

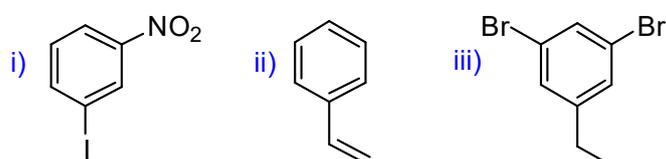
MANUAL DE EJERCITACIÓN- NIVEL 3

SERIE 3

A. COMPUESTOS AROMÁTICOS. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA Y DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA

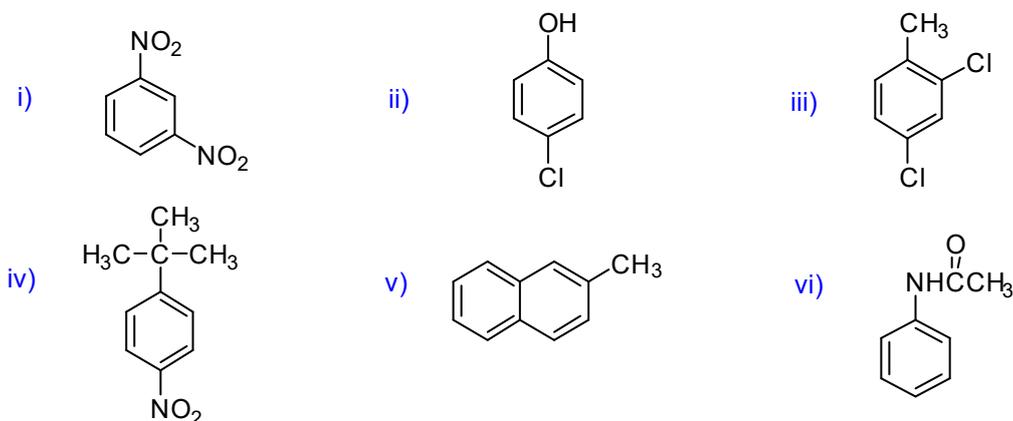
PROBLEMA 1

- a) Dibuja la estructura de los siguientes compuestos: **(i)** 1, 3, 5-triclorobenceno; **(ii)** ácido m-bromobenzoico; **(iii)** isopropilbenceno; **(iv)** 4-bromo-2,3-dinitrotolueno.
- b) Nombra los siguientes compuestos según la nomenclatura de la IUPAC.



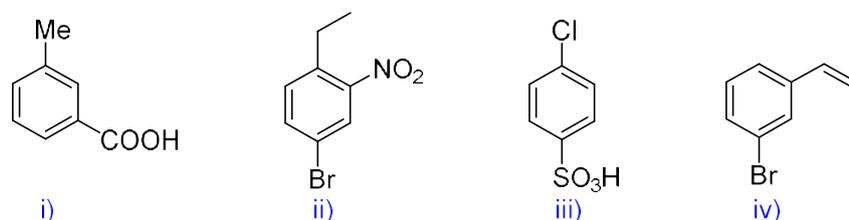
PROBLEMA 2

Nombra los siguientes compuestos:



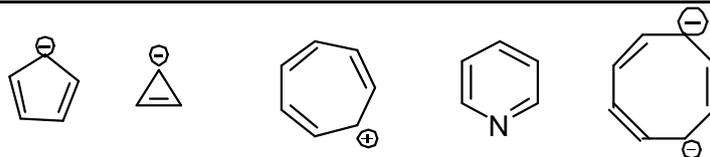
PROBLEMA 3

Nombra los siguientes compuestos aromáticos:



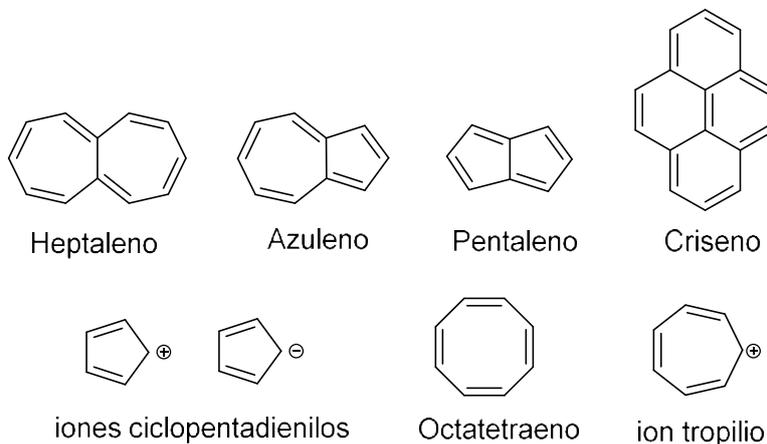
PROBLEMA 4

Indica cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos y en tales casos, dibuja todas las estructuras de resonancia:



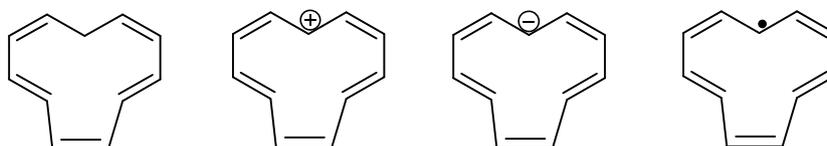
**PROBLEMA 5**

Indica cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos. Justifica tu respuesta.



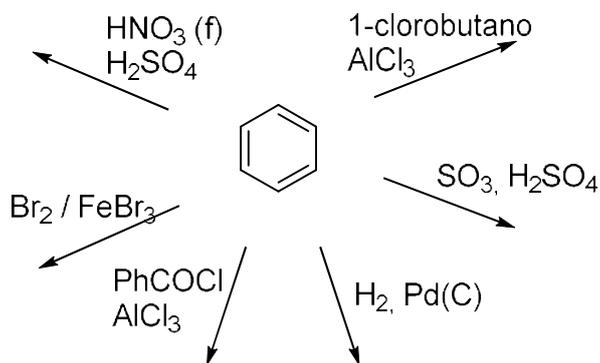
**PROBLEMA 6**

Decide cuál de las siguientes moléculas e iones son aromáticos. ¿Algunos de ellos son antiaromáticos?



**PROBLEMA 7**

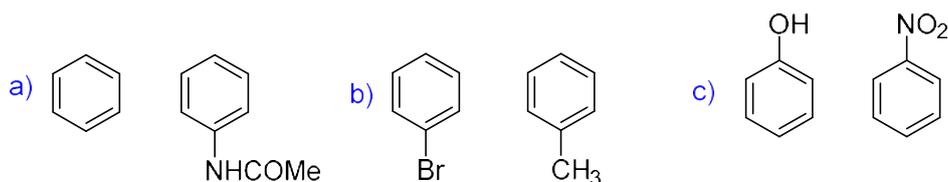
Indica los productos de las reacciones siguientes:



Justifica los resultados mediante los mecanismos de reacción. Indica la estabilidad del intermediario de reacción.

**PROBLEMA 8**

¿Qué compuesto de cada uno de los siguientes pares es más reactivo en la bromación aromática?



### PROBLEMA 9

La reacción de fenol con  $\text{Br}_2$  da como productos los derivados mono, di y tribromados, según la cantidad de bromo que se utilice. Si la reacción se realiza en medio básico diluido se obtiene sólo el derivado tribromado. Justifica este resultado.

### PROBLEMA 10

Indica mediante estructuras de resonancia por qué el grupo metilo es orto y para director mientras que el grupo ciano es meta director.

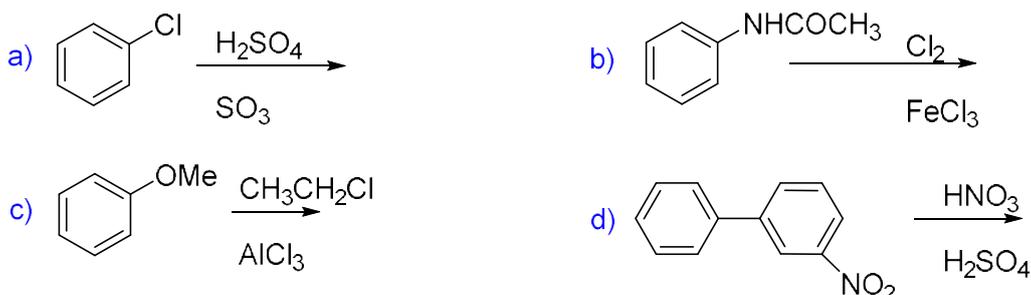
### PROBLEMA 11

Al sulfonar tolueno a  $100^\circ\text{C}$  se obtienen las siguientes proporciones de productos monosustituídos: ác. o-toluensulfónico (13%), ác. m-toluensulfónico (8%) y ác. p-toluensulfónico (79%). A  $0^\circ\text{C}$  estas proporciones son: isómero orto (43%), isómero meta (4%) e isómero para (53%).

- Teniendo en cuenta que las reacciones de sulfonación son reversibles, ¿cómo puedes explicar los distintos porcentajes relativos que se forman a la temperatura superior y a la temperatura inferior?
- ¿Cuál ácido toluensulfónico parece ser más estable, el orto o el para? Justifica.
- ¿Almacenarías alguno de estos compuestos en solución acuosa? ¿Por qué?

