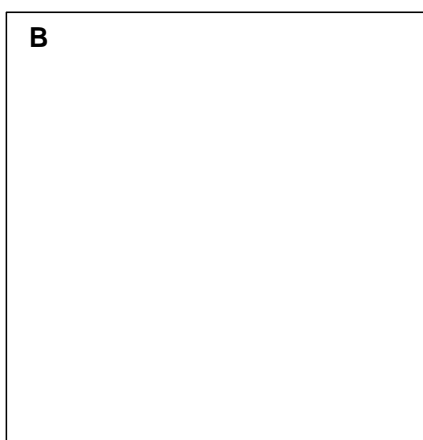
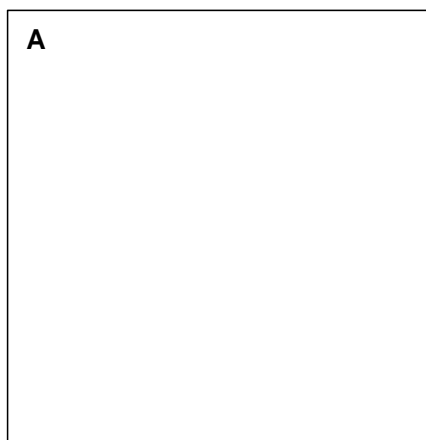
**69 Marcas Totales**

El anillo bencénico reacciona con los reactivos que se muestran en el *Esquema 1*.



*Esquema 1*

(a) Dibuja los compuestos A – E en los correspondientes casilleros.



**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



(b) ¿De qué tipo de reacción se tratan las transformaciones químicas del ítem (a)? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente casillero.

- (i) E<sub>1</sub>       (ii) SN<sub>2</sub>       (iii) Sustitución electrofílica aromática
- (iv) Adición electrofílica       (v) Sustitución nucleofílica aromática

(c) Escribe las ecuaciones químicas balanceadas del proceso de formación del electrófilo para las reacciones de obtención de los compuestos **B**, **D** y **E** que se muestran en el Esquema 1.

*Para la obtención de B*

*Para la obtención de D*

*Para la obtención de E*



(d) Dibuja las estructuras resonantes del intermediario de reacción y el diagrama de energía ( $\Delta G$  vs. coordenada de reacción) para la transformación química del benceno al compuesto **D** (ver *Esquema 1*).

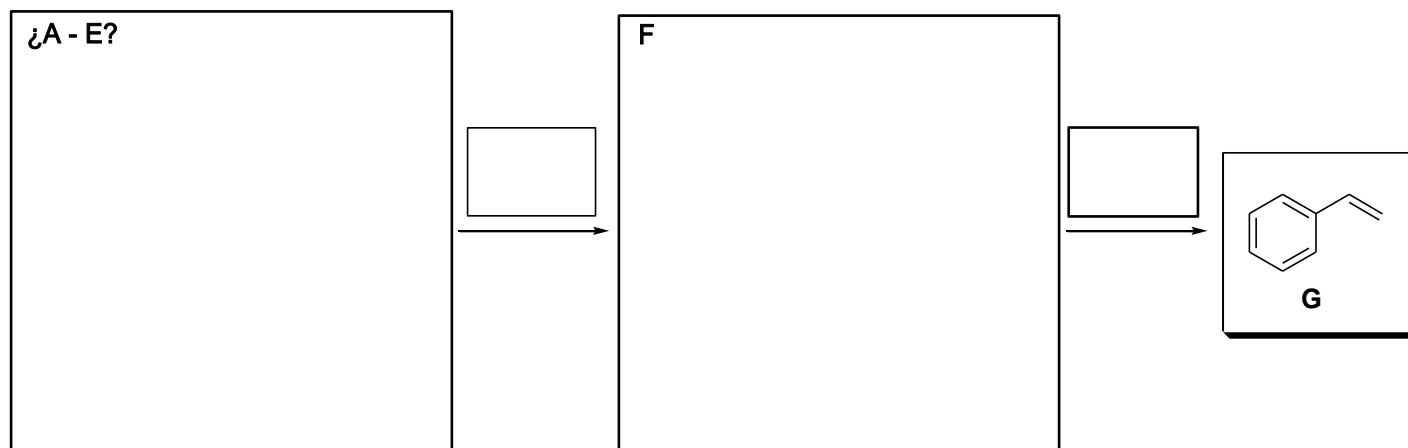
*Estructuras de resonancia*

*Diagrama de energía*

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



(e) El producto **G** se sintetiza fácilmente en dos pasos de reacción a partir de uno, y sólo uno, de los compuestos **A – E** obtenidos en el ítem (a) (ver *Esquema 1*).



