

## MANUAL DE EJERCITACIÓN- NIVEL 3

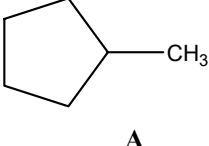
### SERIE 2

#### A. ALCANOS, ALQUENOS Y ALQUINOS- REACCIONES RADICALARIAS Y DE ADICIÓN

##### PROBLEMA 1

Tanto el cloro como el bromo reaccionan con un alcano presentando la siguiente reactividad:

	R <sub>3</sub> CH	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	RCH <sub>3</sub>
velocidad relativa de la cloración	5,2	3,9	1
velocidad relativa de la bromación	1640	82	1



**A**

- ¿Qué productos esperaba obtener si se hace reaccionar al compuesto **A** con Cl<sub>2</sub> y luz? Dibújalos.
- ¿Qué productos esperaba obtener si se hace reaccionar al compuesto **A** con Br<sub>2</sub> y luz? Dibújelos.
- ¿Cómo explicarías esta diferente selectividad de la reacción?

##### PROBLEMA 2

- Indica el reactivo necesario para sintetizar el bromuro de n-pentilo a partir de n-pentano. ¿Cuál es el mecanismo de esta reacción?
- Calcula el valor del calor de reacción ( $\Delta H^\circ$ ) de la reacción dada en el item **(a)**.

Datos:

$$\Delta H^\circ_{R-H \rightarrow R} = 100 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{R\cdot + Br\cdot} = 68 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{Br_2 \rightarrow 2Br} = 46 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{H\cdot + Br\cdot} = 87 \text{ Kcal/mol}$$

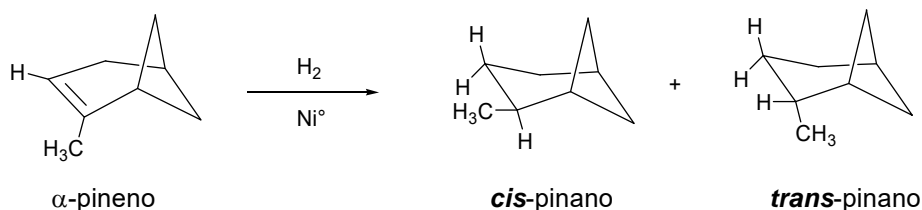
¿Qué puedes decir de la factibilidad termodinámica de la reacción?

##### PROBLEMA 3

El ciclohexeno reacciona con bromo (en baja concentración) para dar 3-bromociclohexeno. Dicha reacción se cataliza con luz visible. Propón un mecanismo para explicar esta preferencia para la sustitución en el grupo metileno vecino al doble enlace.

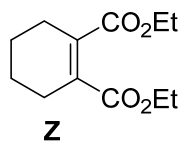
##### PROBLEMA 4

La hidrogenación (H<sub>2</sub> / Ni) del  $\alpha$ -pineno podría dar lugar a dos posibles estereoisómeros: *cis*-pinano y *trans*-pinano. Sin embargo, la reacción es estereoselectiva y se obtiene solamente 100% de *cis*-pinano. ¿Cómo explicarías este resultado experimental?



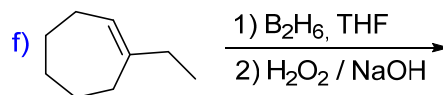
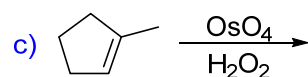
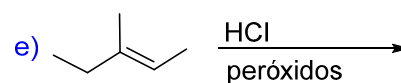
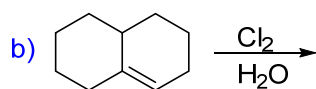
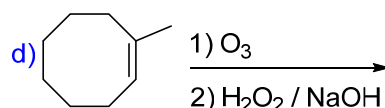
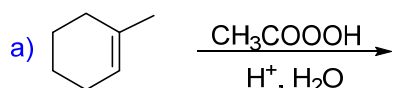
##### PROBLEMA 5

Escribe detalladamente el mecanismo de hidrogenación del diéster **Z**.



### PROBLEMA 6

En las siguientes reacciones, dibujar los productos que se forman en cada caso, incluyendo la estereoquímica. Indicar el mecanismo de reacción dibujando, cuando corresponda, el intermediario de reacción.



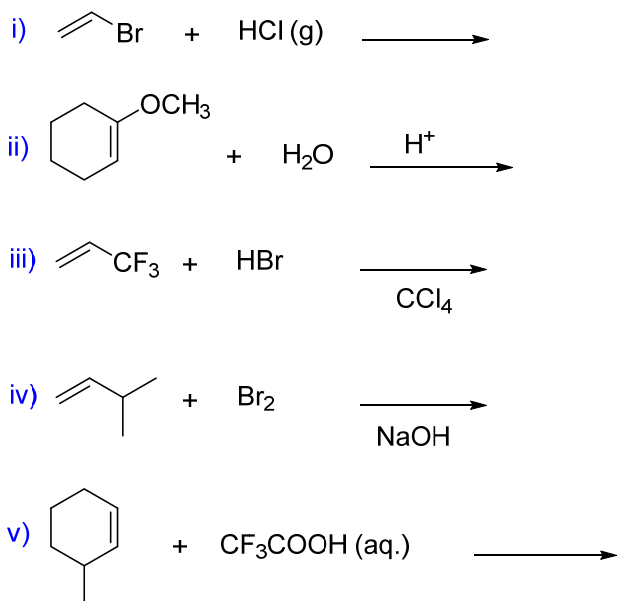
### PROBLEMA 7

Indicar cómo sintetizar los siguientes compuestos a partir del metilenciclohexano. En los casos que se obtenga más de un estereoisómero, dibujar todos los productos.



### PROBLEMA 8

Predice los productos que se obtendrían en las siguientes reacciones, incluyendo la estereoquímica cuando la hubiera:



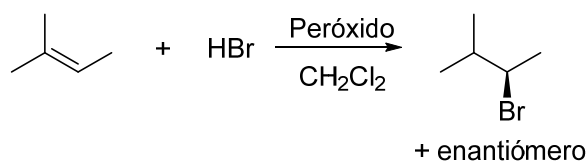
### PROBLEMA 9

La reacción de adición electrofílica de alquenos suele dar mayoritariamente o únicamente un regioisómero de los dos posibles. Esa tendencia experimental se la denomina Regla de Markovnikov. Escribiendo detalladamente el mecanismo de reacción para los siguientes casos, explique por qué se verifica dicha regla. Indique los productos que se obtienen, incluyendo la estereoquímica.



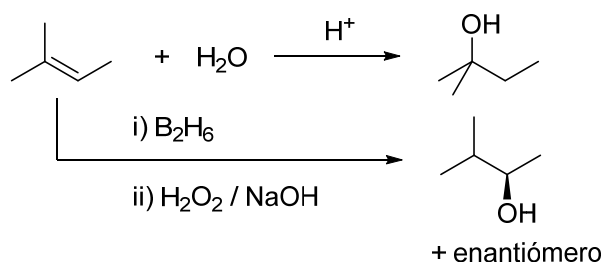
### PROBLEMA 10

¿Cómo justifica el siguiente hecho experimental? Escriba detalladamente el mecanismo de la reacción.



### PROBLEMA 11

Escribiendo detalladamente los mecanismos de reacción involucrados, justifique los siguientes hechos experimentales.

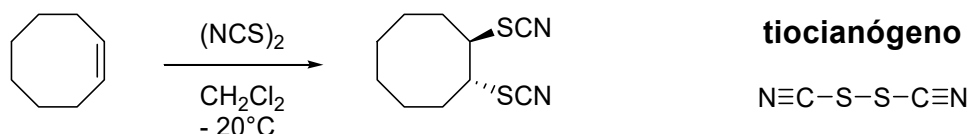


### PROBLEMA 12

La formación de glicoles, dioles vecinales, se realiza haciendo reaccionar un alqueno con tetróxido de osmio ( $\text{OsO}_4$ ) en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción tomando como ejemplo al 2-metil-2-buteno. ¿Qué otro reactivo se usa para preparar glicoles?