### PROBLEMA 12

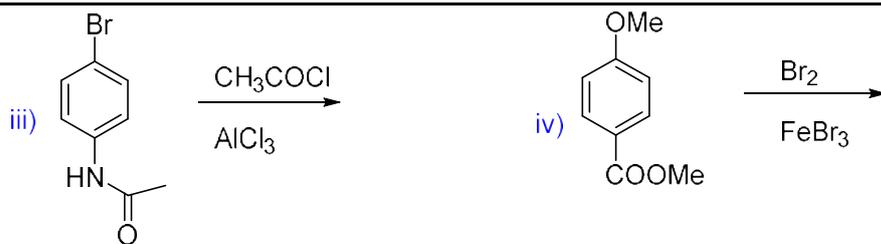
Predecir los productos principales que se obtienen en las reacciones siguientes:



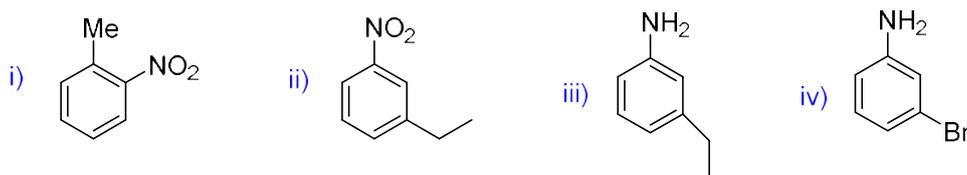
### PROBLEMA 13

- Predecir la regioquímica del producto de monosustitución que se espera en cada caso:



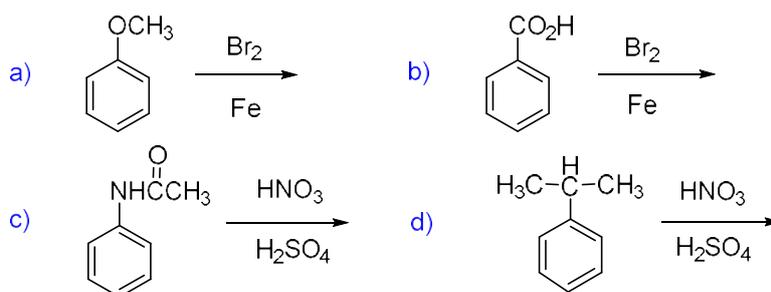


- b) Identifica los reactivos necesarios y el orden en el que se deben utilizar para preparar cada uno de los compuestos siguientes a partir de benceno:



#### PROBLEMA 14

Indica los productos principales que se obtienen en las reacciones siguientes:



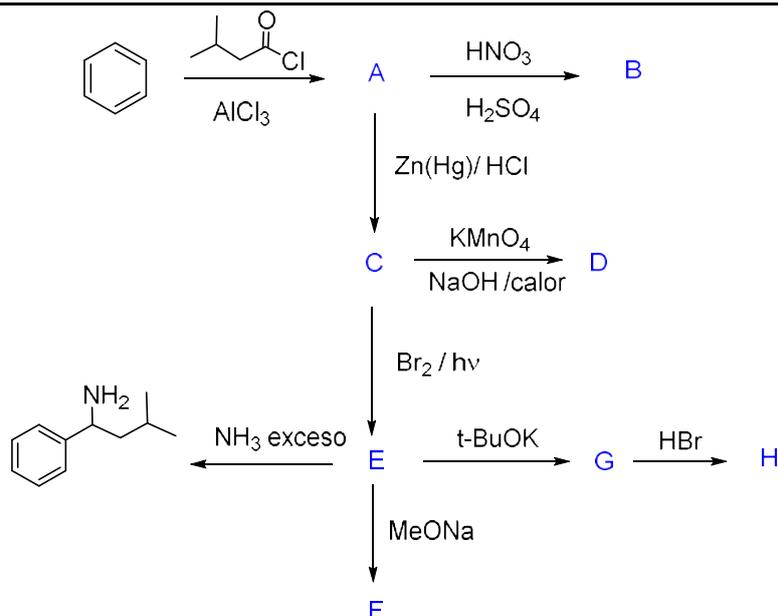
#### PROBLEMA 15

Existen tres regioisómeros del xileno (dimetilbenceno) que se cloran a distintas velocidades relativas: (A) 200: (B) 2: (C) 1.

- Dibuja las estructuras de A, B y C.
- Indica el reactivo de halogenación.
- Justifica por qué se observa este hecho experimental.

#### PROBLEMA 16

Proporciona las estructuras de los productos e intermediarios que se forman en la siguiente serie de reacciones.



### PROBLEMA 17

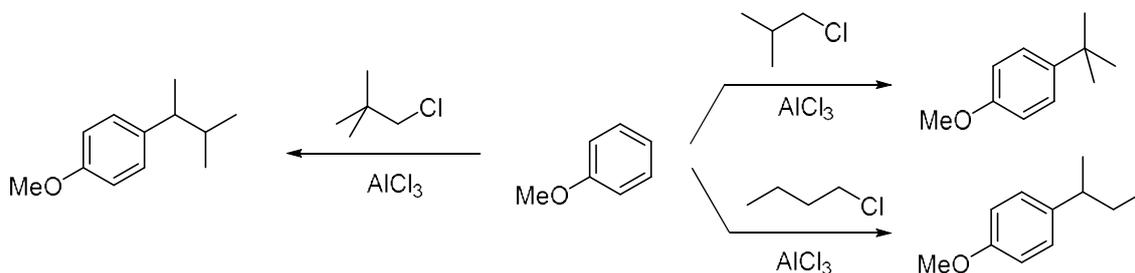
En un intento de preparar propilbenceno, un químico llevo a cabo la reacción de benceno con 1-cloropropano en presencia de  $\text{AlCl}_3$ . Sin embargo, se obtuvieron dos hidrocarburos A y B en relación (2:1), siendo el propilbenceno el producto minoritario. Dibujar las estructuras de los regioisómeros A y B. Escribir detalladamente el mecanismo de la reacción de manera de justificar la formación de ambos productos.

### PROBLEMA 18

Se cuenta con los siguientes sustituyentes del anillo aromático:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ;  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $-\text{NO}_2$ . ¿Qué efecto de los sustituyentes se esperaría observar en la reacción de sustitución electrofílica aromática, en cuanto a la velocidad y a la regioquímica de la reacción? Justificar la respuesta.

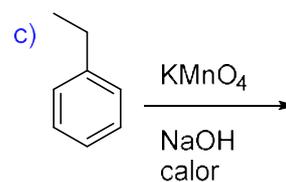
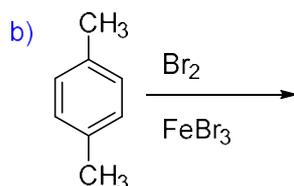
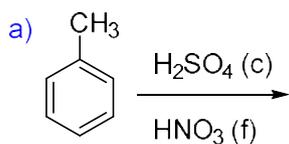
### PROBLEMA 19

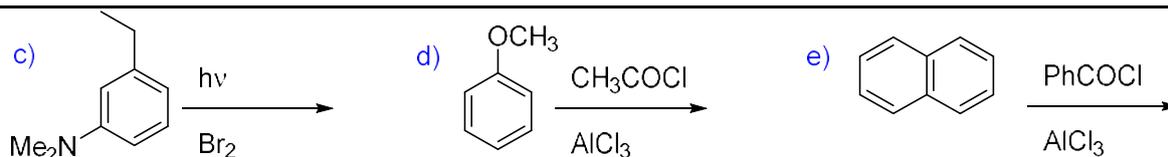
Justifica mediante el mecanismo de reacción los resultados experimentales que se muestran en el esquema.



### PROBLEMA 20

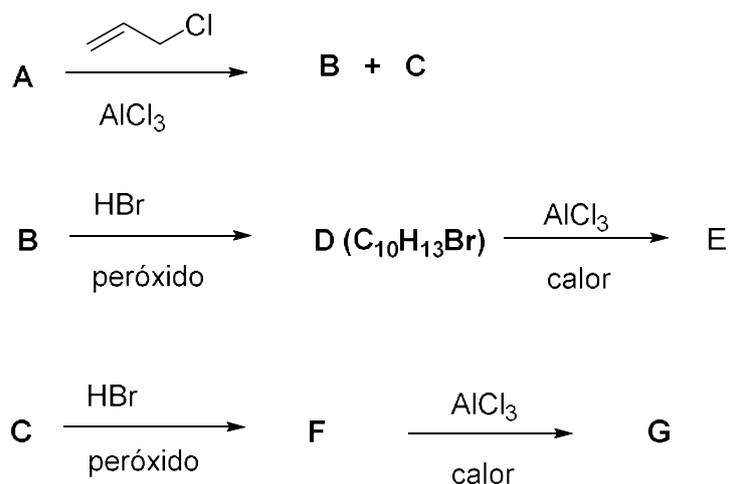
Completa las siguientes reacciones:





**PROBLEMA 21**

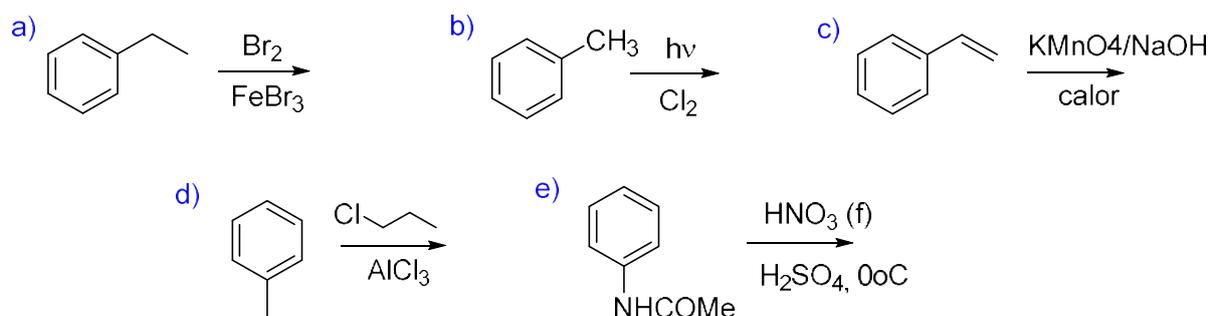
A un compuesto A de fórmula molecular  $\text{C}_7\text{H}_8$  se le realizan las siguientes transformaciones químicas:



Sabiendo que F tiene igual fórmula molecular que D y que E y G son isómeros de posición, elucida las estructuras desde A hasta G.