Los reactivos necesarios para llevar a cabo dicha síntesis están presentes en la siguiente serie de reactivos inorgánicos:

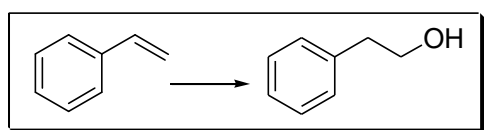
- (1)  $\text{PCl}_5 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $25^\circ\text{C}$       (2)  $\text{HCl} / \text{THF}$ , calor      (3)  $\text{H}_2 / \text{Pt} - \text{C}$       (4)  $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$ , calor  
(5) i)  $\text{LiAlH}_4 / \text{éter}$  ( $-78^\circ\text{C}$ ); ii)  $\text{H}^+$       (6)  $\text{KMnO}_4 / \text{NaOH}$  / reflujo a  $100^\circ\text{C}$

(i) Dibuja la estructura del compuesto que hayas seleccionado entre los compuestos **A** y **E** en el correspondiente casillero.

(ii) Dibuja la estructura del intermediario de reacción **F** en el correspondiente casillero.

(iii) Escribe en el correspondiente casillero el número del reactivo necesario para realizar dichas transformaciones.

(f) ¿Cuál es el reactivo que permite llevar a cabo la siguiente reacción química? Marca con una cruz (**X**) la respuesta que consideres correcta en el casillero correspondiente.



(1) i)  $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{éter}$ ;  
ii)  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaOH}$

(3) i)  $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
ii)  $\text{NaBH}_4$

(2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30%

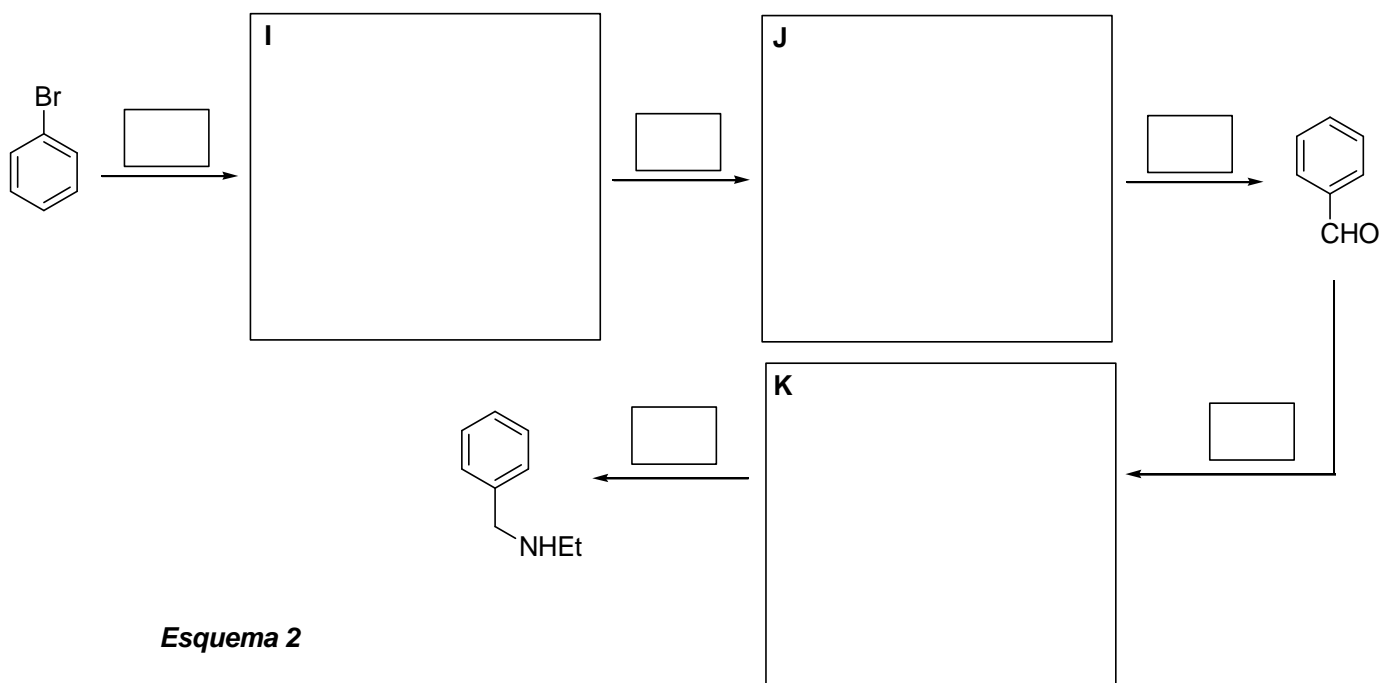
(4)  $\text{HCl} / \text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