### PROBLEMA 13

El tiocianógeno es uno de los compuestos denominados pseudohalógenos. Reacciona con los alquenos para dar los correspondientes ditiocianatos con estereoquímica definida. Escriba un mecanismo de reacción por pasos para la reacción de tiocianogénación del cicloocteno.



### PROBLEMA 14

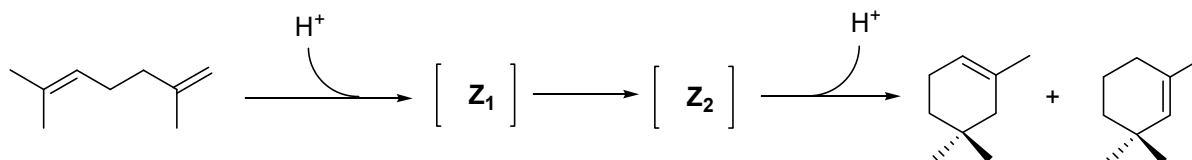
Dibuja los compuestos **X** y **W** que se indican en el esquema.



- ¿De qué tipo de reacción se trata?
- Justifica por qué uno de los productos es minoritario (se forma con un rendimiento menor a 10%).

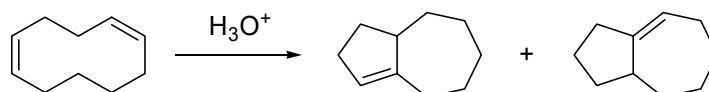
### PROBLEMA 15

Completa el mecanismo de reacción que se muestra en el siguiente esquema.



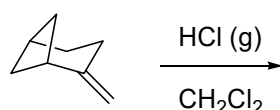
### PROBLEMA 16

Escriba detalladamente el mecanismo de la siguiente reacción de modo que justifique la formación de ambos productos.

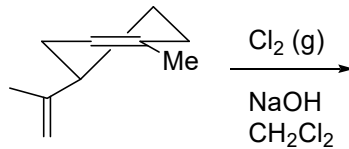


### PROBLEMA 17

¿Es posible que el carbocatión que se genera en al tratar el terpeno **A** con  $\text{HCl}$  (g) se trasponga? Justifique su respuesta.

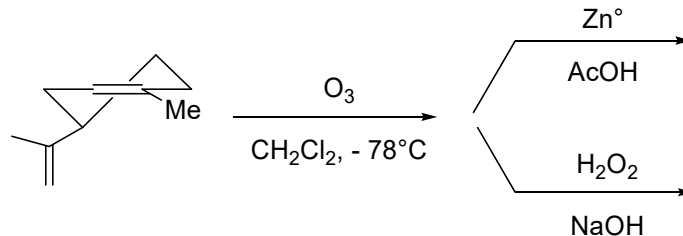


¿Qué productos se forman en la siguiente reacción? Dibújelos.



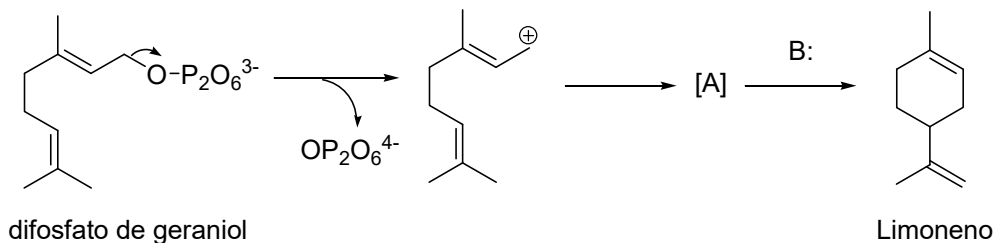
### PROBLEMA 18

Dibuja las estructuras de los productos que se obtienen en las siguientes reacciones.



### PROBLEMA 19

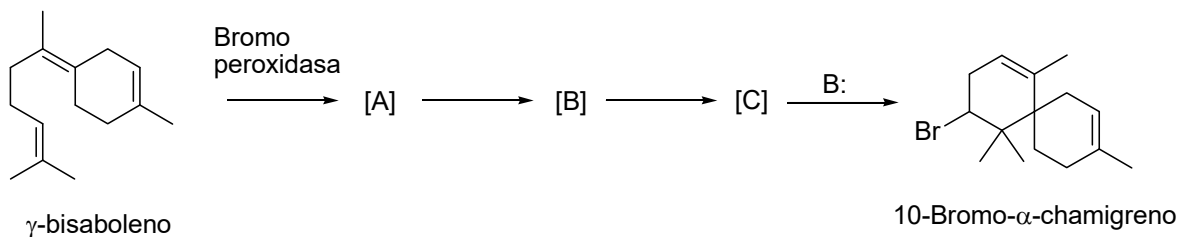
El limoneno es un terpeno presente en los limones y las naranjas y se biosintetiza a partir del difosfato de geraniol tal cual se indica a continuación:



- ¿En cuál etapa está involucrada una adición electrofílica? Justifique su respuesta.
- Dibuje el intermediario A.
- La base no especificada (B:) en el esquema es una enzima involucrada en la formación del terpeno. ¿Cuál es su función? Mediante el uso de flechas, muestra cómo actúa.

### PROBLEMA 20

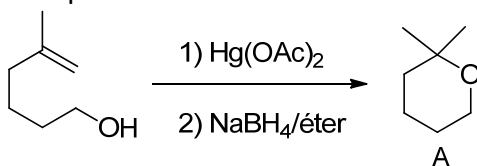
El 10-bromo- $\alpha$ -chamigreno es un compuesto que se ha aislado de un alga marina. Se piensa que la biosíntesis de dicho bromo alcano ocurre a partir del  $\gamma$ -bisaboleno, tal cual se indica en el siguiente esquema:



- Sabiendo que la bromo peroxidasa es una enzima que genera *in situ* al ion bromonio ( $\text{Br}^+$ ), dibuje el intermediario A.
- ¿Cuál es la estructura del carbocatión cíclico B? Dibújela.
- ¿Cuál es la estructura del carbocatión cíclico C? Dibújela.
- En la última etapa está involucrada una base no especificada (B:) que es la responsable de dar el 10-bromo- $\alpha$ -chamigreno eficientemente. Muestra con la ayuda de flechas cómo actúa dicha base sobre el intermediario C.
- ¿Podría haberse obtenido un isómero estructural? Si tu respuesta es afirmativa, dibuja la estructura del isómero.

### PROBLEMA 21

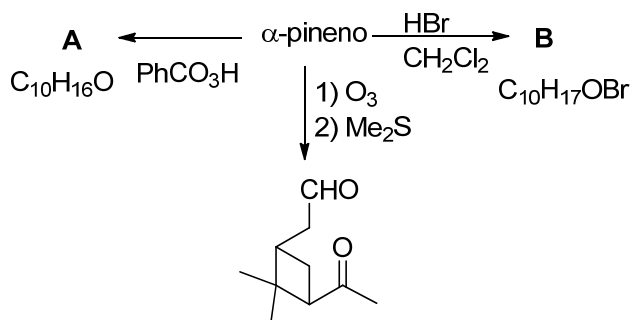
Los alquenos se suelen utilizar en síntesis orgánica para realizar reacciones de ciclación con el objeto de sintetizar heterociclos. Por ejemplo, el 2,2-dimetilpirano (A), un éter cíclico, se obtiene fácilmente a través de la siguiente transformación química:



Considerando el mecanismo de la reacción de oximercuración-desmercuración de dobles enlaces, proponer un mecanismo adecuado para la transformación química.