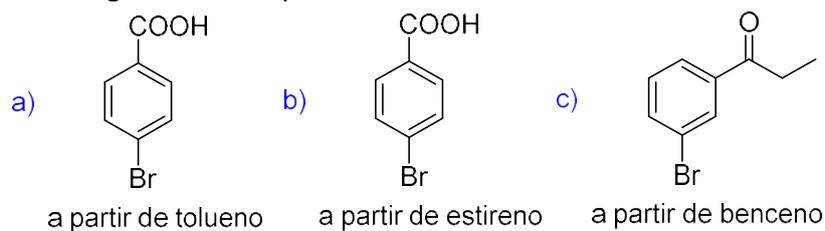
**PROBLEMA 22**

Indica los productos de reacción en:



**PROBLEMA 23**

Sugiere la síntesis de los siguientes compuestos:



Supón que pueden separarse los isómeros orto, meta y para.

**PROBLEMA 24**

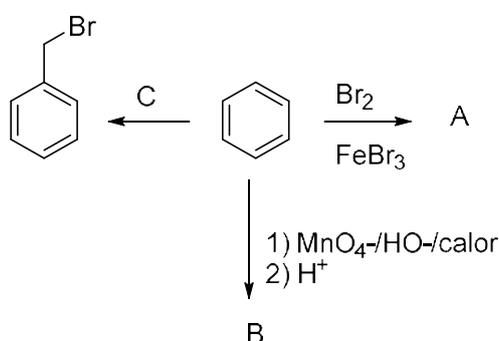
Un hidrocarburo aromático A de fórmula molecular  $C_9H_{12}$ , que se utiliza como materia prima para la producción de resinas fenólicas y combustible para aviones, origina, por tratamiento con  $KMnO_4$  caliente, un compuesto B de fórmula molecular  $C_7H_6O_2$ . Por tratamiento de A con  $Br_2/FeBr_3$  se obtienen dos monobromoderivados.

El compuesto A se obtiene como producto mayoritario por tratamiento de benceno con 1-cloropropano o 2-cloropropano en presencia de  $AlCl_3$ .

- Propón una estructura para los compuestos A y B. Justifica.
- Formula las reacciones involucradas.
- ¿A qué se debe que se forme el mismo compuesto A en la reacción de benceno con 1-cloropropano o con 2-cloropropano?

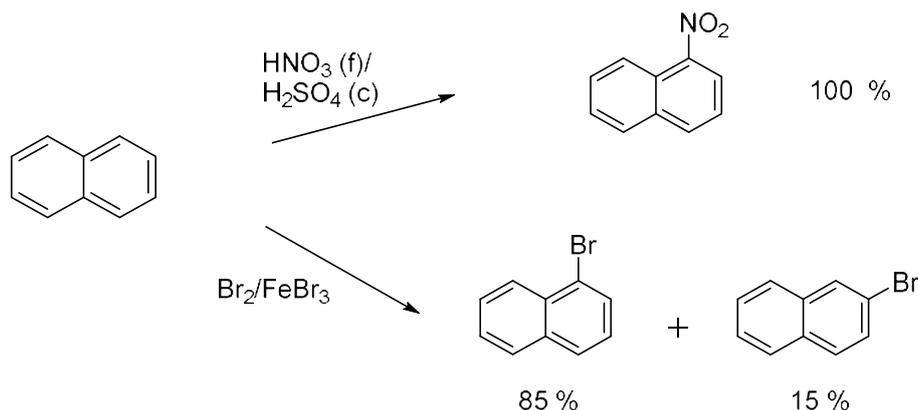
**PROBLEMA 25**

Completa las reacciones siguientes:



**PROBLEMA 26**

Mediante estructuras de resonancia explica por qué se observan los siguientes hechos experimentales.



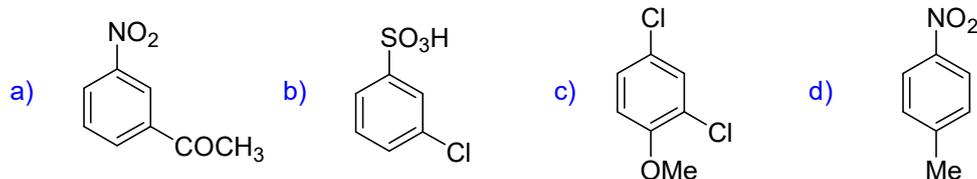
**PROBLEMA 27**

Indica la regioquímica preferida en la reacción de Friedel-Craft para:

- |                             |                  |                                    |
|-----------------------------|------------------|------------------------------------|
| (a) tolueno                 | (b) nitrobeneno  | (c) acetanilida (fenilacetamida)   |
| (d) anisol (fenilmetiléter) | (e) p-clorofenol | (f) acetofenona (fenilmetilcetona) |
| (g) o-clorotolueno          |                  |                                    |

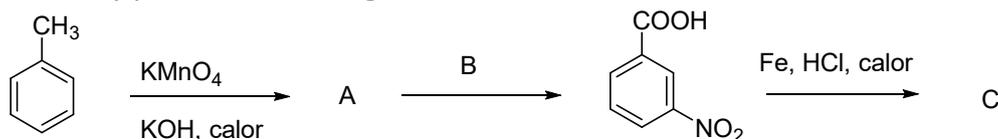
**PROBLEMA 28**

Indica una secuencia sintética, explicitando reactivos e intermediarios de reacción, para los siguientes compuestos a partir de benceno:



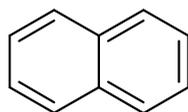
**PROBLEMA 29**

Completa reactivos y productos en la siguiente secuencia:

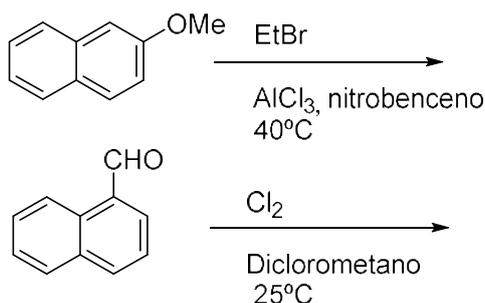


**PROBLEMA 30**

La estructura del naftaleno puede representarse así:

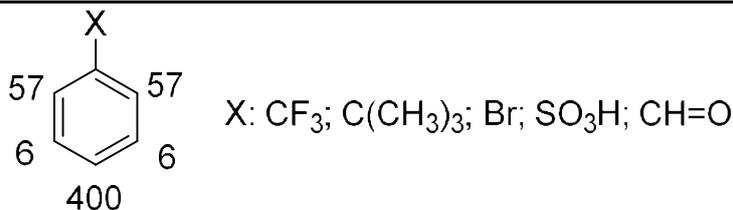


- Dibuja todas las estructuras de resonancia posibles que presenta el naftaleno al reaccionar con un electrófilo genérico (E+).
- El naftaleno reacciona con la mezcla sulfonítrica ( $\text{HNO}_3(\text{c}) / \text{H}_2\text{SO}_4$ ) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  para dar exclusivamente 1-nitronaftaleno. Justifica este hecho experimental.
- Mediante estructuras de resonancia indica la regioquímica que esperarías para las siguientes transformaciones químicas.



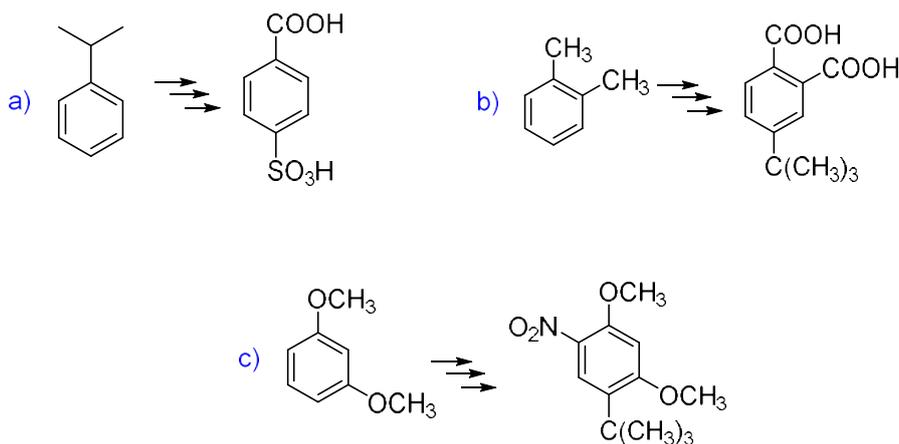
**PROBLEMA 31**

Los factores de velocidad parcial representan las velocidades relativas de reacción en las diferentes posiciones de ataque de un electrófilo. Indica cuál es el sustituyente X que presenta las siguientes velocidades parciales en la reacción de cloración.



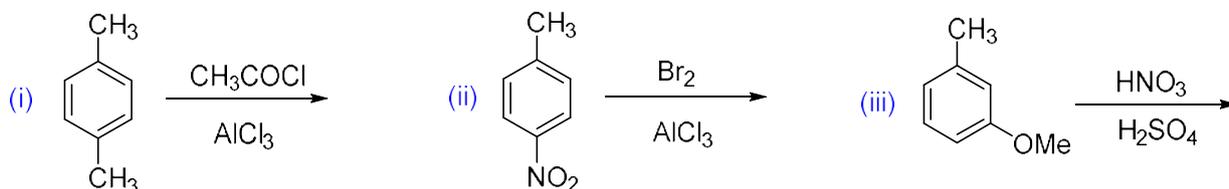
**PROBLEMA 32**

Sugiere una serie adecuada de reacciones para llevar a cabo cada una de las siguientes transformaciones sintéticas:



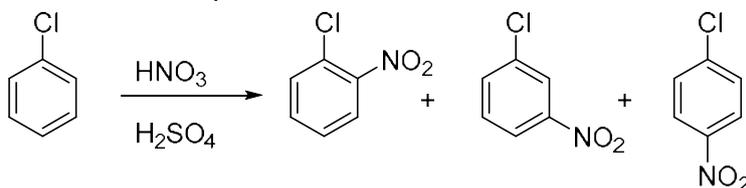
**PROBLEMA 33**

Cuando un anillo aromático lleva dos o más sustituyentes, generalmente se puede predecir la reactividad y la regioquímica de dicho sistema. Para los siguientes casos, dibuja el/los producto/s que se obtienen.