(g) La *N*-bencil-*N*-etilamina (**H**) se puede sintetizar fácilmente a partir de bromobenceno, de acuerdo con la secuencia de reacciones que se muestran en el *Esquema 2*. Los reactivos necesarios para lograr la secuencia sintética se muestran a continuación:

- 1) EtNH<sub>2</sub> / pH = 4.5    2) CrO<sub>3</sub> / Piridina    3) Br<sub>2</sub> / FeBr<sub>3</sub>    4) CH<sub>2</sub>O  
5) Mg<sup>0</sup> / éter    6) CH<sub>3</sub>I    7) NaBH<sub>3</sub>CN/MeOH



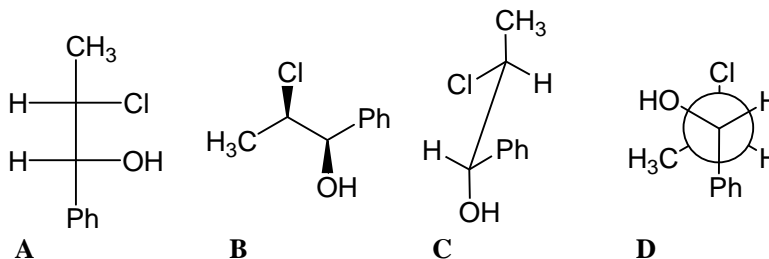
Dibuja las estructuras de los compuestos **I**, **J** y **K** en los respectivos casilleros y escribe en los correspondientes casilleros el número del reactivo necesario para realizar las transformaciones que se muestran en el *Esquema 2*.



**EJERCICIO 2. (35 Puntos)**

**70 Marcas Totales**

(a) Se cuenta con los siguientes compuestos:



(i) Indica cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas (**C**) o incorrectas (**I**). Escribe las letras **C** o **I** en los correspondientes casilleros.

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

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

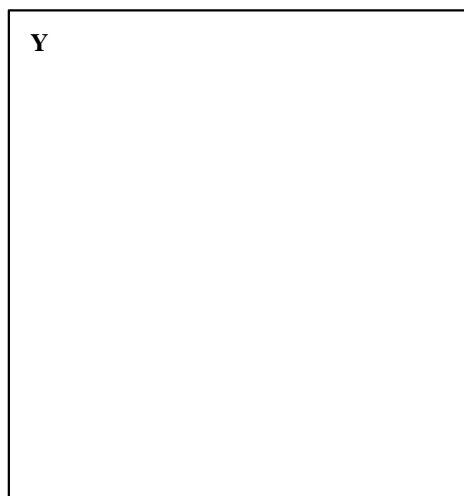
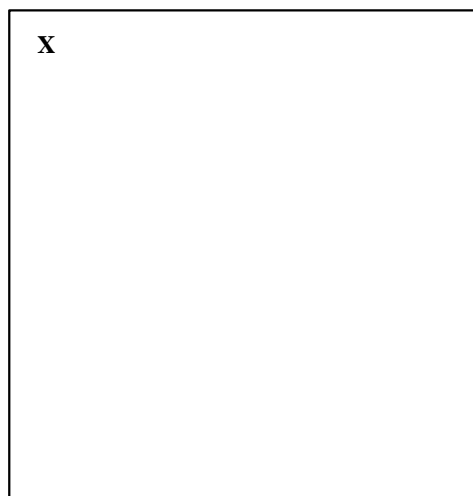
(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

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

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

(vi) Los compuestos **A** y **C** son idénticos

(ii) El tratamiento del compuesto **A** con  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  y calor da dos compuestos **X** e **Y**. Dibuja las estructuras de los productos **X** e **Y** en los correspondientes recuadros.