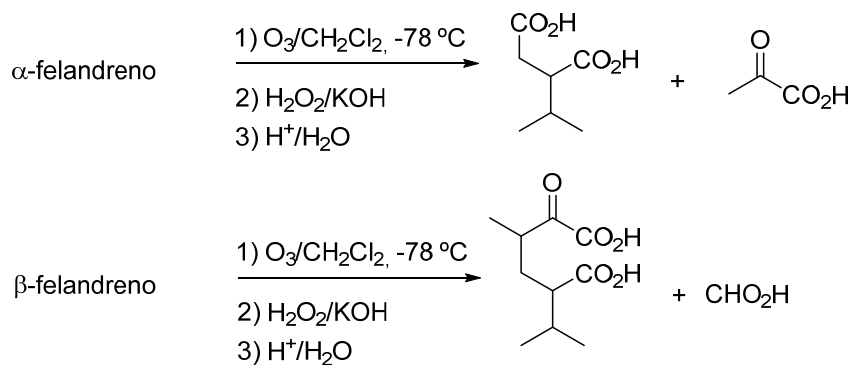
### PROBLEMA 22

El  $\alpha$ -pineno es uno de los componentes del aguarrás, un diluyente de pinturas. Su fórmula molecular es  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Elucidar la estructura del  $\alpha$ -pineno e indicar los productos que se forman en el siguiente esquema de reacciones



### PROBLEMA 23

El  $\alpha$  y el  $\beta$ -felandreno son dos compuestos isómeros de fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  con el mismo esqueleto carbonado:

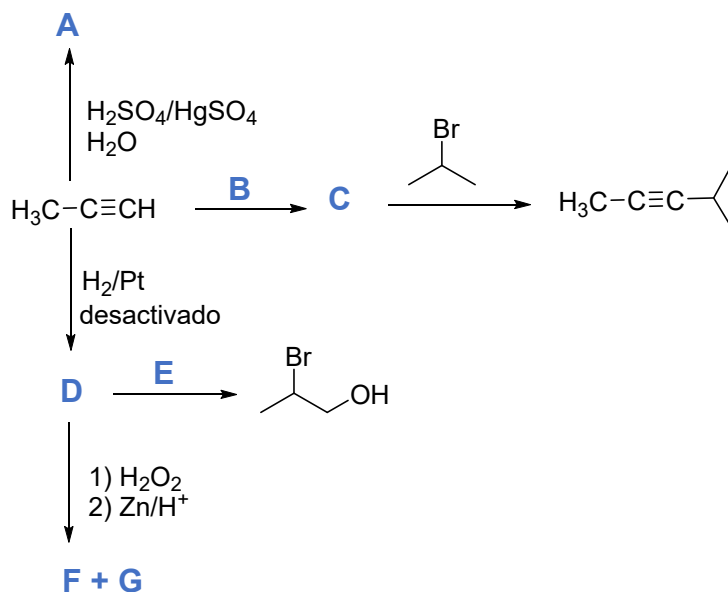


Sabiendo que ambos compuestos presentan dobles enlaces conjugados:

- i. Escriba la estructura de ambos isómeros.
- ii. Formule las reacciones involucradas en el caso del  $\alpha$ -felandreno.

### PROBLEMA 24

Indique el reactivo o el producto de la siguiente secuencia de reacciones.



### PROBLEMA 25

- ¿Por qué el trans-2-buteno da un único compuesto cuando se lo trata con  $\text{Cl}_2 / \text{CCl}_4$  mientras que el cis-2-buteno da un par de enantiómeros? Justifica.
- Justifica mediante el mecanismo de reacción, por qué el propeno da el 2-bromopropano en presencia de HBr en la oscuridad mientras que el mismo alqueno, tratado con HBr en presencia de luz o peróxidos se obtiene el 1-bromopropano.

### PROBLEMA 26

Predice cuáles son los productos de la reacción del 2-metil-1-buteno con los siguientes reactivos:

- |                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| (a) $\text{H}_2/\text{Pt}$           | (b) ICl |
| (c) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ | (d) HBr |

Esquematiza el mecanismo de reacción de los ítems (b) y (d).

### PROBLEMA 27

Indica el o los productos que se obtienen al hacer reaccionar trans-2-buteno con:

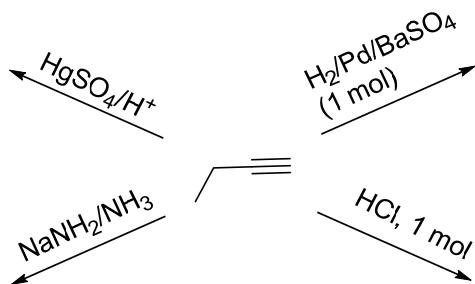
- $\text{KMnO}_4$ , diluido a pH 7
- $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ , en la oscuridad

### PROBLEMA 28

La hidrogenación de un alqueno A consumió 2 moles de hidrógeno. Posteriormente, se llevó a cabo una ozonólisis reductiva y se obtuvieron los siguientes productos:  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  y  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . ¿Cuál es la estructura de A? Justifica tu respuesta.

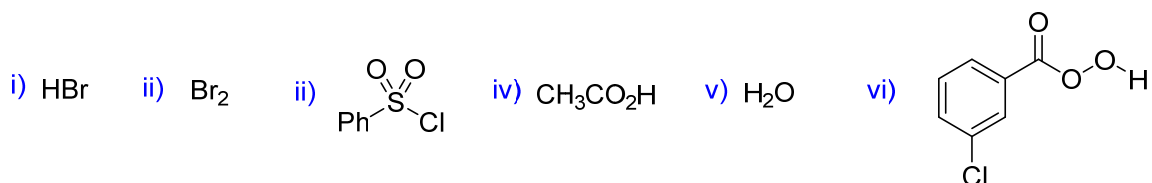
### PROBLEMA 29

Escribe los productos que se obtienen en las siguientes reacciones:

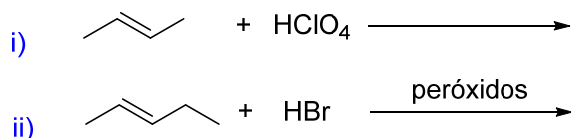


### PROBLEMA 30

- a) Teniendo en cuenta la polarizabilidad de un enlace químico, identifica cuál es el electrófilo incipiente en los siguientes reactivos usados en las reacciones de adición electrofílica:



- b) Escribe el mecanismo de las siguientes reacciones químicas:



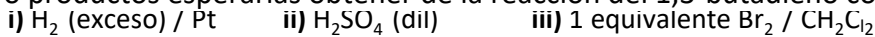
### PROBLEMA 31

¿Qué producto o productos esperarías obtener al tratar el 1-metilciclohexano con cada uno de los siguientes reactivos?

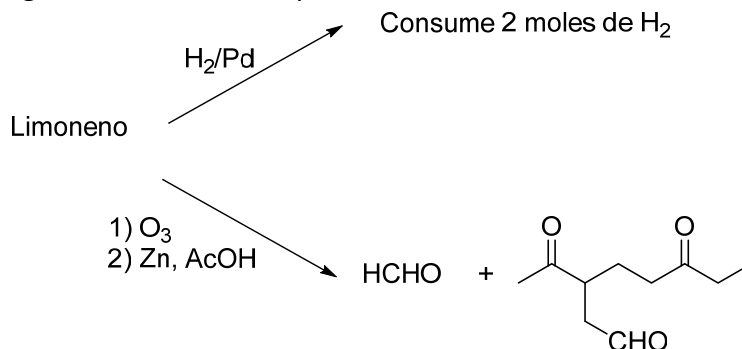
- (a) HBr / MeOH    (b) i) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / NaOH    (c) KMnO<sub>4</sub> / calor    (d) Br<sub>2</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 (e) i) Hg(OAc)<sub>2</sub> ii) NaBH<sub>4</sub>    (f) i) O<sub>3</sub> ii) Zn / AcOH    (g) ácido m-cloroperbenzoico / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25 °C

### PROBLEMA 32

- a) ¿Qué producto o productos esperarías obtener de la reacción del 1,3-butadieno con:



- b) El limoneno (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) es un hidrocarburo de origen natural que confiere a los limones su olor característico. Dada las siguientes reacciones químicas, deduce la estructura del limoneno.

