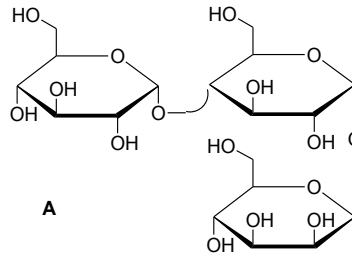




Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

Problema 1. (35 Puntos)

(a) Las enzimas son reactivos muy utilizados en Química Orgánica. Se caracterizan por ser reactivos específicos, por ejemplo, son capaces de reconocer las uniones glicosídicas α y β de los polisacáridos y, además, hidrolizarlas específicamente. Se cuenta con el siguiente trisacárido **A**.



¿Qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con α -glicosidasa? Dibújalos en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro.

(b) ¿Qué entiende por el fenómeno de mutarrotación? Marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas.

(1) La mutarrotación se observa cuando un azúcar se encuentra en su forma hemiacetálica.

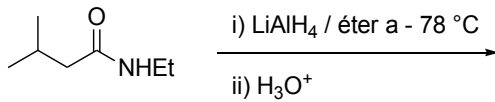
(2) La mutarrotación se observa cuando un azúcar se encuentra como metil glicósido.

(3) La mutarrotación se observa sólo en disacáridos.

(4) La mutarrotación se observa sólo en azúcares reductores.

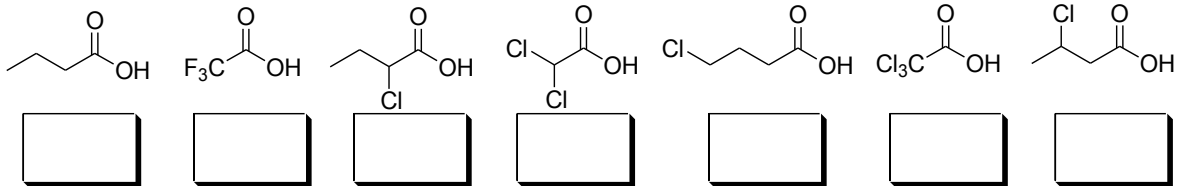


(c) Dibuja el producto que se obtiene en la siguiente reacción en el correspondiente recuadro.



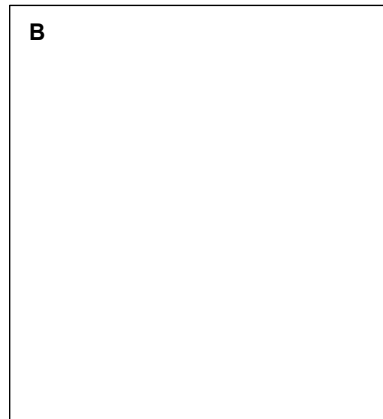
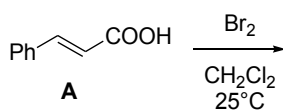
Producto

(d) Asigna los valores de pK_a a cada una de las moléculas que se indican a continuación en los correspondientes recuadros.

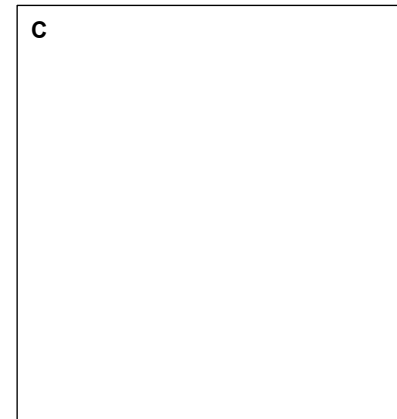


Valores de pK_a : 0,23; 0,64; 1,26; 2,84; 4,06; 4,52; 4,82.

(e) Dada la siguiente reacción, dibuja en proyección de caballero los productos **B** y **C** en los correspondientes recuadros.



+



(f) ¿Cuál es la relación de estereoisomería presentan los compuestos **B** y **C**. Marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas.

Enantiómeros

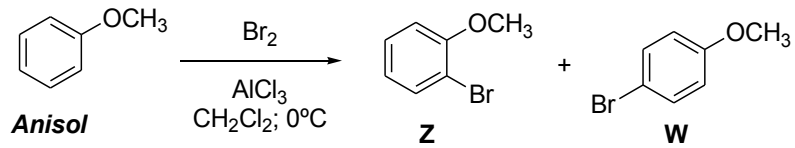
Diasterómeros

Enantiómeros
Conformacionales

Isómeros
geométricos



(g) Se llevó a cabo la siguiente reacción química a partir de *anisol*.