(iii) ¿Qué relación de estereoisomería presentan los compuestos **X** e **Y**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



(i) Los compuestos **X** e **Y**  
son enantiómeros

(iii) Los compuestos **X** e **Y**  
son diastereómeros

(ii) Los compuestos **X** e **Y**  
son isómeros geométricos

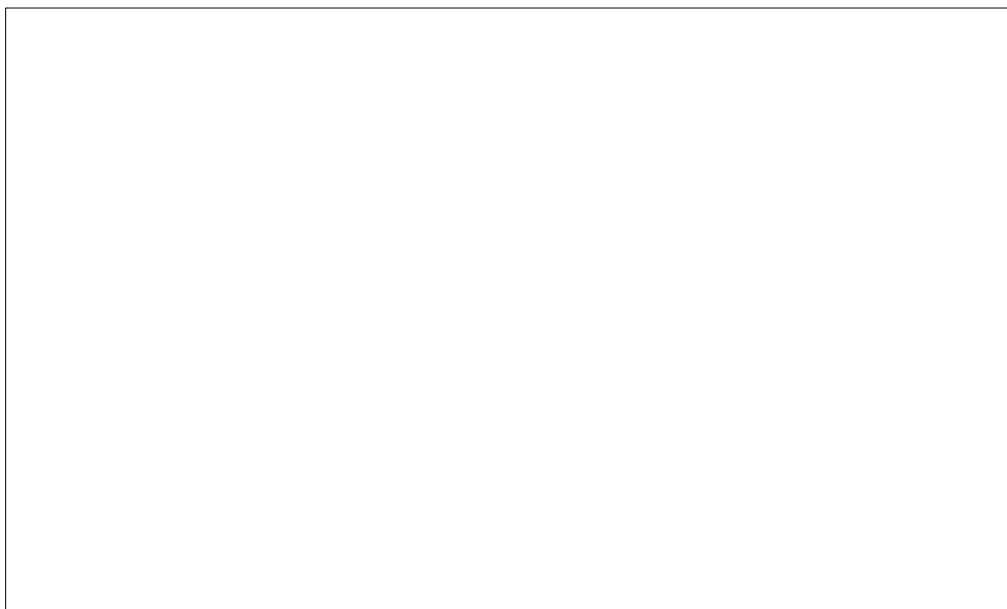
(iv) Los compuestos **X** e **Y**  
no presentan estereoisomería

(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **A** en **X** e **Y** en el correspondiente recuadro.

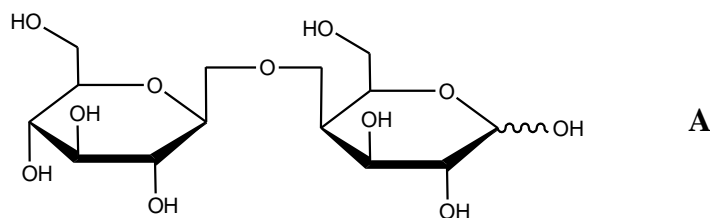
(b) Dibuja la estructura de un triglicérido en el recuadro que presente las siguientes características: **i)** actividad óptica, **ii)** consume 1 mol de hidrógeno ( $H_2$  / Pt), **iii)** la hidrólisis básica libera sólo dos tipos de ácidos grasos, en relación 2 a 1, y **iv)** que su fórmula molecular sea  $C_{15}H_{24}O_6$ .



(c) Dibuja la estructura del metil glicósido de la  $\alpha$ -D-Glucosa en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro.



(d) Se cuenta con el siguiente hidrato de carbono,



Indica si las siguientes afirmaciones son correctas o incorrectas escribiendo las letras **C** o **I** en los recuadros.

(i) El compuesto **A** es un trisacárido.

(ii) El compuesto **A** es un azúcar reductor y por eso mutarrota en una solución acuosa.

(iii) El compuesto **A** reduce una solución de  $\text{AgNO}_3$  dando un precipitado de  $\text{Ag}^\circ$ .

(iv) El compuesto **A** consume 3 moles de  $\text{NaIO}_4$ .

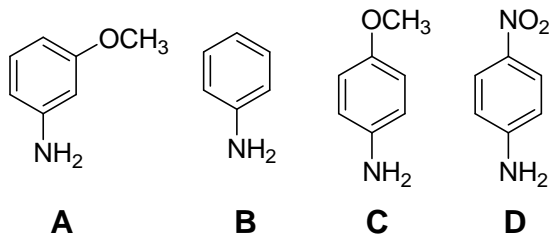
(v) El compuesto **A** no reacciona con una solución de  $\text{Br}_2$  en agua.

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**

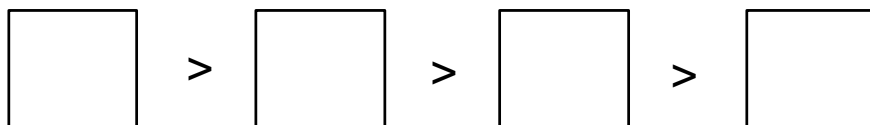




(e) Dadas las siguientes anilinas,



Ordénalos por *basicidad creciente* escribiendo la letra de identificación de cada compuesto en el correspondiente recuadro.