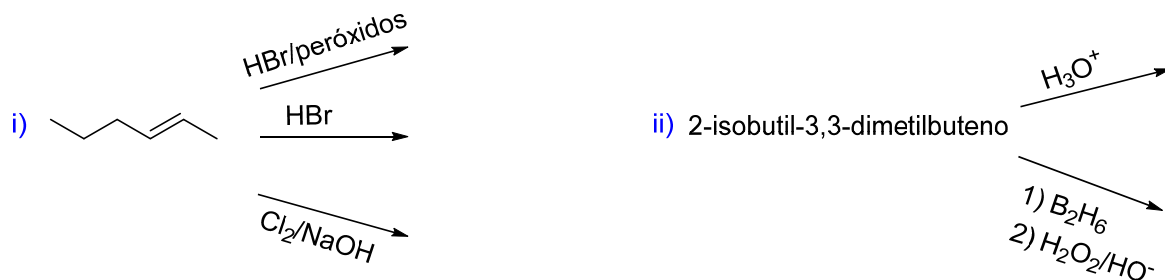


### PROBLEMA 33

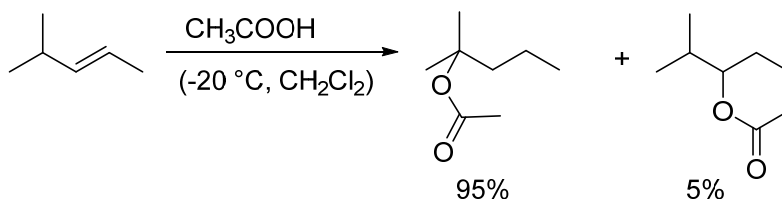


Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción:

a) Indica qué productos obtendrás en cada caso:

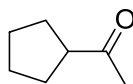


b) Justifica el siguiente hecho experimental:



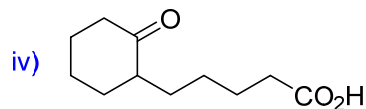
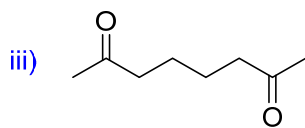
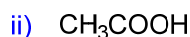
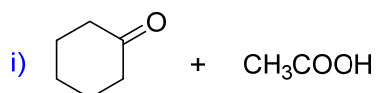
### PROBLEMA 34

a) La hidratación de un alquino (A) produce el siguiente compuesto:



Dibuja la estructura de A e indica el reactivo necesario para realizar dicha transformación química en un único paso.

b) Dibuja la estructura del alqueno que por reacción con  $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$  da:



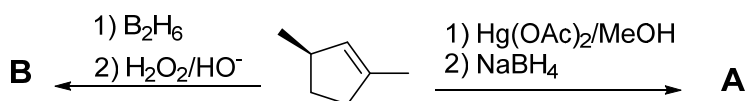
### PROBLEMA 35

¿Qué producto o productos esperarías obtener de la reacción del 2-butino con cada uno de los reactivos siguientes?

- |  |  |
|--|--|
| a) Pt, $\text{H}_2$ en exceso                                  | e) Dos equivalentes de $\text{Br}_2$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| b) Un equivalente de HBr                                       | f) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , acuoso                              |
| c) Dos equivalentes de HBr                                     | g) $\text{O}_3$ , Zn, en HOAc                                    |
| d) Un equivalente de $\text{Br}_2$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | h) $\text{KMnO}_4$ , caliente                                    |

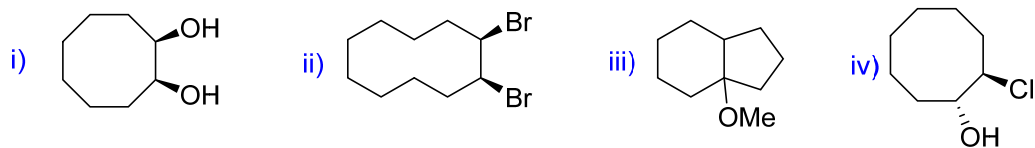
### PROBLEMA 36

Dibuja los productos que se obtienen en las siguientes reacciones, indica el mecanismo de estas últimas y su estereoquímica, y nombra según la nomenclatura IUPAC al sustrato de partida y a los productos A y B.



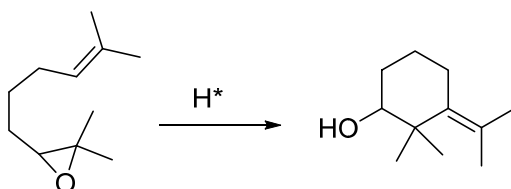
### PROBLEMA 37

Indica cómo podrías sintetizar cada uno de los siguientes compuestos partiendo de un alqueno adecuado.



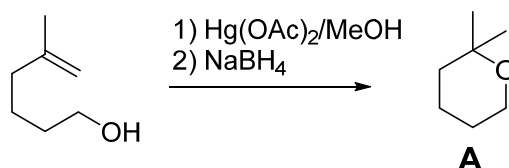
### PROBLEMA 38

Propón un mecanismo para la siguiente reacción:



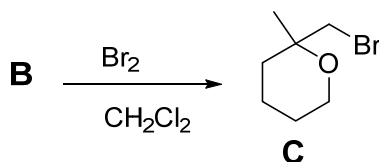
PROBLEMA 39

- a) Los alquenos se suelen utilizar en síntesis orgánica para realizar reacciones de ciclación con el objeto de sintetizar heterociclos. Por ejemplo, el 2,2-dimetilpirano (A), un éter cíclico, se obtiene fácilmente a través de la siguiente transformación química:



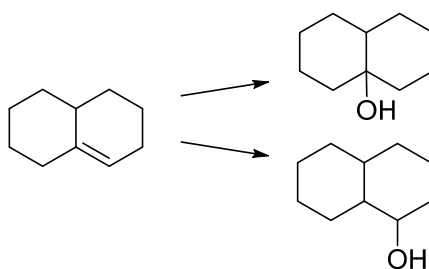
Propón un mecanismo adecuado para dicha transformación química.

- b) Siguiendo con el mismo argumento, se ha sintetizado el pirano C empleando Br<sub>2</sub> en diclorometano. Dibuja al alqueno B de partida para la obtención del pirano C. Propón un mecanismo de reacción para dicha transformación química.



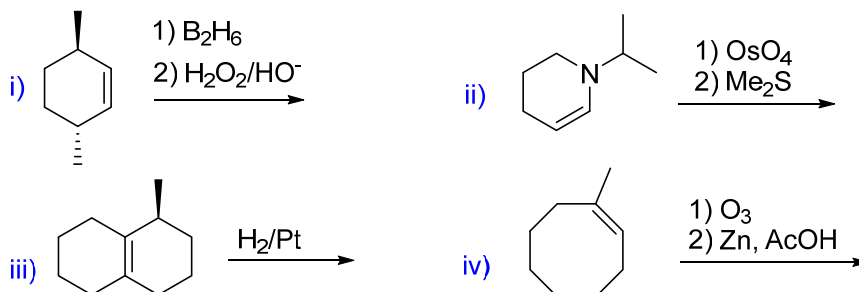
PROBLEMA 40

Indica con qué reactivo llevarías a cabo las siguientes reacciones. Cuando corresponda, discute la estereoquímica de la reacción.



PROBLEMA 41

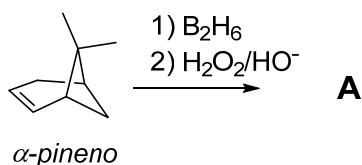
Dibuja las estructuras de los productos que se forman en las siguientes reacciones, teniendo en cuenta la estereoquímica.



PROBLEMA 42

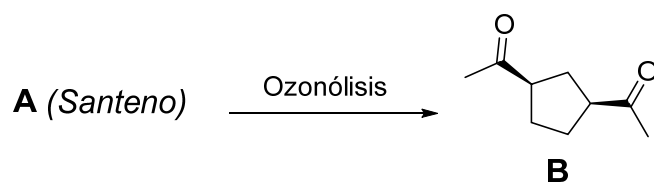
Muchas reacciones de adición presentan estereoselectividad. Al tratar al α-pineno con (i) diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>); (ii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / KOH, se obtiene un solo alcohol A en un 89 % de rendimiento. Escribe la

estructura de dicho alcohol y el mecanismo de la reacción de oxidación involucrada, teniendo en cuenta la estereoquímica de la misma.