(1) ¿De qué tipo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas.

Sustitución Nucleofílica

Sustitución Electrofílica Aromática

Adición Electrofílica

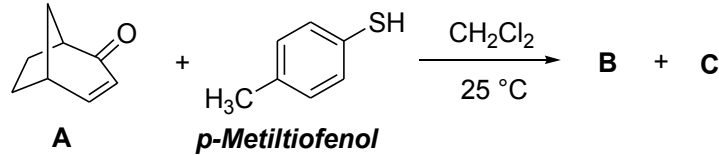
Adición Nucleofílica

(2) Escribe las estructuras resonantes del intermediario de Wheeland responsable de dar el producto **W** en el correspondiente recuadro.



Problema 2. (33 Puntos)

El tratamiento de **A** con *p*-metiltiofenol da como productos los compuestos **B** y **C** y cada uno de ellos presentan un nuevo centro estereogénico. El compuesto **B** posee una configuración absoluta igual a (*R*) en el nuevo centro estereogénico mientras que en el compuesto **C** la configuración absoluta del nuevo centro estereogénico es (*S*).



(a) Dibuja la estructura de los compuestos **B** y **C** en los correspondientes recuadros.



(b) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta el compuesto **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Dos centros estereogénicos

(ii) Tres centros estereogénicos

(iii) Cinco centros estereogénicos

(iv) Ningún centro estereogénico

(c) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan los compuestos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Enantiomería

(ii) Diastereoisomería

(iii) Isomería geométrica

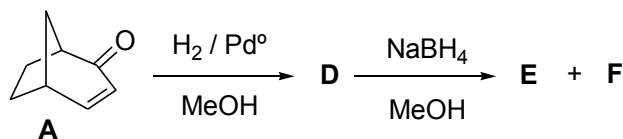
(iv) Isomería de posición

(d) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **A** en **B** y **C**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.



- (i) Adición de Michael (ii) Adición nucleofílica
(iii) Adición electrofílica (iv) Sustitución nucleofílica

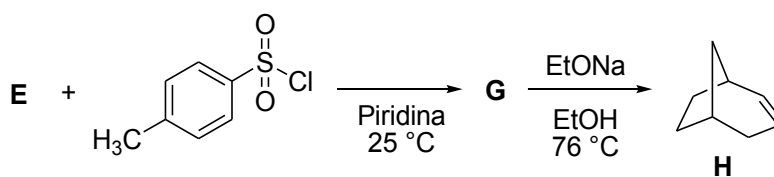
Cuando se somete al compuesto **A** a hidrogenación catalítica se forma el compuesto **D**. El tratamiento de **D** con NaBH_4 en metanol da dos compuestos **E** y **F**. El compuesto **E** presenta un nuevo centro estereogénico con configuración absoluta (**S**) mientras que el compuesto **F** posee en el nuevo centro estereogénico una configuración absoluta (**R**).



(e) Dibuja las estructuras de los compuestos **D**, **E** y **F** en los correspondientes recuadros.

D	E	F
----------	----------	----------

Finalmente, sobre el compuesto **E** se realizó la siguiente secuencia de reacciones.



(f) Dibuja la estructura del compuesto **G** en el correspondiente recuadro.



G

(g) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **E** a **G**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Adición de Michael

(ii) Adición nucleofílica

(iii) Adición electrofílica

(iv) Sustitución nucleofílica

(h) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **G** a **H** en el correspondiente recuadro.



Problema 3. (32 Puntos)

Parte A

El arsénico es un elemento natural de la corteza terrestre, ampliamente distribuido en todo el medio ambiente. Está presente en el aire, el agua y la tierra, siendo muy tóxico en su forma inorgánica. La exposición a altos niveles de arsénico inorgánico puede deberse a diversas causas, como el consumo de agua contaminada o a su uso para la preparación de comidas, para el riego de cultivos y para procesos industriales, entre otros. La exposición prolongada al arsénico inorgánico puede causar intoxicación crónica. Los efectos más característicos son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel.

Uno de los compuestos inorgánicos más conocidos del arsénico es el ácido arsénico, cuya fórmula molecular es H_3AsO_4 . En solución acuosa presenta 3 equilibrios ácido-base, cuyas constantes de acidez valen $4,9 \times 10^{-3}$, $8,9 \times 10^{-8}$ y $1,3 \times 10^{-12}$ a $T = 25^\circ\text{C}$.

También se conoce que K_w vale 1×10^{-14} a la misma temperatura.

(a) Grafica el diagrama de especiación (α vs pH) del ácido arsénico.