**EJERCICIO 3. (35 Puntos)**

**113 Marcas**

**Parte A**

El ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) es un ácido mineral que se forma al disolverse el óxido de azufre (IV) en agua. Es un líquido incoloro, inestable y de fuerte olor; se emplea en la síntesis de productos químicos y medicinales, en la elaboración del papel, como reactivo analítico y para el refinado de productos derivados del petróleo. Es un agente reductor potente y se puede usar, por ejemplo, para blanquear manchas en materiales dañados por cloro. Se puede formar cuando el óxido de azufre (IV) se disuelve en las gotas de lluvia, causando lluvia ácida. El diagrama de especiación del ácido sulfuroso a  $T = 25^\circ \text{C}$  se presenta a continuación:

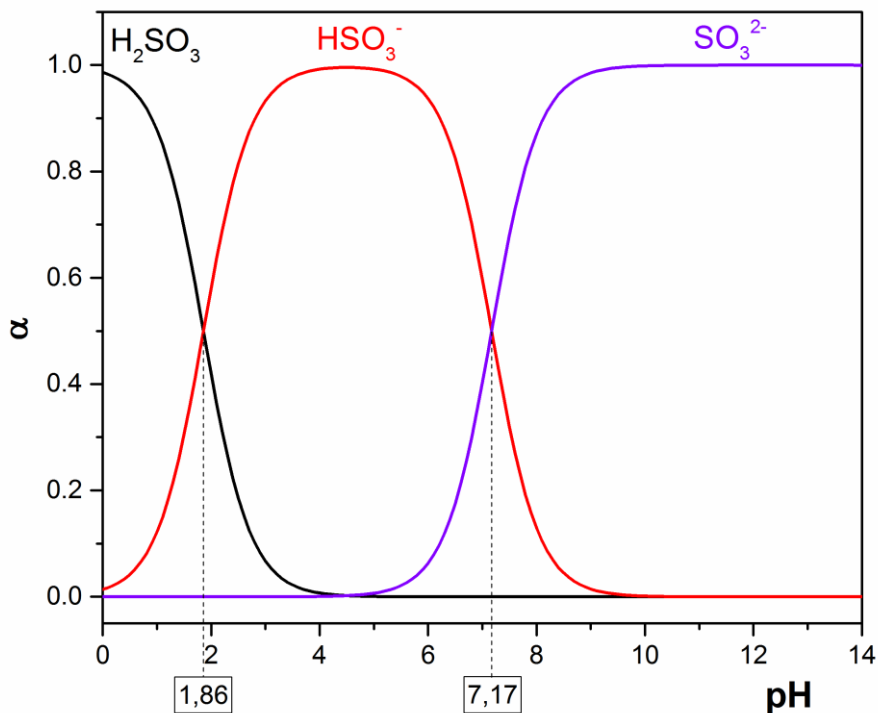


Diagrama de especiación ( $\alpha$  vs.  $\text{pH}$ ) del  $\text{H}_2\text{SO}_3$  a  $T = 25^\circ \text{C}$

(a) Indica cuál/es será/n la/s especie/s predominantes a cada uno de los pH señalados en el siguiente recuadro:

pH = 1,30 : \_\_\_\_\_

pH = 4,60 : \_\_\_\_\_

pH = 9,50 : \_\_\_\_\_

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



(b) Determina el pH de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  de concentración analítica  $3 \times 10^{-2}$  M.

pH = \_\_\_\_\_

(c) Si ahora se cuenta con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  de concentración  $5 \times 10^{-5}$  M, se observa que el pH de la solución es 4,30. Marca con una “X” las respuestas que consideres correctas, en los recuadros correspondientes:

1- El pH de la solución está dado exclusivamente por la primera disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

2- La primera disociación ácida del  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ocurre en forma completa.

3- Si se realiza una dilución 1:10 de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $5 \times 10^{-5}$  M ambas disociaciones ácidas del  $\text{H}_2\text{SO}_3$  contribuyen al pH medido.

4- En una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $K_{a1} = \infty$ ;  $K_{a2} = 2 \times 10^{-2}$ ) de concentración  $5 \times 10^{-5}$  M el pH medido será también 4,30.

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



- (d) Si en una solución se cumple que la fracción  $\alpha$  de  $\text{HSO}_3^-$  vale 0,65 y la fracción  $\alpha$  de  $\text{SO}_3^{2-}$  vale 0,35, determina la fracción  $\alpha$  de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  en el equilibrio.