**PROBLEMA 34**

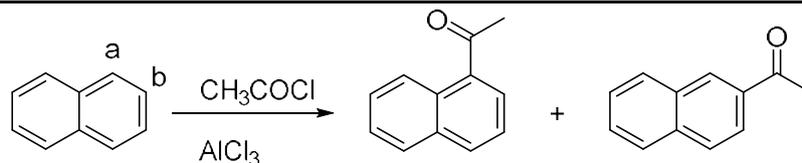
Cuentas con el siguiente resultado experimental:



Mediante estructuras de resonancia, justifica la regioquímica observada.

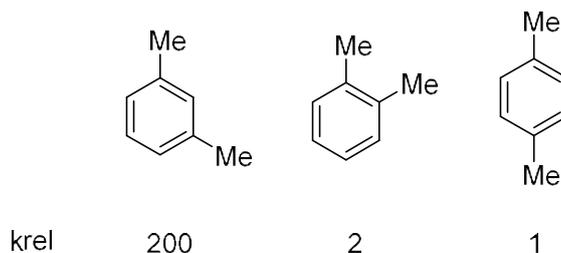
**PROBLEMA 35**

Justifica mediante estructuras de resonancia porqué el naftaleno da dos productos de acetilación siendo el α-acetilnaftaleno el producto mayoritario.



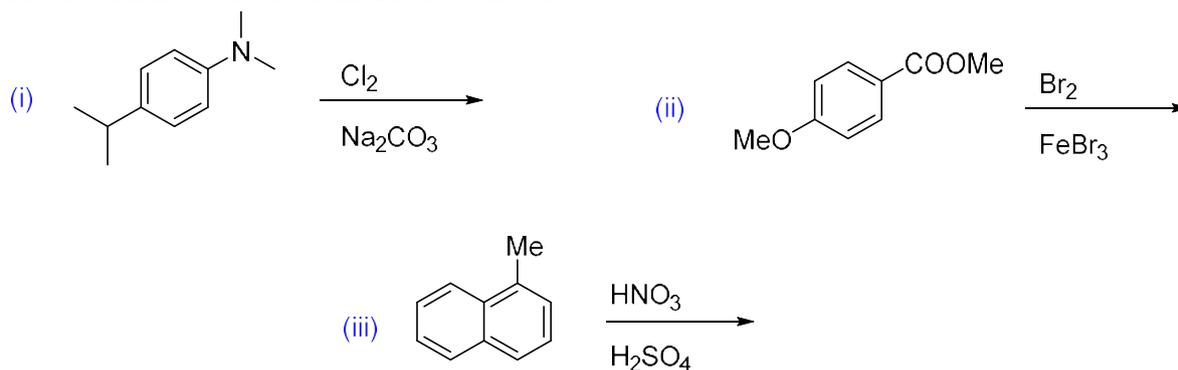
**PROBLEMA 36**

En el laboratorio se determinaron las constantes de velocidad de la reacción de bromación de una serie de dimetilbencenos. Explicar el siguiente hecho experimental haciendo uso de estructuras de resonancia.



**PROBLEMA 37**

Predice la regioquímica del producto de monosustitución que espera en cada caso. Justifica tu respuesta mediante estructuras de resonancia.



**PROBLEMA 38**

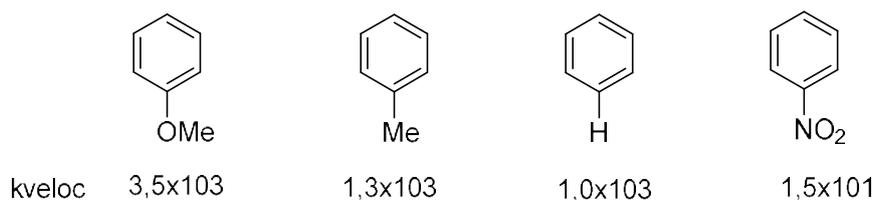
- Los heterociclos furano, tiofeno y pirrol se comportan como compuestos aromáticos. ¿Cuáles son las condiciones que deben cumplir? Dichos compuestos, ¿las verifican? Justifica.
- Los heterociclos antes mencionados dan reacciones de tipo sustitución electrofílica aromática. Las velocidades relativas de reacción son similares o superiores a las velocidades de reacción del fenol, metoxibenceno (anisol) y anilinas.



Mediante estructuras de resonancia explica por qué el furano da como único producto al 2-bromofurano cuando se lo trata con bromo a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

**PROBLEMA 39**

- Justifica los resultados experimentales observados en la velocidad de la reacción de bromación de los siguientes compuestos aromáticos.



- b) Escribe las reacciones químicas de formación del electrófilo para las reacciones de sustitución electrofílica aromática de: nitración; cloración; alquilación de Friedel-Craft.

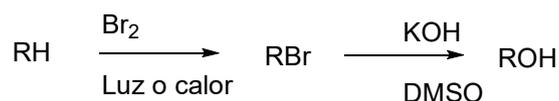
## B. ALCOHOLES, ALDEHÍDOS Y CETONAS

### PROBLEMA 40

- a) Predice cuál miembro de cada par de compuestos siguientes tendrá el punto de ebullición más elevado.  
 (i) 1-hexanol y 3,3-dimetil-1-butanol; (ii) 2-hexanona y 2-hexanol; (iii) 2-hexanol y 1,5-dihexanodiol
- b) Predice cuál miembro de cada par de compuestos siguientes cuál tendrá mayor acidez y justifica brevemente tu selección.  
 (i) ciclohexanol y 3-clorofenol; (ii) n-hexanol y 2-clorohexanol
- c) Predice cuál miembro de cada terna de compuestos siguientes será más soluble en agua y explica brevemente tu razonamiento.  
 (i) n-butanol, 2-metil-1-propanol y 2-metil-2-propanol; (ii) clorociclohexano, ciclohexanol y 1,2-ciclohexanodiol

### PROBLEMA 41

Dada la siguiente ruta sintética:

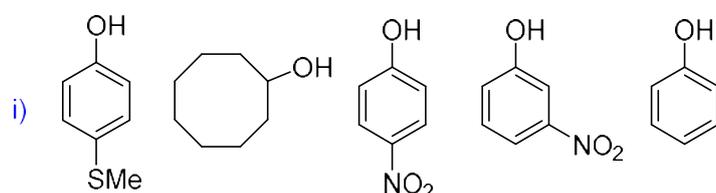


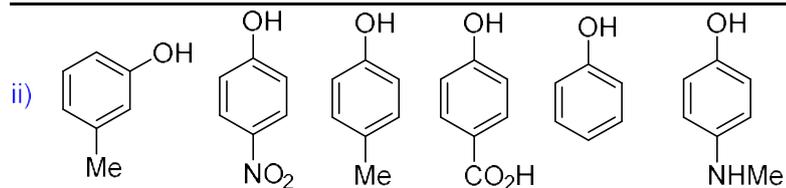
evalúa si es factible para la preparación de:

- i- 1-butanol a partir de butano
- ii- 2-metil-2-propanol a partir de 2-metilpropano
- iii- alcohol bencílico a partir de tolueno
- iv- (R)-1-feniletanol a partir de etilbenceno

### PROBLEMA 42

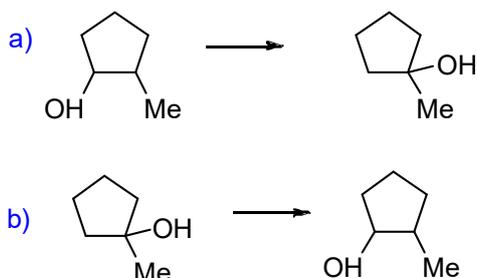
Ordena por acidez creciente las siguientes series de compuestos y justifica brevemente tu selección.





**PROBLEMA 43**

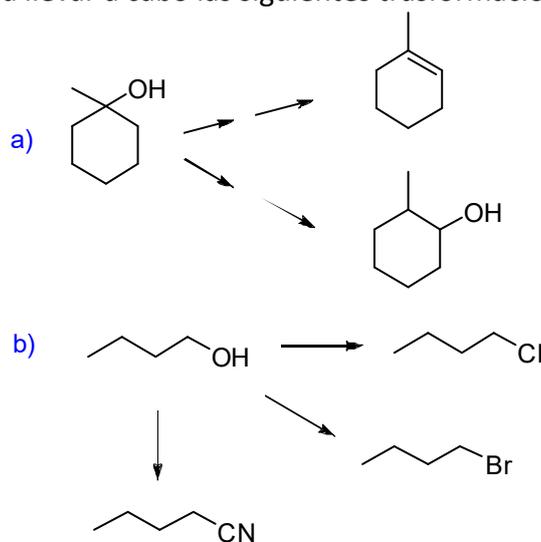
¿Cómo llevarías a cabo las siguientes transformaciones químicas?:



Discute la estereoquímica.