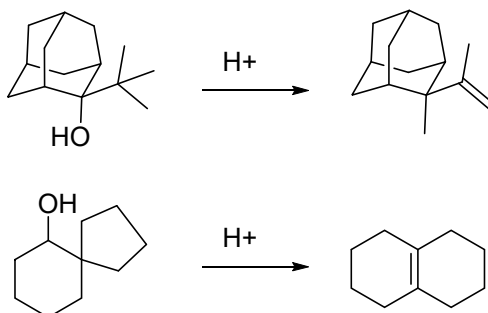
**PROBLEMA 43**

El aceite de sándalo de las Indias Orientales contiene un hidrocarburo al que se le da el nombre de santeno y cuya fórmula molecular es:  $\text{C}_9\text{H}_{14}$ . La ozonólisis del santeno seguida de hidrólisis da el compuesto B. ¿Cuál es la estructura del santeno? ¿De qué tipo de ozonólisis se trata la reacción aplicada al santeno?



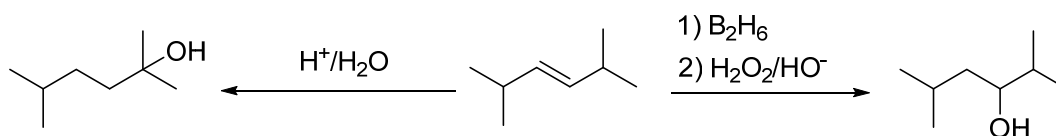
**PROBLEMA 44**

Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en las siguientes reacciones. Con la ayuda de flechas, describe el movimiento de los electrones.



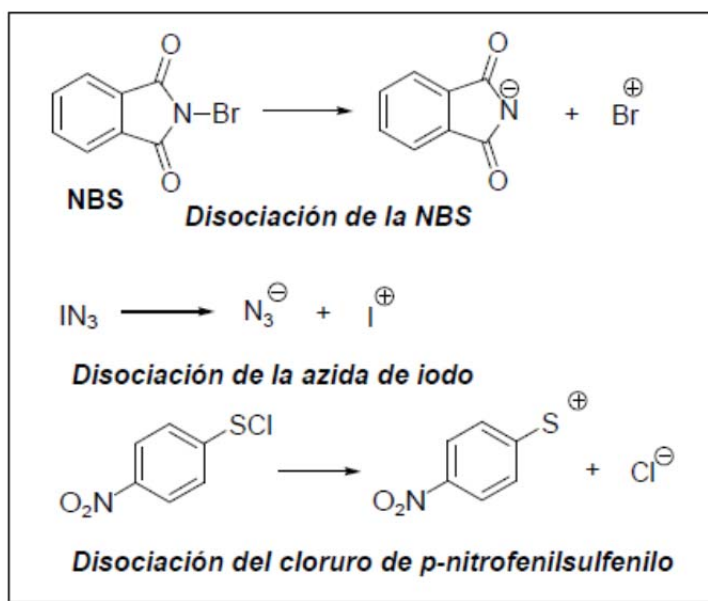
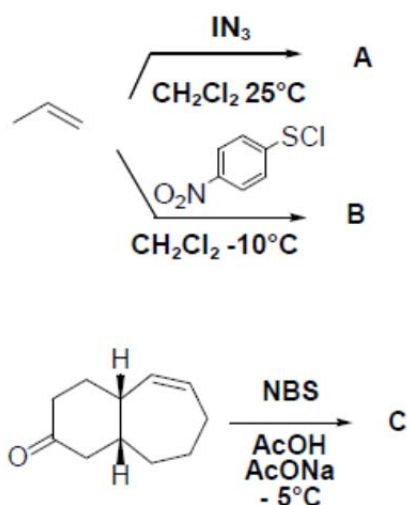
**PROBLEMA 45**

Justifica los siguientes hechos experimentales, escribiendo detalladamente los mecanismos de reacción involucrados.



**PROBLEMA 46**

Dibuja los intermediarios y los productos que se forman en las siguientes reacciones.



## B. QUÍMICA ANALÍTICA

### PROBLEMA 47

- a) De las siguientes especies químicas:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$  explica, según la teoría de Brönsted – Lowry:
- ¿cuáles pueden actuar sólo como ácidos?
  - ¿cuáles pueden actuar solo como bases?
  - ¿cuáles como ácidos y bases?
- b) ¿Qué se entiende por hidrólisis de una sal? Deduce la expresión de la constante de hidrólisis para una sal formada a partir de un ácido débil y una base fuerte.
- c) Se preparan soluciones acuosas de las siguientes sustancias: amoníaco, nitrato de sodio, cloruro de amonio y cianuro de sodio. Escribe las reacciones ácido-base correspondientes y, basándote en ellas, indica si el pH será ácido, básico o neutro. (Datos:  $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ ;  $K_a \text{ HCN} = 4 \times 10^{-10}$ ).

**R:** (a) i-  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NH}_4^+$ ; ii-  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{NH}_3$ ; iii-  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ; (c) amoníaco: pH básico, nitrato de sodio: pH neutro, cloruro de amonio: pH ácido, cianuro de sodio: pH básico.

### PROBLEMA 48

Discute la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- Cuando se mezclan volúmenes iguales de soluciones de ácido acético ( $\text{p}K_a = 4,75$ ) e hidróxido de sodio de igual concentración, el pH de la solución resultante está entre 7 y 13.
- Una solución acuosa de cloruro de amonio ( $\text{p}K_a \text{ NH}_3 = 4,75$ ) tiene un pH = 7.
- En 2 vasos, A y B, se tienen dos soluciones de la misma concentración. El vaso A contiene 25 mL de una solución de NaOH y el vaso B 25 mL de una solución de amoníaco.

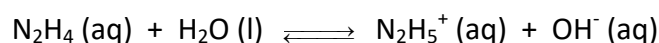
- i. Las dos soluciones básicas tienen el mismo pH inicial.
  - ii. Las dos soluciones básicas necesitan el mismo volumen de una solución de HCl para su neutralización.
  - iii. El pH en el punto de equivalencia para A es igual a 7.
- d) Si se tiene una solución de ácido acético, el pH disminuye al agregarle una pequeña cantidad de una solución de ácido clorhídrico.

R: (a) verdadero; (b) falso; (c) i- falso; ii- verdadero; iii- verdadero; (d) verdadero.

#### PROBLEMA 49

- a) Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:
- i. 4,7 g de ácido nitroso en 100 mL de solución ( $K_a \text{ HNO}_2 = 5 \times 10^{-4}$ ).
  - ii. Ácido acético 0,5 M ( $pK_a \text{ HAc} = 4,75$ ).
  - iii.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) 0,09 M. (Ayuda: El ácido sulfúrico es un ácido diprótico, siendo muy fuerte en su primera disociación, mientras que en la segunda tiene una  $K_{a2} = 0,0126$ ).
  - iv. 2 mL de amoníaco 30% p/p y densidad 0,894 g/mL llevados a 100 mL finales con agua destilada ( $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ ).

- b) La hidracina es una base débil ( $K_b = 2 \times 10^{-6}$ ) que hidroliza en agua según:



Calcula el pH y la concentración del ion hidracinio ( $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ), en una solución 0,2 M de hidracina en agua.

- c) Una solución 0,1 M de ácido propanoico tiene un pH = 2,95. Calcula la constante de acidez de dicho ácido.

R: (a) i- pH = 1,66; ii- pH = 2,53; iii- pH = 1; iv- 11,38; (b) pH = 10,80 y  $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 6,31 \times 10^{-4}$  M; (c)  $K_a = 1,27 \times 10^{-5}$ .