$\alpha$  de  $\text{H}_2\text{SO}_3 =$  \_\_\_\_\_

- (e) Si a 50 mL de una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,25 M se le agregan 25 mL de solución de  $\text{HCl}$  0,20 M y la solución resultante se lleva a 100,0 mL finales con agua destilada, determina el poder regulador  $\beta$ . Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Recuerda que el poder regulador ( $\beta$ ) se puede expresar de la siguiente manera:

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



$$\beta = 2,303 \left( [H^+] + [OH^-] + \frac{K_a [H^+] C_{total}}{(K_a + [H^+])^2} \right)$$

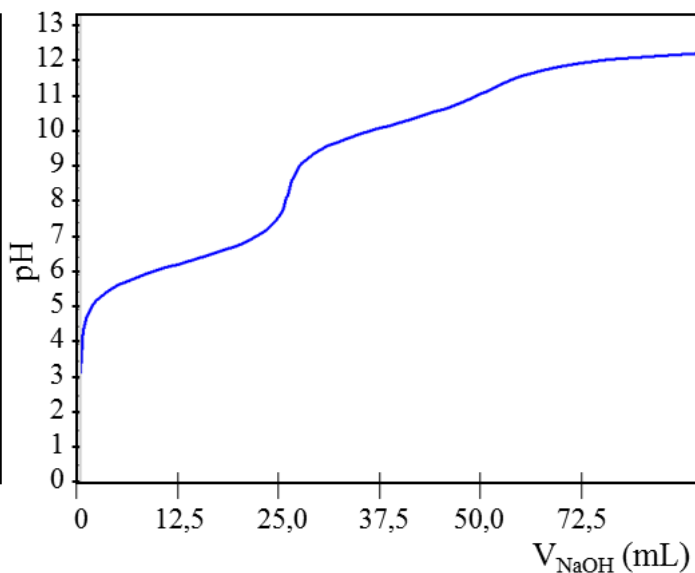
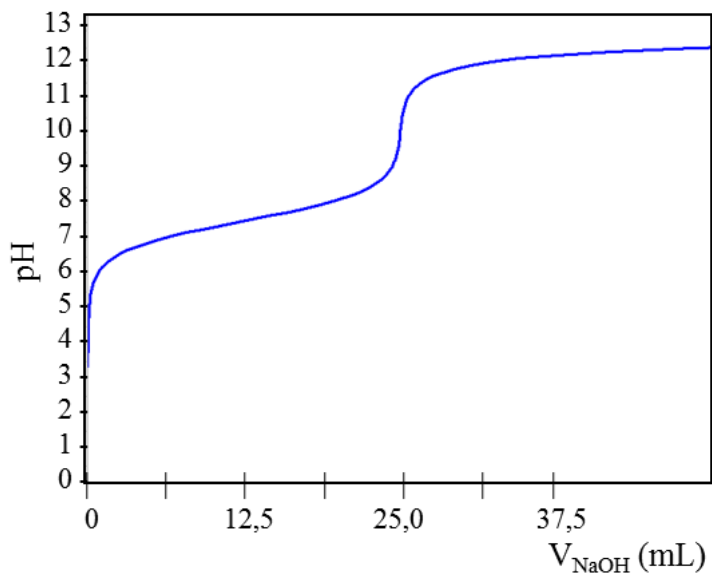
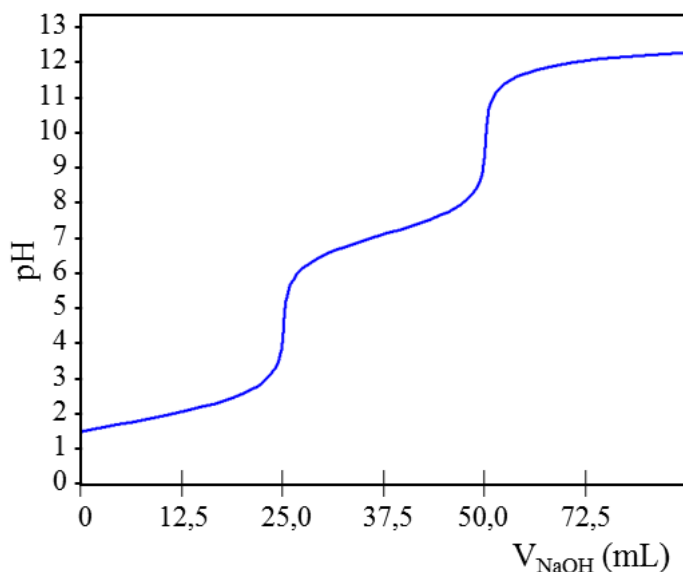
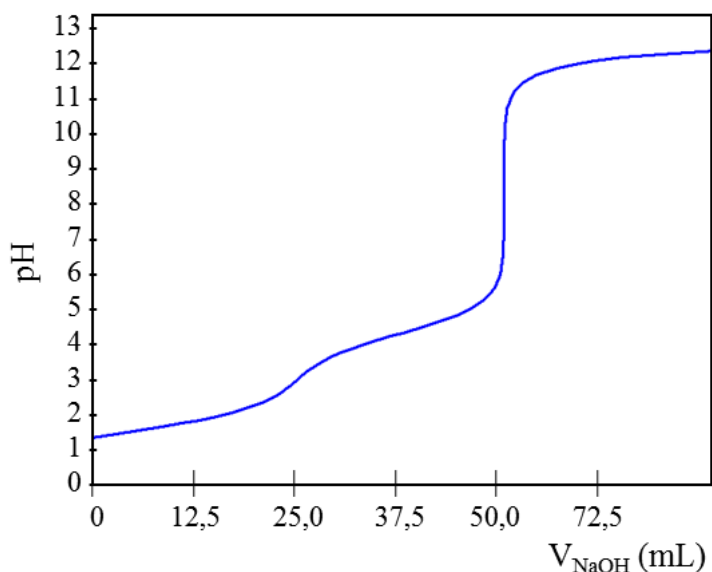
Donde  $[H^+]$  = concentración de  $H^+$  en la solución;  $[OH^-]$  = concentración de  $OH^-$  en la solución;  $K_a$  = constante de acidez de la especie ácida de la solución;  $C_{total}$  = concentración total de la solución.