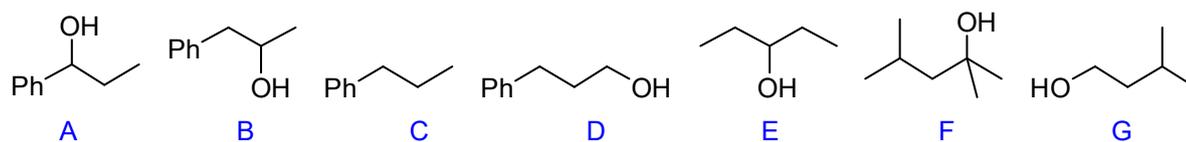
**PROBLEMA 44**

¿Qué reactivos utilizarías para llevar a cabo las siguientes transformaciones químicas?:



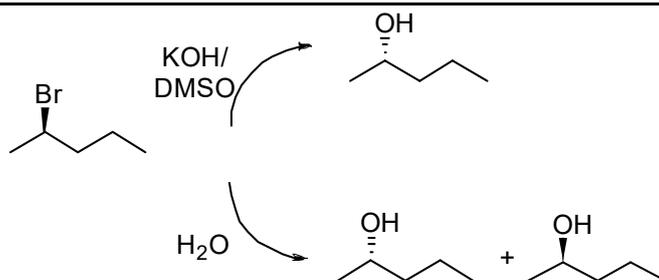
**PROBLEMA 45**

a) Indica para cada terna, cuál es el alcohol que se deshidrata más rápidamente. Justifica.



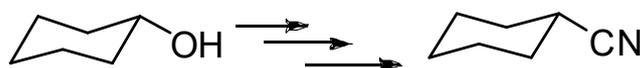
b) Indica qué productos se obtienen en la reacción de deshidratación del item (a).

c) Explica el siguiente hecho experimental:



**PROBLEMA 46**

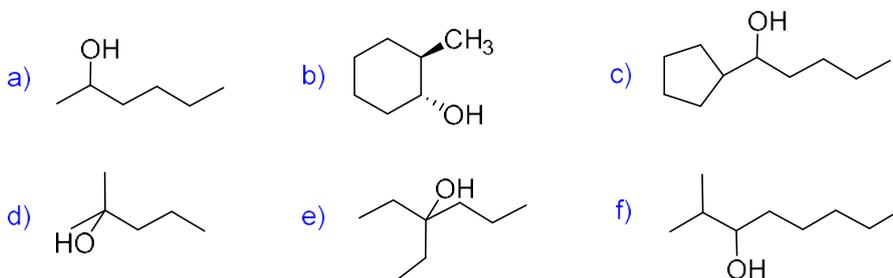
- a) Indica qué productos se obtienen al tratar el 2-butanol con:  
 (i)  $\text{PBr}_3$  (ii)  $\text{SOCl}_2$  (cloruro de tionilo) (iii)  $\text{TsCl}$  (cloruro de tosilo o cloruro de p-toluensulfonilo)
- b) Escribe el mecanismo de las reacciones.
- c) Indica la estereoquímica de los productos obtenidos en el ítem (i) si partes de (R)-2-butanol.
- d) Este tipo de reacciones tiene una importante aplicación en síntesis orgánica. Indica reactivos e intermediarios de reacción para llevar a cabo la siguiente transformación química.



- e) Indica qué productos se obtienen al tratar al n-butanol con: a)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$ ; b)  $\text{CrO}_3 / \text{Piridina}$ .

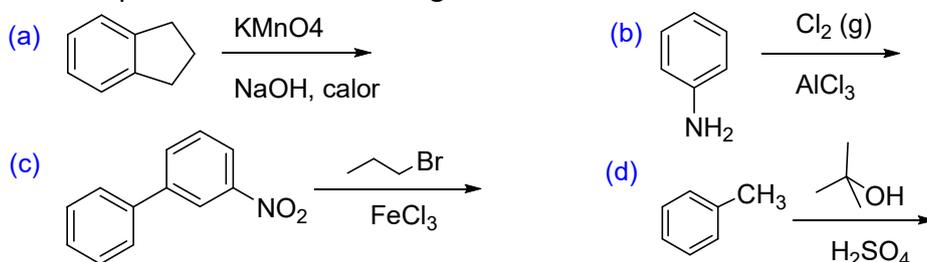
**PROBLEMA 47**

Indica cómo sintetizarías los siguientes alcoholes partiendo de alquenos adecuados.



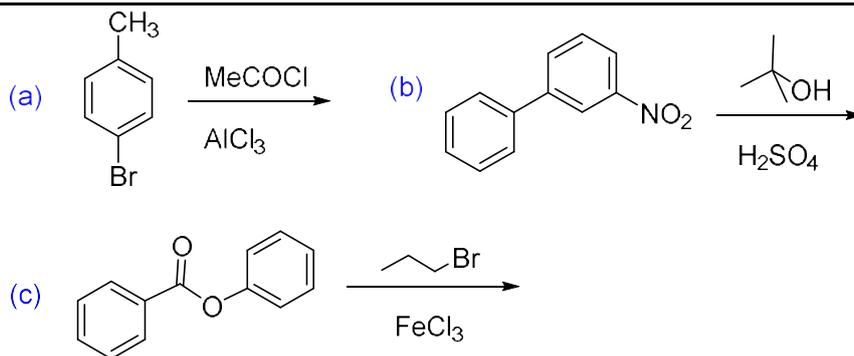
**PROBLEMA 48**

Predice los productos que se obtienen en las siguientes reacciones.



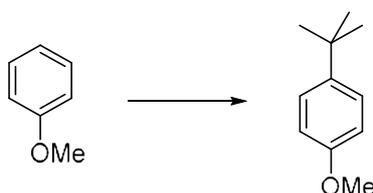
**PROBLEMA 49**

Predice los productos que se obtienen en las siguientes reacciones.



**PROBLEMA 50**

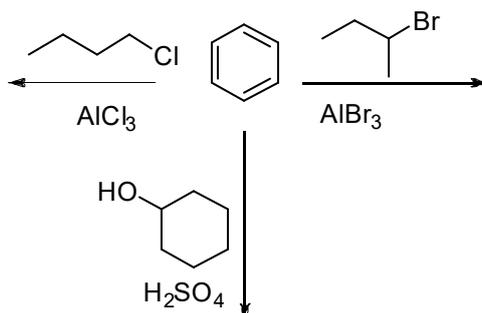
La siguiente transformación química puede lograrse empleándose cloruro de tert-butilo o bien tert-butanol.



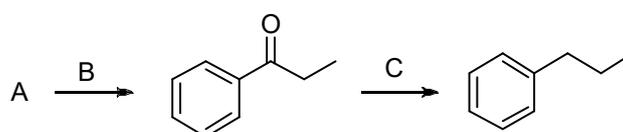
- Indica las condiciones experimentales para lograr la transformación química usando ambos reactivos.
- ¿Cuál es el electrófilo?
- ¿Cuántos regioisómeros se obtienen en la reacción química? Justifica mediante estructuras de resonancia.
- Partiendo del anisol (fenilmetiléter), ¿qué producto mayoritario obtendrías al hacerlo reaccionar con cloruro de neopentilo (cloruro de 2,2-dimetilpropano)?

**PROBLEMA 51**

- ¿Qué productos se forman en cada una de las alquilaciones de Friedel y Crafts que se indican a continuación?

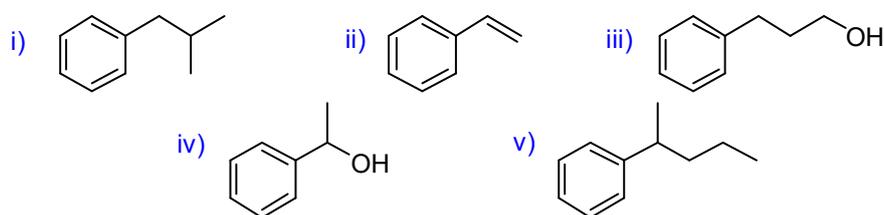


- Completa la siguiente secuencia de reacciones:



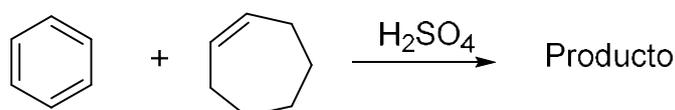
Indica por lo menos tres reactivos posibles para C.

- c) Idea una síntesis para obtener cada uno de los compuestos siguientes a partir de benceno y cualesquiera otros reactivos necesarios:



#### PROBLEMA 52

Dibujar la estructura del producto y proponer un mecanismo de reacción para la siguiente transformación química:

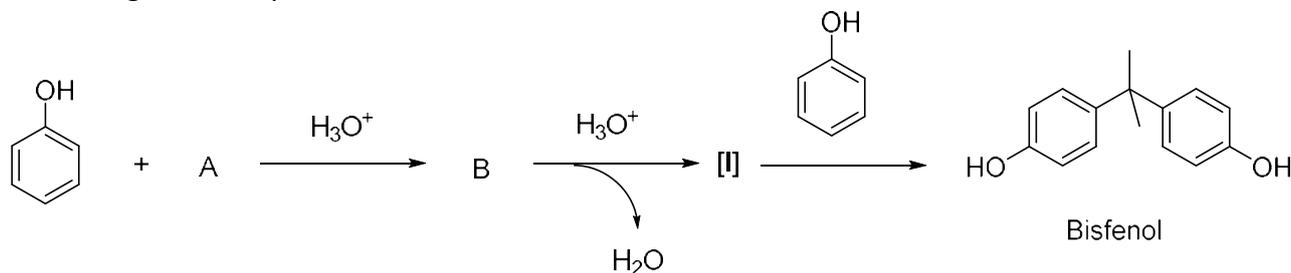


#### PROBLEMA 53

- a) La síntesis de tert-butilbenceno a partir del halogenuro cloruro de isobutilo en presencia de  $\text{AlCl}_3$  no ocurre. ¿Qué producto se forma? Dibujarlo.  
 b) Plantear una estrategia sintética que permita obtener al tert-butilbenceno como único producto.