#### PROBLEMA 50

- a) Dadas las especies  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , HI,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : escribe las reacciones químicas que justifiquen su carácter ácido o básico, en disolución acuosa, e identifica en cada reacción los pares ácido-base conjugados.
- b) Ordena por fuerza ácida creciente las especies:  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $pK_{a1} = 1,81$ ),  $\text{HCOOH}$  ( $pK_a = 3,75$ ) y  $\text{NH}_4^+$  ( $pK_a = 9,24$ ).
- c) Se preparan soluciones acuosas de las siguientes sustancias: cloruro de sodio (NaCl), metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ), cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y fluoruro de sodio (NaF). Escribe las reacciones ácido-base correspondientes y, basándote en ellas, indica si el pH será ácido, básico o neutro. (Datos:  $pK_b \text{ CH}_3\text{NH}_2 = 3,3$ ;  $K_a \text{ HNO}_2 = 5 \times 10^{-4}$ ;  $pK_a \text{ NH}_4^+ = 9,24$ ;  $pK_a \text{ HF} = 3,2$ ).

R: (a)  $\text{NH}_3$ : base,  $\text{CN}^-$ : base, HI: ácido,  $\text{HS}^-$ : ácido y base (anfótero),  $\text{HNO}_2$ : ácido,  $\text{H}_2\text{O}$ : ácido y base (anfótero); (b)  $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{HCOOH} < \text{H}_2\text{SO}_3$ ; (c) NaCl: pH neutro,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ : pH básico,  $\text{HNO}_2$ : pH ácido,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : pH ácido, NaF: pH básico.

#### PROBLEMA 51

Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

- 2,0 g de ácido cloroso en 250 mL de solución ( $K_a \text{ HClO}_2 = 1,1 \times 10^{-2}$ ).
- $\text{NH}_3$  0,1 M ( $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,02 M ( $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
- 1 L de ácido acético 0,5 M ( $\text{p}K_a \text{ HAc} = 4,75$ ), al cual se le han agregado 0,02 moles de ácido nítrico sin variación de volumen.
- 100,0 mL de una solución de ácido acético (HAc,  $\text{p}K_a \text{ HAc} = 4,75$ ) 0,100 M a los cuales se les ha añadido 50,0 mL de otra solución que contiene 0,40 g de NaOH.

R: (a) pH = 1,51; (b) pH = 11,13; (c) pH = 5,48; (d) pH = 1,69; (e) pH = 8,78.

#### PROBLEMA 52

- Halla el pH y las concentraciones finales de todas las especies presentes en el equilibrio, en una solución 0,8 M de nitrito de calcio ( $K_a \text{ HNO}_2 = 4 \times 10^{-4}$ ).
- ¿Cuál debe ser la concentración analítica de una solución de ácido metanoico ( $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ ) para que el pH medido sea igual a 3?
- Determina el "grado de acidez" del vinagre (gramos de ácido acético en 100 mL de vinagre), si en la titulación de 10 mL del mismo se requieren 9,00 mL de  $\text{Ca(OH)}_2$  0,5 M para el viraje de la fenolftaleína (es decir, para alcanzar el punto final de la titulación).
- Se necesita disponer de una solución cuyo pH sea 11,50. Para ello se disuelven en agua 18,4 g de una base débil BOH hasta alcanzar un volumen de 1,0 L. Si el Mr de la base es 160 g/mol, calcula su constante de basicidad  $K_b$ .

R: (a) pH = 8,80;  $[\text{H}^+] = 1,58 \times 10^{-9}$  M;  $[\text{OH}^-] = 6,32 \times 10^{-6}$  M;  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,8$  M;  $[\text{NO}_2^-] = 1,6$  M;  $[\text{HNO}_2] = 6,32 \times 10^{-6}$  M; (b) [ác. metanoico] =  $6,65 \times 10^{-3}$  M; (c) grado de acidez del vinagre = 5,4 %; (d)  $K_b = 8,93 \times 10^{-5}$ .

#### PROBLEMA 53

Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Para una solución acuosa de un ácido fuerte HX de concentración 1 M, la concentración en el equilibrio del ion  $\text{X}^-$  es 1 M.
- En una solución acuosa del ácido fuerte HX de concentración analítica 1 M, la concentración de la especie HX en el equilibrio vale 0,5 M.
- En una solución acuosa del ácido débil HA de concentración analítica 0,1 M, el pH vale 1.
- Para una solución acuosa del ácido débil HA, se observa que en el equilibrio  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ .
- Una solución de acetato de sodio tiene un pH < 7.

R: (a) verdadero; (b) falso; (c) falso; (d) verdadero; (e) falso.

#### PROBLEMA 54

- Se desean preparar 500 mL de una solución de amoníaco 1,20 M a partir de una solución de 27,3 % p/p y de 0,900 g/mL de densidad. Calcula:
  - El volumen que hay que tomar de la solución de concentración 27,3 % p/p.
  - El pH de la solución preparada.

Dato:  $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ .

- b) Si a 25,0 mL de una solución 0,1 M de un ácido monoprótico débil, de constante  $K_a = 3,5 \times 10^{-8}$ , se le agregan 300,0 mL de agua destilada, calcula la variación de pH observada.
- c) El pH de una solución de acetato de sodio es 8,35. Calcula la concentración de dicha solución si la  $K_a$  del ácido acético es  $1,8 \times 10^{-5}$ .

R: (a) i-  $V = 41,5$  mL; ii-  $\text{pH} = 11,67$ ; (b)  $\Delta\text{pH} = 0,55$ ; (c)  $[\text{NaAc}] = 9,03 \times 10^{-3}$  M.

### PROBLEMA 55

- a) El ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es un ácido diprótico, siendo muy fuerte en su primera disociación, mientras que en la segunda tiene una  $K_{a2} = 0,0126$ . Determina el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,09 M.
- b) El grado de disociación de un ácido HA,  $\alpha_{\text{HA}}$ , se define como:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{analítica}}}$$

Donde  $[\text{A}^-]_{\text{eq}}$  corresponde a la concentración de  $\text{A}^-$  en el equilibrio, mientras que  $[\text{HA}]_{\text{analítica}}$  corresponde a la concentración total del ácido ( $[\text{HA}]_{\text{eq}} + [\text{A}^-]_{\text{eq}}$ ).

- i. Determina el pH y el grado de disociación ( $\alpha_{\text{HA}}$ ) de una solución de ácido acético 0,5 M.
- ii. Si a 1 L de dicha solución se le agregan 0,02 moles de  $\text{HNO}_3$  (sin variación de volumen), determina ahora el grado de disociación y el pH resultante.

Dato:  $\text{pK}_a \text{ ác. acético} = 4,7$ .

- c) Se cuenta con 200,0 mL de una solución de NaOH 0,2 M, a la cual se le agrega un dado volumen de una solución 0,4 M de un ácido débil monoprótico, HA, de  $K_a = 4 \times 10^{-6}$ . Determina el pH resultante si se agregan:
- i. 100,0 mL de la solución ácida.
- ii. 300,0 mL de la solución ácida.

Supón en ambos casos volúmenes aditivos.

R: (a)  $\text{pH} = 1$ ;  $[\text{H}^+] = 0,1$  M;  $[\text{HSO}_4^-] = 0,08$  M;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01$  M; (b) i-  $\text{pH} = 2,5$ ;  $\alpha_{\text{HA}} = 0,00632$ ; ii-  $\text{pH} = 1,7$ ;  $\alpha_{\text{HA}} = 0,001$ ; (c) i-  $\text{pH} = 9,26$ ; ii-  $\text{pH} = 5,09$ .

### PROBLEMA 56

Ordena por fuerza ácida creciente a las siguientes sustancias, en base a la información suministrada:

$\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_b = 4,75$ );  $\text{HNO}_3$  ( $K_a = \infty$ ); ácido cloroacético ( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $K_a = 1,40 \times 10^{-3}$ ); ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{pK}_a = 4,75$ ); piridina ( $\text{pK}_b = 8,80$ )

R:  $\text{NH}_3 < \text{piridina} < \text{ácido acético} < \text{ácido cloroacético} < \text{ácido nítrico}$ .