$\beta =$  \_\_\_\_\_ M

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



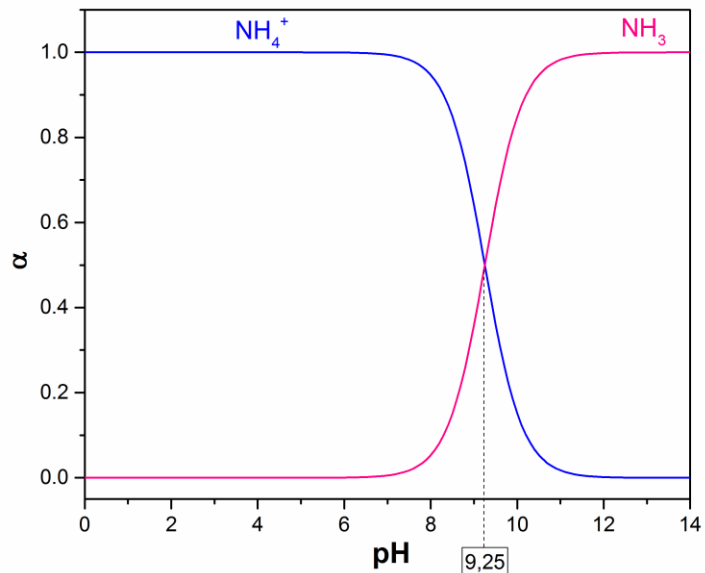
- (f) Una titulación ácido-base puede seguirse potenciométricamente, es decir, midiendo el pH de la solución contenida en el erlenmeyer (donde se encuentra la solución del titulado) luego de agregados sucesivos de la solución de titulante. La curva de titulación obtenida (pH vs. volumen de titulante) contiene información útil si se desconoce la identidad de la especie ácida o básica que se está titulando. A continuación se presentan 4 curvas de titulación ácido-base obtenidas durante la titulación de distintos ácidos (todos ellos de concentración 0,100 M) con NaOH de idéntica concentración. Selecciona el gráfico que corresponde a la titulación de 25,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  0,100 M con NaOH 0,100 M.



NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



- (g) Calcula el número de moles de  $\text{NH}_3$  que es necesario agregar a 50,0 mL de una solución de  $\text{NaHSO}_3$  de concentración 0,125 M para que el pH de la solución resultante sea 7,00. Dentro del recuadro de respuesta encontrarás el diagrama de especiación del  $\text{NH}_3$ . Puedes suponer que el agregado de  $\text{NH}_3$  no modifica el volumen de la solución.



Moles de  $\text{NH}_3$  = \_\_\_\_\_

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



(h) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes:

1- A pH = 7, el poder regulador  $\beta$  de una solución donde  $[\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}} = 0,100 \text{ M}$  es prácticamente idéntico al de una solución donde  $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{total}} = 0,100 \text{ M}$  ( $\text{pK}_a$ 's  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 2,30; 7,20; 12,32$ ).