#### PROBLEMA 54

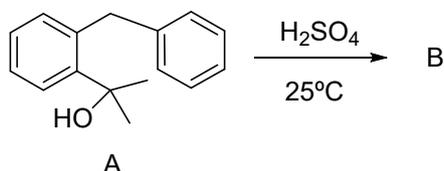
Dado el siguiente esquema de reacciones:



Deduce las estructuras de A, B y del intermediario I.

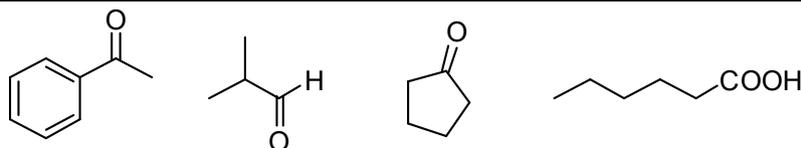
#### PROBLEMA 55

El tratamiento del alcohol A con ácido sulfúrico dio como único producto a B. Plantea el mecanismo de dicha reacción.



#### PROBLEMA 56

Indica a partir de qué alcoholes se obtendrían los productos siguientes:



Indica además qué reactivo emplearías para realizar dichas transformaciones.

**PROBLEMA 57**

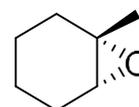
a) Indica qué productos se obtienen al tratar metilciclohexeno con:

- |                                                    |                                          |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| (i) $\text{Hg}(\text{OAc})_2 / \text{H}_2\text{O}$ | (ii) $\text{NaBH}_4$                     |
| (i) $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{éter}$           | (ii) $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{KOH}$ |

b) Los dioles o 1,2-glicoles están presentes en muchos productos naturales. En química orgánica se pueden sintetizar fácilmente a partir de un alqueno con: (a)  $\text{OsO}_4 / \text{KOH}$ ; (b)  $\text{KMnO}_4 / \text{KOH}$ . Ejemplifica estas reacciones con ciclohexeno.

c) Los dioles también puede obtenerse a partir del tratamiento de un epóxido con agua en medio ácido o en medio básico. Ejemplifica con el siguiente compuesto:

¿Qué puedes decir sobre la estereoquímica de estas reacciones?

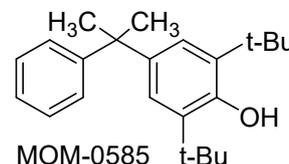


**PROBLEMA 58**

Diseña un esquema sintético para la obtención del ácido 4-cloro-2-propilbencensulfónico a partir de benceno. El desafío es resolver el problema planteando sólo 4 (cuatro) pasos o etapas de reacciones.

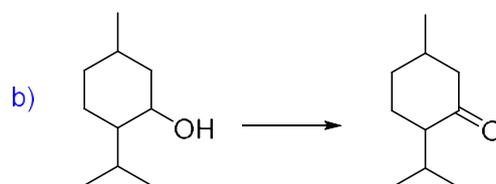
**PROBLEMA 59**

El MON-0585 es un larvicida biodegradable no tóxico que mata selectivamente las larvas del mosquito. Diseña una síntesis de dicho larvicida partiendo de fenol.



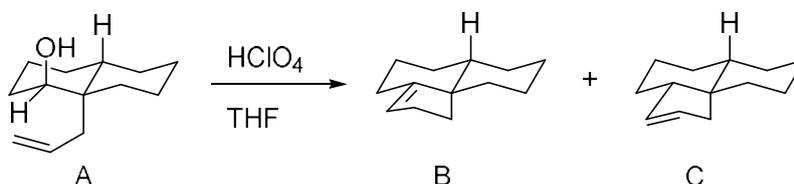
**PROBLEMA 60**

A partir del alcohol correspondiente, indica en qué condiciones llevarías a cabo la transformación química.



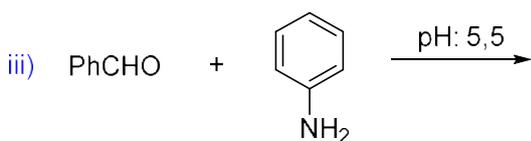
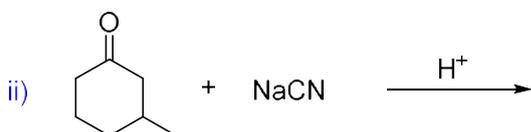
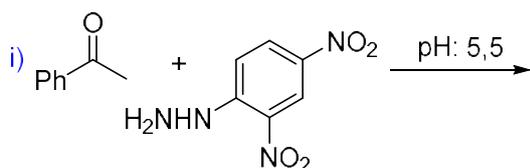
**PROBLEMA 61**

El tratamiento del compuesto A con  $\text{HClO}_4$  en THF da dos productos B y C en proporción 70:30, respectivamente. Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción dibujando los intermediarios que se forman. El ácido perclórico es un catalizador ácido y el THF es un solvente polar aprótico denominado tetrahidrofurano.



**PROBLEMA 62**

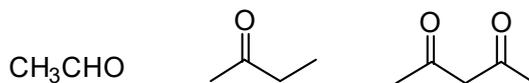
a) Indica el producto que se obtendría en las siguientes reacciones:



b) Indica cómo prepararías las siguientes sustancias a partir de compuestos orgánicos que contengan seis o menos átomos de carbono:



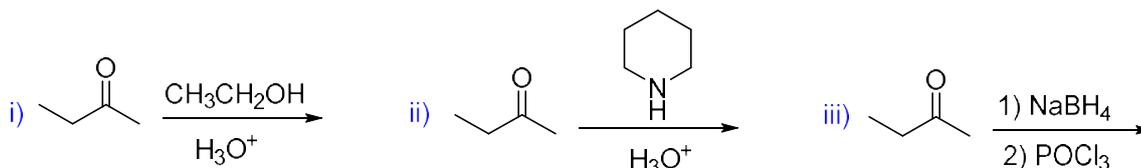
c) Ordena por acidez creciente los siguientes compuestos:



Justifica.

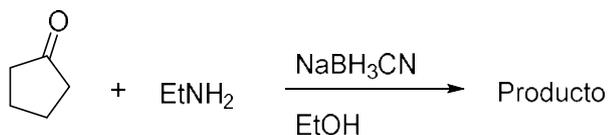
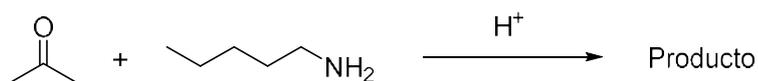
**PROBLEMA 63**

Predice el producto esperado, en su caso, de cada una de las reacciones siguientes:



**PROBLEMA 64**

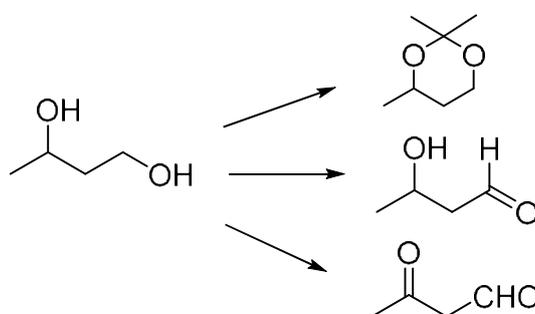
Dibuje los productos que se forman en las siguientes reacciones.



- a) ¿Cuál es la función del agregado de ácido ( $H^+$ ) en la primera reacción?  
 b) ¿Cuál es la función del cianoborhidruro de sodio en la segunda reacción? ¿Se podría haber usado  $LiAlH_4$  en lugar del cianoborhidruro de sodio?

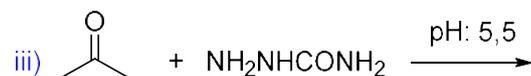
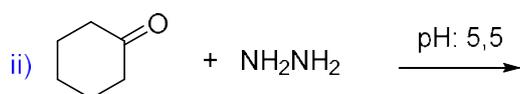
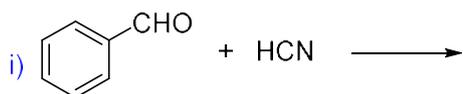
**PROBLEMA 65**

¿Qué reactivos utilizaría para realizar las siguientes reacciones químicas?



**PROBLEMA 66**

Completa las siguientes reacciones indicando el mecanismo involucrado. Indica cuál especie actúa como nucleófilo en cada caso en función del pH de la reacción:



**PROBLEMA 67**

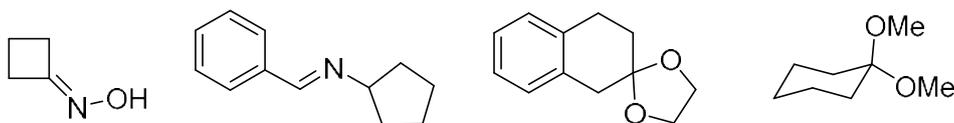
En química orgánica se denomina "test de reconocimiento" a aquel que es capaz de identificar un grupo funcional mediante una señal, tal como: cambio de color, aparición de fases, aparición de precipitados, obtención de un derivado, etc.

Para los siguientes ensayos sencillos, escribe la ecuación química e indica la señal observada:

- (a) Test de Lucas      (b) Test de iodoformo      (c) Test de Fehling      (d) Test de Tollens  
 (e) Test de 2,4-dinitrofenilhidracina      (f) Test de Bayer

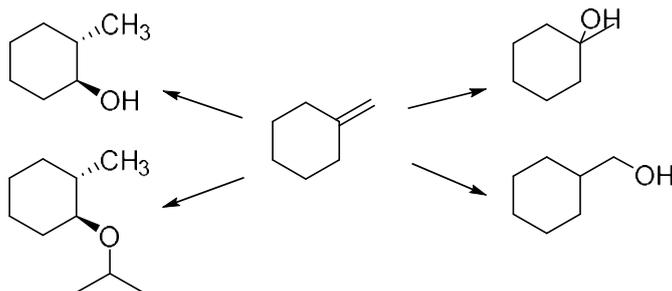
**PROBLEMA 68**

Indica cómo se pueden sintetizar los siguientes compuestos a partir de compuestos carbonílicos adecuados:



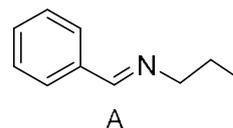
**PROBLEMA 69**

Indica cómo sintetizarías los siguientes compuestos partiendo del metilciclohexano. Algunas de las transformaciones químicas requieren de más de un paso de reacción.