### PROBLEMA 57

Determina el pH de las siguientes soluciones:

- (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M (la primer disociación es fuerte, la segunda tiene una  $\text{pK}_a = 1,70$ )



- (b)  $\text{NH}_3$  0,05 M ( $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$ )  
(c) Acetato de sodio 0,015 M (NaAc,  $K_a$  ácido acético =  $1,78 \times 10^{-5}$ )  
(d) Cloruro de piridonio 0,10 M (PyCl,  $K_b$  piridina =  $1,58 \times 10^{-9}$ )

R: (a) pH = 1,81; (b) pH = 10,97; (c) pH = 8,46; (d) pH = 3,10

#### PROBLEMA 58

- a) Una solución 0,05 M de una base desconocida tiene una  $[\text{OH}^-] = 2,50 \times 10^{-4}$  M. Determina la  $K_b$  de dicha base.  
b) Si a 50,00 mL de una solución de ácido acético 0,01 M se le agregan 25,00 mL de una solución de KOH 0,02 M, determina el pH de la solución resultante. (Dato:  $pK_a$  HAc = 4,75)  
c) Si ahora a los 50,00 mL de la solución de ácido acético 0,01 M se le agregan 75,00 mL de solución de KOH 0,02 M, determina el pH de la solución resultante

R: (a)  $K_b = 1,26 \times 10^{-6}$ ; (b) pH = 8,29; (c) pH = 11,90

#### PROBLEMA 59

La constante de disociación del ácido láctico (HL) es  $1,4 \times 10^{-4}$ . Calcula el grado de disociación ( $\alpha$ ) y la concentración de HL sin disociar en una solución:

(a) 1 M; (b) 0,01 M; (c) 0,01 M a la cual se le han agregado 0,05 moles por litro de HCl.

Discute los resultados obtenidos.

R: (a)  $\alpha = 0,01176$  y  $[\text{HL}] = 0,988$  M; (b)  $\alpha = 0,1115$  y  $[\text{HL}] = 8,88 \times 10^{-3}$  M; (c)  $\alpha = 2,79 \times 10^{-3}$  y  $[\text{HL}] = 9,97 \times 10^{-3}$  M.

#### PROBLEMA 60

Determina el pH de cada una de las siguientes soluciones acuosas:

- a) Ácido acético (HAc) 0,25 M ( $pK_a = 4,75$ ).  
b) Piridina (Py) 0,10 M ( $K_b = 1,58 \times 10^{-9}$ ).  
c) Cloruro de amonio  $1,5 \times 10^{-2}$  M ( $pK_a = 9,25$ ).  
d) Cianuro de potasio 0,15 M ( $pK_a$  de HCN = 9,21).

R: (a) pH = 2,68; (b) pH = 9,10; (c) pH = 5,54; (d) pH = 11,19.

#### PROBLEMA 61

Calcula cuál debe ser la concentración molar de cada uno de los siguientes ácidos para que el pH medido sea 3,90:

(a) HCl; (b) HAc ( $pK_a = 4,75$ ); (c) ácido bromoacético ( $K_a = 1,25 \times 10^{-3}$ ); (d) HClO ( $pK_a = 7,53$ ).

Discute los resultados obtenidos.

R: (a)  $[\text{HCl}] = 1,26 \times 10^{-4}$  M; (b)  $[\text{HAc}] = 1,02 \times 10^{-3}$  M; (c)  $[\text{HBrAc}] = 1,39 \times 10^{-4}$  M; (d)  $[\text{HClO}] = 0,538$  M.

#### PROBLEMA 62

- a) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y justifica adecuadamente tu respuesta
- i- El pH de una solución de acetato de sodio es básico ( $pK_a$  de HAc = 4,75).
  - ii- La base conjugada de un ácido débil es una base fuerte.
- b) Sin hacer cálculos, pero razonando la respuesta, ordena las siguientes soluciones (todas ellas de la misma concentración) según su pH creciente:
- i- ácido metanoico; ii- ácido perclórico; iii- ácido etanoico
- Datos:  $K_a$  ác. etanoico =  $5,6 \times 10^{-10}$ ;  $K_a$  ác. metanoico =  $2,0 \times 10^{-4}$ ;  $K_a$  ác. perclórico =  $\infty$ .

R: (a) i- Verdadera; ii- Falsa; (b) pH iii- < pH i- < pH ii-.

### PROBLEMA 63

- a) Nos dan una solución que dice ser 0,020 M en ácido nitroso. ¿Cuál es la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio? ( $K_a$  HNO<sub>2</sub> =  $4,5 \times 10^{-4}$ ).
- b) Si se disuelven 1,08 g de ácido cloroso en agua, de tal manera que se obtienen 427 mL de solución, ¿cuál es el pH de dicha solución? ( $K_a$  HClO<sub>2</sub> =  $1,1 \times 10^{-2}$ ).
- c) El ácido acético extraído del vinagre tiene una concentración de protones de  $1,77 \times 10^{-3}$  M. Sabiendo que la constante de disociación del ácido es  $1,8 \times 10^{-5}$ , calcula la concentración analítica del ácido.

R: (a)  $[H^+] = [NO_2^-] = 2,78 \times 10^{-3}$  M;  $[HNO_2] = 1,72 \times 10^{-2}$  M;  $[OH^-] = 3,6 \times 10^{-12}$  M; (b) pH = 1,81; (c)  $[HAc]_{analítica} = 0,176$  M.

### PROBLEMA 64

- a) Si una solución de ácido acético (HAc) de concentración 0,2 M se disocia un 1,25 %, calcula:
- i. La concentración de todas las especies en el equilibrio.
  - ii. La constante de disociación del ácido.
- b) Una solución de ácido acético 0,1 M ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) tiene el mismo pH que otra solución de un ácido monoprótico HA de concentración 0,01 M.
- i. Determina la constante de acidez del ácido HA.
  - ii. Calcula el pH de cada solución.
  - iii. ¿Cuál es el grado de disociación de cada ácido?

R: (a) i-  $[H^+] = 2,50 \times 10^{-3}$  M;  $[Ac^-] = 2,50 \times 10^{-3}$  M;  $[HAc] = 0,198$  M;  $[OH^-] = 4 \times 10^{-12}$  M; ii-  $K_a = 3,16 \times 10^{-5}$ ; (b) i-  $K_a = 2,07 \times 10^{-4}$ ; ii- pH HAc = pH HA = 2,87; iii-  $\alpha_{HAc} = 0,0134$ ;  $\alpha_{HA} = 0,134$ .

### PROBLEMA 65

Determina el pH de cada una de las siguientes soluciones mezcla. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

- a) 20,00 mL de NH<sub>3</sub> 0,25 M ( $pK_b = 4,75$ ) + 10,00 mL de HCl 0,50 M.
- b) 5,00 mL de ácido fluorhídrico 0,15 M ( $pK_a = 3,20$ ) + 7,5 mL de NaOH 0,10 M.

R: (a) pH = 5,01; (b) pH = 7,99.

### PROBLEMA 66

Para cada una de las siguientes soluciones de bases, todas ellas de concentración  $9 \times 10^{-3}$  M, determina la relación  $[\text{base}] / C_{\text{analítica}}$  en el equilibrio.

- (a)  $\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_b = 4,75$ ); (b) KCN ( $\text{pK}_a$  de HCN = 9,21); (c) formiato de sodio ( $\text{pK}_a$  de ácido fórmico = 3,74);  
(d) hidracina ( $\text{pK}_b = 5,98$ ).

Discute los resultados obtenidos.

R: (a) 0,957; (b) 0,958; (c) 1; (d) 0,989.

### PROBLEMA 67

Determina el pH de cada una de las siguientes soluciones mezcla. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

- a) 10,00 mL de HCl 0,10 M + 10,00 mL de  $\text{NH}_3$  0,10 M ( $\text{pK}_b = 4,75$ ).  
b) 20,00 mL de HAc 0,25 M ( $\text{pK}_a = 4,75$ ) + 10,00 mL de NaOH 0,50 M.  
c) 5,00 mL de ácido pirúvico 0,15 M ( $\text{pK}_a = 2,48$ ) + 25,00 mL de NaOH 0,10 M.

R: (a) pH = 5,28; (b) pH = 8,99; (c) pH = 12,77.