(b) Indica cuál/es es/son las especies predominantes del arsénico (V) en el agua de consumo, suponiendo que la misma tiene un pH aproximado de 7.

(c) Si en una solución regulada a $\text{pH} = 7,00$ la concentración de H_2AsO_4^- vale $3,50 \times 10^{-2}$ M, ¿cuál es la fracción de HAsO_4^{2-} (α de HAsO_4^{2-}) en el equilibrio?



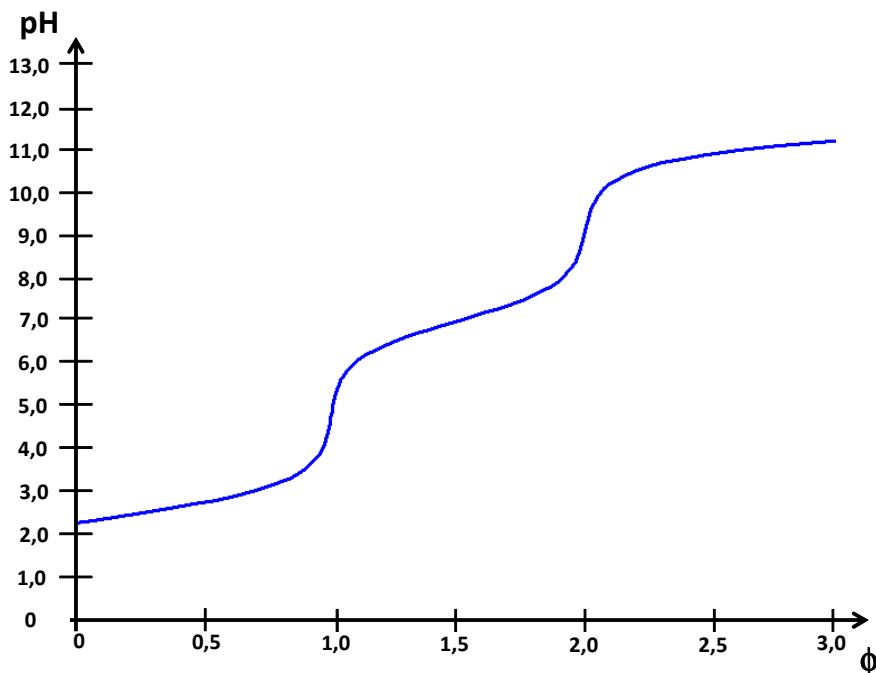
$$\alpha \text{ de } \text{HAsO}_4^{2-} = \underline{\hspace{2cm}}$$

(d) Determina la concentración de H_3AsO_4 en el equilibrio en una solución de Na_3AsO_4 0,05 M.

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$



Al laboratorio en el cual te desempeñas como técnico llega una muestra líquida incolora proveniente de desechos industriales. Te indican que debes informar la concentración de ácido arsénico en dicha muestra, para lo cual decides realizar titulaciones ácido-base utilizando una solución valorada de NaOH como titulante y algún indicador visual de punto final. Te informan, además, que la concentración de ácido arsénico aproximada en dicha muestra es 0,03 M. Un compañero de trabajo te proporciona una curva de titulación ácido-base de una solución de ácido arsénico de concentración 0,01 M, donde la titulación se llevó a cabo con NaOH 0,01 M:

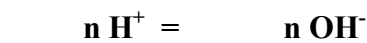


ϕ corresponde al grado de avance de la titulación y se define de la siguiente manera:

$$\text{Grado de avance} = \phi = \frac{CV}{C_0V_0}$$

donde C y V corresponden a la concentración y al volumen, respectivamente, del titulante (en este caso el NaOH), mientras que C_0 y V_0 corresponden a la concentración y al volumen, respectivamente, de la especie titulada.

(e) En base a la toda la información que te suministraron, decides llevar a cabo la titulación ácido-base de la muestra utilizando fenolftaleína como indicador visual de punto final. Entonces, si utilizas fenolftaleína como indicador visual de punto final (pK_a fenolftaleína = 8,9 ; rango de viraje = 8,3-10,0), ¿cuál es la equivalencia entre el número de moles, n , de H^+ provenientes del ácido arsénico y los de OH^- provenientes del titulante, en el punto final de la titulación?





(f) Escribe a continuación cuál es la especie de arsénico predominante en $\phi = 2$.