**PROBLEMA 70**

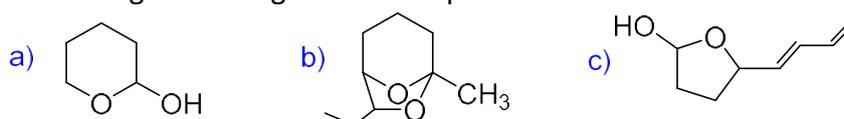
Sintetiza el siguiente compuesto a partir de la cetona adecuada.



En química orgánica los grupos funcionales carbonilo, tiocarbonilo e imina se reducen fácilmente con el reactivo: (i)  $\text{LiAlH}_4$  / éter etílico,  $-78^\circ\text{C}$ ; (ii) solución acuosa ácida. Propón un mecanismo de reacción para la reducción del compuesto A.

**PROBLEMA 71**

Los hemiacetales y acetales cíclicos son muy estables. Deduce la estructura de los precursores de cadena abierta que dan origen a los siguientes compuestos:

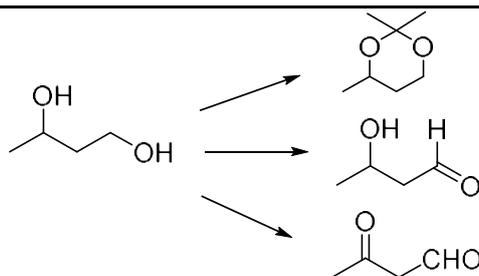


**PROBLEMA 72**

- ¿Cuál de los siguientes compuestos produce una prueba de Tollens negativa: (i) 3-octanona, (ii) benzaldehído, (iii) ciclopentanona?
- ¿Qué prueba química podrías utilizar para identificar los contenidos de tres botellas sin rotular si se sabe que contienen 1-propanol, propanal y propanona?

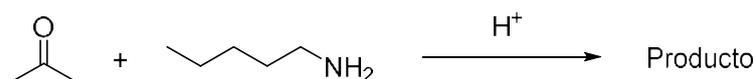
**PROBLEMA 73**

¿Qué reactivos utilizarías para realizar las siguientes reacciones químicas?

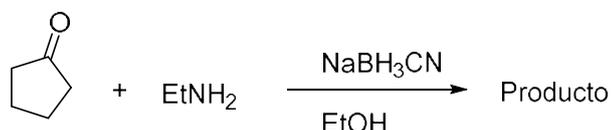


**PROBLEMA 74**

- a) Dibuja el producto que se forma en la siguiente reacción y escribe detalladamente el mecanismo de reacción.

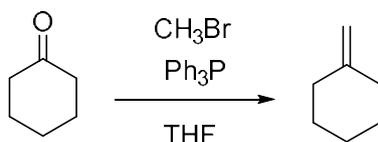


- b) ¿Cuál es el producto que se forma en esta reacción? Justifica mediante el mecanismo de reacción.

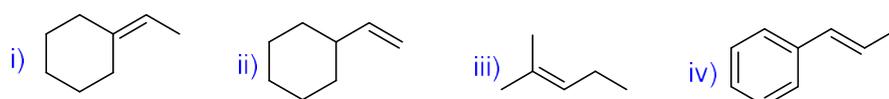


**PROBLEMA 75**

Una reacción ampliamente utilizada en síntesis orgánica es la reacción de Wittig y que se ilustra en el siguiente esquema:

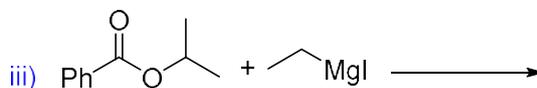
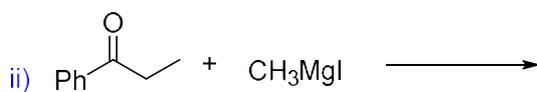
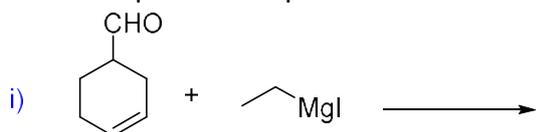


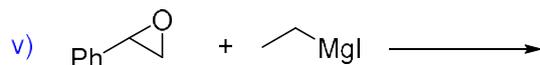
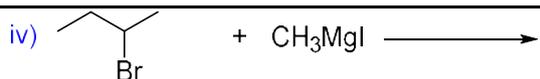
- a) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción que se muestra en el esquema.  
 b) Dados los siguientes compuestos, escribe los reactivos necesarios para la síntesis de los mismos utilizando la reacción de Wittig.



**PROBLEMA 76**

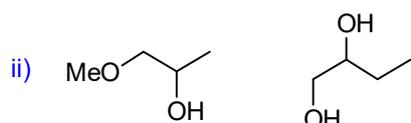
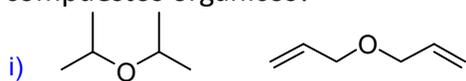
- a) Sintetiza 2-butanol a partir de etanol como único reactivo orgánico de partida.  
 b) Indica los productos que se obtendrían en las siguientes reacciones:



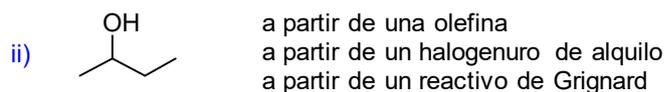
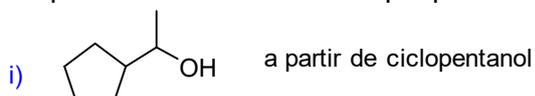


**PROBLEMA 77**

a) Mediante el uso de reacciones químicas sencillas, ¿cómo distinguirías los siguientes pares de compuestos orgánicos?



b) Propón métodos de síntesis que permitan obtener:



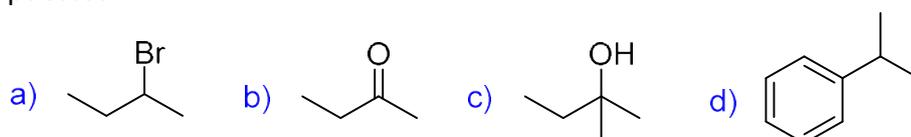
**PROBLEMA 78**

Sintetiza 1-butanol, haciendo uso de reactivos inorgánicos a partir de:



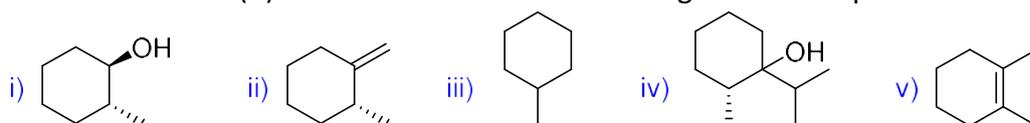
**PROBLEMA 79**

Explica los reactivos y las condiciones necesarias para convertir 2-butanol en cada uno de los siguientes compuestos:



**PROBLEMA 80**

¿Cómo convertirías la (R)-2-metilciclohexanona en los siguientes compuestos?:



**PROBLEMA 81**

Dibuja los productos que se forman cuando la ciclopentanona reacciona con los siguientes reactivos:

- i-  $\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{H}^+$
- ii-  $\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^+$



### PROBLEMA 85

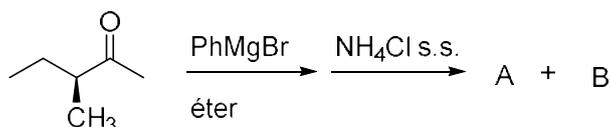
Escribe ecuaciones químicas para la obtención de 1-butanol empleando los siguientes métodos:

- i- Hidroboración de alqueno
- ii- Uso de un reactivo de Grignard
- iii- Reducción de un aldehído

Para cada uno de los métodos indicados, escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado.

### PROBLEMA 86

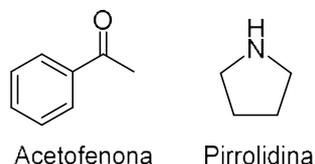
La reacción de (S)-3-metil-2-pentanona con bromuro de fenilmagnesio da dos productos A y B, tal cual se muestra en el esquema:



- a) Dibuja las estructuras de los productos A y B indicando la estereoquímica de los mismos.
- b) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan los productos A y B?
- c) Si la misma reacción se llevara a cabo con bromuro de metilmagnesio en lugar de bromuro de fenilmagnesio, ¿se obtendrían dos productos? Justifica tu respuesta.

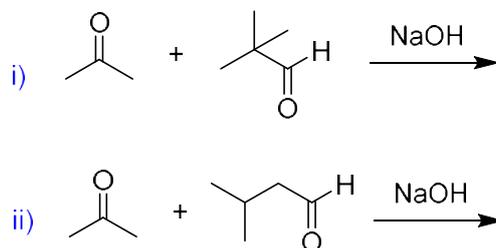
### PROBLEMA 87

Escribe el mecanismo detallado de la formación de enaminas usando como ejemplo a la acetofenona y pirrolidina.