2- Si a 50,0 mL de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  0,250 M se le agrega igual volumen de una solución de  $\text{NH}_3$  0,250 M, se obtiene una solución donde las especies predominantes son  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{HSO}_3^-$ .

3- En la titulación ácido-base de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $K_{a1} = \infty$ ;  $K_{a2} = 2 \times 10^{-2}$ ) con NaOH de idéntica concentración se observan dos puntos de equivalencia.

4- Si a 10,00 mL de una solución donde  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}] = 0,001 \text{ M}$  se le agregan  $n$  moles de NaOH el cambio de pH observado es el mismo que si esos  $n$  moles de NaOH se agregasen a 10,00 mL de una solución donde  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}] = 0,100 \text{ M}$ .


**Parte B**

(i) El  $\text{PbSO}_4$  y el  $\text{BaSO}_4$  son sales insolubles, cuyas constantes de producto de solubilidad a  $T = 25^\circ \text{C}$  valen  $6,3 \times 10^{-7}$  y  $1,1 \times 10^{-10}$ , respectivamente. Calcula las concentraciones de  $\text{Pb}^{2+}$  y de  $\text{Ba}^{2+}$  en soluciones saturadas de  $\text{PbSO}_4$  y de  $\text{BaSO}_4$  reguladas a pH = 5 ( $\text{pK}_{a2} \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,70$ ).

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

$[\text{Ba}^{2+}] =$  \_\_\_\_\_ M

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**





- (j) Se tienen 250,0 mL de una solución, regulada a  $\text{pH} = 4$ , que contienen 0,250 moles de  $\text{PbSO}_4$  (s), en equilibrio con sus iones en solución. Se desea transformar el 80% de los moles de  $\text{PbSO}_4$  (s) en  $\text{PbS}$  (s), mediante el agregado de alguna fuente de sulfuros (por ejemplo  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Datos:  $K_{\text{ps}} \text{PbS} = 3 \times 10^{-28}$ ;  $K_{\text{a}}^{\text{1}} \text{H}_2\text{S} = 1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-14}$ .

- (j-1) Calcula la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  que tendrá una solución saturada de  $\text{PbS}$  a  $\text{pH} = 4$ .

$[\text{H}_2\text{S}] = \text{_____ M}$

- (j-2) Determina el número de moles de  $\text{Na}_2\text{S}$  que deberás agregar a los 250,0 mL de la solución para lograr transformar el 80 % de los moles de  $\text{PbSO}_4$  (s) en  $\text{PbS}$  (s). Puedes asumir que el  $\text{pH}$  se mantiene regulado en 4 durante todo el proceso.

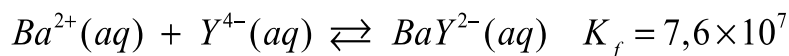
**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



Moles de  $\text{Na}_2\text{S}$  = \_\_\_\_\_

El ácido etilendiaminotetraacético, conocido como EDTA, es una sustancia utilizada como agente quelante que puede formar iones complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos, sobre todo en Química Analítica. Se trata de un ácido hexaprótico, al que se lo puede representar como  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ . Sus dos primeras constantes de acidez son muy grandes, por lo que en solución acuosa existe principalmente como  $\text{H}_4\text{Y}$ . Las cuatro constantes de acidez de  $\text{H}_4\text{Y}$  valen  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-10}$  a  $T = 25^\circ \text{C}$ . Se conoce, además, que la forma completamente desprotonada del EDTA, es decir el  $\text{Y}^{4-}$ , es la única que forma complejos quelato, de estequiometría 1:1, con los cationes metálicos.

En el caso del ion  $\text{Ba}^{2+}$ , la reacción de complejación es la siguiente:



(k) Si a 25,0 mL de una solución de  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$  se le agregan 25,0 mL de solución donde  $[\text{EDTA}]_{\text{total}} = 0,015 \text{ M}$  y la solución resultante se regula a  $\text{pH} = 10$ , determina la concentración de  $\text{Ba}^{2+}$  en el equilibrio.

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



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

(I) Marca con una “X” las respuestas que consideres correctas, en los recuadros correspondientes:

1- La solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,100 M será mayor que la observada en una solución regulada a  $\text{pH} = 5$ .

2- La solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  en una solución que contiene EDTA a  $\text{pH} = 10$  es mayor que la observada en una solución regulada a  $\text{pH} = 5$  sin EDTA.

3- La cantidad de  $\text{BaY}^{2-}$  formada al agregarle 0,01 moles de EDTA a 1 L de solución de  $\text{Ba}^{2+}$  0,01 M será mayor a  $\text{pH} = 10$  que a  $\text{pH} = 2$ .


**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**