(g) Sabiendo entonces que la concentración aproximada de ácido arsénico en la muestra suministrada es 0,03 M, que cuentas con una bureta de 25,00 mL para realizar la titulación, una pipeta aforada de 10,00 mL para medir con precisión el volumen de la muestra y que vas a utilizar fenolftaleína como indicador visual de punto final, ¿cuál es la concentración aproximada que conviene que tenga la solución titulante de NaOH? Muestra tu razonamiento en el recuadro a continuación.

[NaOH] aproximada = _____ M

(h) Si ahora tomas 25,00 mL de la muestra suministrada y la colocas en un erlenmeyer junto con 3 gotas del indicador fenolftaleína, obtienes que el volumen de una solución valorada de NaOH de concentración 0,08 M ($f = 0,987$) que gastas hasta el viraje del indicador es de 17,1 mL. Determina los gramos de ácido arsénico en 100 mL de muestra.



Gramos de ácido arsénico en 100 mL de muestra = _____ g / 100 mL

(i) Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas en los recuadros correspondientes. Son todas referidas a la titulación ácido base del ácido arsénico.

i- En la titulación de ácido arsénico con NaOH de idéntica concentración, el volumen de NaOH consumido hasta el viraje del rojo de metilo ($pK_a = 5$) corresponde a la mitad del consumido hasta el viraje de la fenolftaleína ($pK_a = 8,9$).

ii- En $\phi = 3,0$ la única especie predominante del ácido arsénico es el AsO_4^{3-} .

iii- Para observar 3 saltos en la curva de titulación del ácido arsénico con NaOH se debería utilizar una solución de NaOH muy concentrada, capaz de desprotonar cuantitativamente (99,9 %) al HPO_4^{2-} .

iv- En $\phi = 1,5$ el pH observado es de aproximadamente 7 ya que en ese punto se ha neutralizado completamente al ácido arsénico.

v- Alrededor de $\phi = 1,5$ el pH no cambia prácticamente con el agregado de NaOH dado que en esa zona la solución tiene una buena capacidad reguladora.

vi- En $\phi = 1,0$ el pH de la solución dentro del erlenmeyer se puede estimar realizando el promedio entre los pK_{a1} y pK_{a2} del ácido arsénico.



(j) Calcula el pH en $\phi = 1,3$ si se titulan 25,00 mL de solución de ácido arsénico 0,03 M con NaOH 0,05 M. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

pH = _____

Parte B

La **cerusita** (conocida como sinónimo del carbonato de plomo (II) o mena blanca de plomo) es un mineral y constituye una de las menas más importantes del elemento plomo. El nombre procede etimológicamente del latín *cerussa* ("plomo blanco"). El mineral nativo cerusita fue mencionado así por el naturalista suizo Conrad von Gesner en el año 1565. Se conoce, además, que la constante del producto de solubilidad, K_{ps} , del $PbCO_3$ vale $7,4 \times 10^{-14}$ y que las constantes de acidez del ácido carbónico valen $4,46 \times 10^{-7}$ y $4,69 \times 10^{-11}$, todas a 25 °C.

(k) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:



i- A pH = 13 la solubilidad del PbCO_3 vale $2,72 \times 10^{-7}$ M.

ii- En una solución saturada de PbCO_3 , donde se cumple que la concentración de H^+ vale $4,69 \times 10^{-11}$ M, la concentración de HCO_3^- será idéntica a la de CO_3^{2-} .

iii- El valor de la solubilidad del PbCO_3 a pH = 10,33 no se ve modificado por el agregado de NaHCO_3 (s) a la solución, siempre con el pH regulado en 10,33.

iv- A pH = 10,33 la solubilidad del PbCO_3 es el doble del valor de la solubilidad calculada despreciando el proceso de hidrólisis del CO_3^{2-} .

v- En una solución saturada de PbCO_3 regulada a pH = 10,33, la concentración molar de Pb^{2+} en solución vale el doble de la concentración de CO_3^{2-} .

(I) Determina a qué pH se cumple que la solubilidad del PbCO_3 es 10 veces del valor que tendría la solubilidad de dicha sal despreciando los procesos de hidrólisis del ion carbonato.

<p>pH = _____</p>



29^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 NO ENTRENADOS
Examen

RESERVADO PARA LA OAQ

(m) A un dado pH se cumple que en una solución saturada de PbCO_3 la concentración molar del ion Pb^{2+} es el triple de la concentración molar del ion CO_3^{2-} . Determina la máxima concentración de S^{2-} que podrá tener dicha solución para que no se observe la precipitación de PbS ($K_{ps} \text{ PbS} = 3 \times 10^{-28}$).

$[\text{S}^{2-}]$ máxima = _____ M