### PROBLEMA 68

- a) Calcula la concentración de protones, de oxhidrilos, el pH y el pOH de una solución 0,35 M en amoníaco ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ).  
b) ¿Cuál es el pH de una solución 0,060 M de un ácido monoprótico cuya  $K_a$  es  $1,75 \times 10^{-6}$ ?  
c) Calcula el pH de una solución de cianuro de sodio 0,02 M ( $K_a$  HCN =  $6,5 \times 10^{-10}$ ).

R: (a)  $[\text{H}^+] = 3,98 \times 10^{-12}$  M;  $[\text{OH}^-] = 2,51 \times 10^{-3}$  M; pH = 11,40; pOH = 2,60; (b) pH = 3,49; (c) pH = 10,74.

### PROBLEMA 69

- a) Sabiendo que la  $K_a$  del HNO<sub>2</sub> vale  $4,5 \times 10^{-4}$ , calcula la masa (en gramos) de este ácido que se necesita para preparar 100 mL de una solución donde la concentración de protones es  $3,16 \times 10^{-3}$  M.  
b) En un laboratorio se tienen dos matraces. Uno de ellos contiene 150 mL de una solución de HCl 0,25 M y el otro igual volumen de solución de ácido acético (HAc) 0,25 M ( $K_a$  HAc =  $1,8 \times 10^{-5}$ ).  
i. ¿Cuál de las dos soluciones es más ácida?  
ii. Calcula el pH de cada una de ellas.  
iii. ¿Qué volumen de agua se debe añadir a la solución más ácida para que la concentración de protones sea idéntica en las dos? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.  
c) Si en 1 L de una solución que contiene 0,106 moles de  $\text{NH}_3$  hay concentraciones iguales de  $\text{NH}_4^+$  y de  $\text{OH}^-$  ( $1,38 \times 10^{-3}$  M), calcula la constante  $K_b$  del  $\text{NH}_3$ .

R: (a) 0,119 g; (b) i. la de HCl; ii. pH de HCl = 0,6; pH de HAc = 2,52; iii. 17,54 L; (c)  $K_b = 1,82 \times 10^{-5}$ .

#### PROBLEMA 70

Se desea preparar una solución acuosa de  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ) con pH = 11,11.

- ¿Cuál debe ser la concentración molar de  $\text{NH}_3$ ?
- Determina el grado de disociación del  $\text{NH}_3$  en dicha solución.

R: (a)  $[\text{NH}_3] = 0,0935 \text{ M}$ ; (b)  $\alpha = 0,014$ .

#### PROBLEMA 71

- Calcula la concentración molar de todas las especies presentes en el equilibrio en 250,0 mL de una solución que contiene  $4 \times 10^{-3}$  moles de HAc (ácido acético) ( $K_a = 1,78 \times 10^{-5}$ ).
- Se cuenta con 1 L de una solución de una dada base (BOH), cuyo pH es 11,50. Si la  $K_b$  de dicha base es  $2,75 \times 10^{-5}$ , ¿cuánto vale la concentración analítica de la base en esa solución?
- Calcula el pH de una solución de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) 0,09 M ( $pK_a \text{ HClO} = 7,53$ ).

R. (a)  $[\text{H}^+] = 5,25 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 1,90 \times 10^{-11} \text{ M}$ ,  $[\text{HAc}] = 1,55 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Ac}^-] = 5,25 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; (b)  $[\text{BOH}] = 0,366 \text{ M}$ ; (c) pH = 10,24.

#### PROBLEMA 72

Para cada una de las siguientes soluciones de ácidos, determina la relación  $[\text{base}] / C_{\text{analítica}}$  en el equilibrio.

(a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,15 M ( $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ); (b)  $\text{HBO}_3$  0,15 M ( $pK_a \text{ HBO}_3 = 9,24$ ); (c) ácido fórmico 0,15 M ( $pK_a$  ácido fórmico = 3,74); (d) ácido fórmico 0,0015 M ( $pK_a$  ácido fórmico = 3,74); (e)  $\text{HNO}_3$  0,15 M.

Discute los resultados obtenidos.

R. (a)  $6,12 \times 10^{-5}$ ; (b)  $6,19 \times 10^{-5}$ ; (c)  $3,42 \times 10^{-2}$ ; (d) 0,293; (e) 1.

#### PROBLEMA 73

- Si a 50,0 mL de una solución de ácido propanoico 0,050 M se le agregan 100,0 mL de una solución de NaOH 0,025 M, determina el pH de la solución resultante. ( $pK_a \text{ HPr} = 4,87$ ).
- Si ahora a los 50,0 mL de la solución de ácido propanoico 0,050 M se le agregan 150,0 mL de la solución de NaOH 0,025 M, determina el pH de la solución resultante.

R. (a) pH = 8,55; (b) pH = 11,80.

#### PROBLEMA 74

Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Una solución acuosa de  $\text{NH}_3$  0,1 M ( $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ) tiene un pH = 13.
- Cuando se mezclan volúmenes iguales de soluciones de amoníaco ( $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ) y HCl de igual concentración, el pH de la solución resultante es menor que 7.

- c) Se cuenta con 2 vasos rotulados como "A" y como "B" respectivamente. El vaso A contiene 50 mL de solución de ácido acético ( $pK_a = 4,75$ ) y el vaso B contiene 50 mL de solución de HCl. Las concentraciones de ácido son idénticas en ambos vasos.
- i- Las dos soluciones ácidas tiene el mismo pH inicial.
- ii- Las dos soluciones ácidas necesitan el mismo volumen de una solución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia.
- iii- El pH en el punto de equivalencia para la solución en el vaso "A" es mayor que el pH en el punto de equivalencia para la solución en el vaso "B".

R. (a) falsa; (b) verdadera; (c) i- falsa; ii- verdadera; iii- verdadera.

#### PROBLEMA 75

Determina el pH de las siguientes soluciones:

- a) Ácido acético (HAc) 0,20 M ( $pK_a \text{ HAc} = 4,75$ ).
- b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M (la primer disociación es fuerte, la segunda tiene una  $pK_a = 1,70$ ).
- c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,15 M ( $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ).
- d) Piridina (Py) 0,10 M ( $pK_b \text{ Py} = 8,80$ ).
- e) 250 mL de una solución que se preparó con 5 mL de  $\text{NH}_3$  0,5 M y llevando a volumen con agua destilada ( $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ).

R. (a)  $\text{pH} = 2,73$ ; (b)  $\text{pH} = 1,21$ ; (c)  $\text{pH} = 5,04$ ; (d)  $\text{pH} = 9,10$ ; (e)  $\text{pH} = 10,62$ .

#### PROBLEMA 76

- a) Una solución 0,1 M de ácido propanoico tiene un  $\text{pH} = 2,95$ . Calcula la constante de acidez de dicho ácido.
- b) La constante de acidez del ácido fórmico (HFor) es  $1,82 \times 10^{-4}$ . Calcula el grado de disociación ( $\alpha$ ) y la concentración de HFor sin disociar en una solución: i- 1 M; ii-  $1 \times 10^{-3}$  M; iii-  $1 \times 10^{-3}$  M en HFor total y 0,05 M en HCl. Discute los resultados obtenidos.
- c) Si a 25,00 mL de una solución de  $\text{NH}_3$  0,01 M se le agregan 12,50 mL de una solución de HCl 0,02 M, determina el pH de la solución resultante. ( $pK_a \text{ NH}_4^+ = 9,25$ )
- d) Si ahora a los 25,00 mL de la solución de  $\text{NH}_3$  0,01 M se le agregan 25,00 mL de solución de HCl 0,02 M, determina el pH de la solución resultante. ( $pK_a \text{ NH}_4^+ = 9,25$ )

R. (a)  $K_a = 1,27 \times 10^{-5}$ ; (b) i-  $\alpha = 0,0134$ ,  $[\text{HFor}] = 0,987 \text{ M}$ ; ii-  $\alpha = 0,345$ ,  $[\text{HFor}] = 6,55 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; iii-  $\alpha = 3,64 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{HFor}] = 9,96 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; (c)  $\text{pH} = 5,71$ ; (d)  $\text{pH} = 2,30$ .