### PROBLEMA 88

a) Indica los productos que se obtienen en las siguientes reacciones:



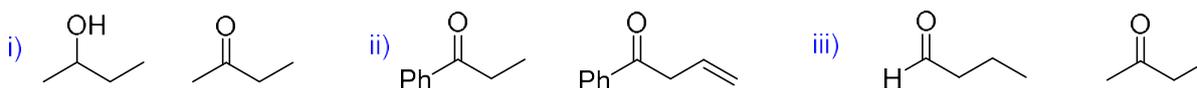
- b) Dos compuestos A y B tienen la misma fórmula molecular:  $C_8H_8O$ . El compuesto A reacciona con  $I_2/NaOH$  (ensayo de iodoformo) mientras que el compuesto B no reacciona. Además, el compuesto B da positivo los ensayos de Tollens y de Fehling, pero el compuesto A no. El compuesto A reacciona con  $LiAlH_4$  obteniéndose una solución que resultó ser una mezcla racémica y que da positivo el ensayo de Lucas. El compuesto B también reacciona con  $LiAlH_4$  pero la solución que se obtiene no desvía la luz polarizada. Además, dicha solución no da positivo el ensayo de Lucas. En base a los resultados experimentales, deduce las estructuras de A y de B.

**PROBLEMA 89**

a) Determina la estructura del producto o productos que se forman cuando se trata pentanal con cada uno de los siguientes reactivos:

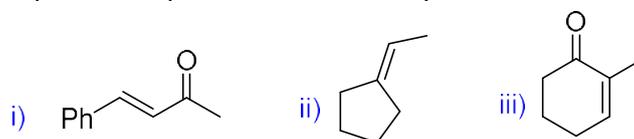
- i)  $\text{NaBH}_4 / \text{EtOH}$    ii) 1)  $\text{LiAlH}_4 / \text{THF}$  2)  $\text{H}^+$    iii)  $\text{NaCN} / \text{H}^+$    iv)  $\text{PhNHNH}_2$   
 v) 1)  $\text{MeBr} / \text{Mg}$  2)  $\text{H}^+$    vi)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} / \text{H}^+$    vii)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

b) Propón un ensayo químico que permita distinguir los siguientes pares de compuestos:



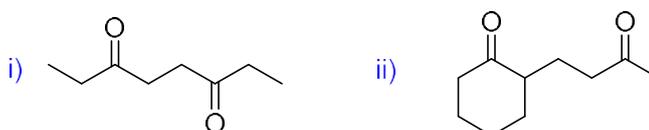
**PROBLEMA 90**

Sintetiza los siguientes compuestos a partir de aldehídos y cetonas sencillas

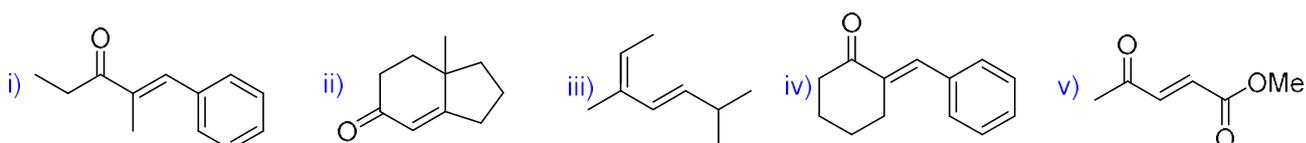


**PROBLEMA 91**

a) Dibuja la estructura del producto de condensación aldólica de cada una de las siguientes dicetonas:

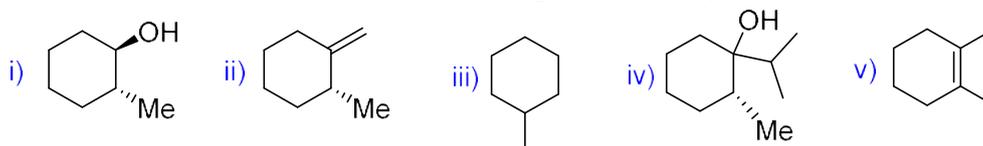


b) ¿Cómo procederías para sintetizar los siguientes compuestos carbonílicos haciendo uso de la reacción de condensación aldólica?



**PROBLEMA 92**

¿Cómo convertirías la 2-metilciclohexanona en los siguientes compuestos?



**PROBLEMA 93**

Indica qué productos se obtienen al tratar un aldehído y una cetona con los siguientes reactivos. Justifica.

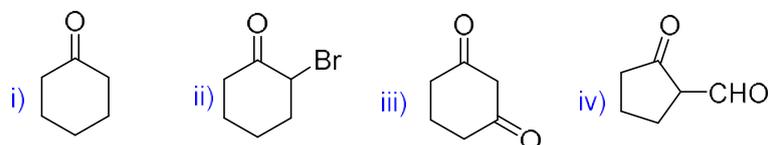
- (a)  $\text{KMnO}_4 / \text{KOH}$ ; calor; (b) etilén-glicol /  $\text{H}^+$ ; (c)  $\text{NaCN}$ ; (d)  $\text{NaOH}$ ; calor; (e)  $\text{Ph}_3\text{P} / \text{EtBr} / n\text{BuLi}$ ; (f)  $\text{NaBH}_4 / \text{MeOH}$ ; (g)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$ ; (h)  $\text{PhLi} / \text{éter}$ ; (i) etilénti-glicol /  $\text{H}^+$ ; (j)  $\text{LiAlH}_4 / \text{éter}$

Datos útiles:

item i) etilentioglicol:  ; item b): etilenglicol:  ; item e): reactivo de Wittig.

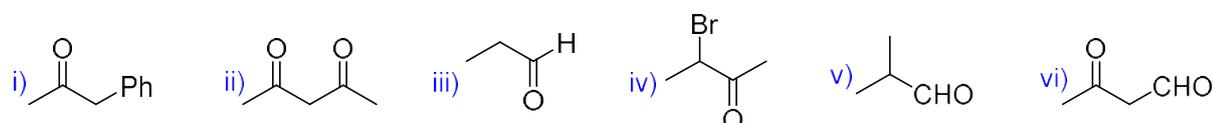
**PROBLEMA 94**

Ordena los siguientes compuestos por acidez creciente.



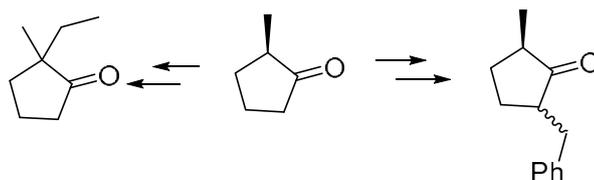
**PROBLEMA 95**

a) Ordena los siguientes compuestos según la acidez creciente del carbono  $\alpha$ :



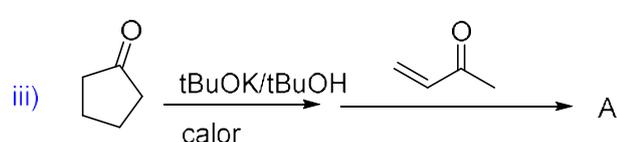
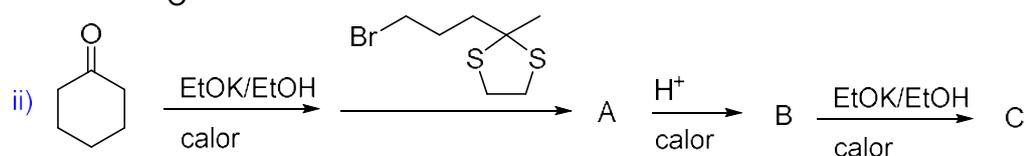
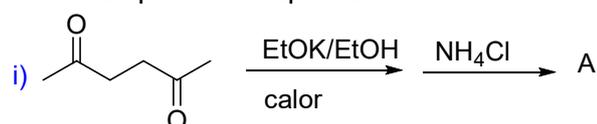
b) Define control cinético y control termodinámico de una reacción. Indica qué reactivos conoces para llevar a cabo reacciones en ambas condiciones.

c) Indica qué reactivos utilizarías para realizar las siguientes transformaciones químicas:



**PROBLEMA 96**

Indica los productos que se obtienen en las siguientes reacciones.

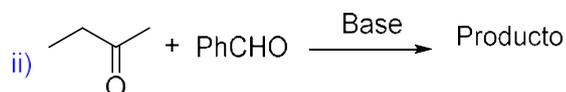
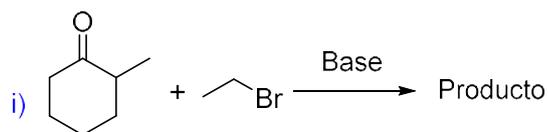


**PROBLEMA 97**

La halogenación de aldehídos y cetonas en posición  $\alpha$  es un método útil en síntesis orgánica. Dicha reacción tiene lugar cuando se lleva a cabo bajo catálisis ácida. Dibujar los productos que se obtienen al hacer reaccionar 2-butanona con bromo en medio ácido y escribir detalladamente el mecanismo de reacción. ¿Cuál será el producto mayoritario de esta reacción?

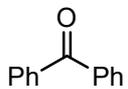
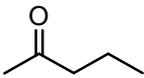
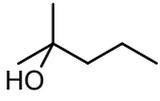
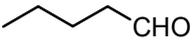
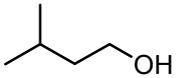
**PROBLEMA 98**

¿Qué productos se espera obtener en las siguientes reacciones? Escribir detalladamente el mecanismo de reacción.



**PROBLEMA 99**

Cuentas con la siguiente grilla de reacciones, dónde están indicados los sustratos y los reactivos.

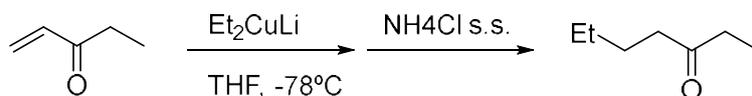
Sustratos	Reactivos					
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
						
PhCHO						
						
						
						
						

- i- Reactivo de Tollens:  $\text{AgNO}_3/\text{NaOH}/\text{NH}_3$
- ii- Reactivo de Fehling:  $\text{CuSO}_4/\text{KOH}/\text{Tartrato de Na y K}$
- iii- Reactivo de 2,4-dinitrofenilhidrazona
- iv- Reactivo de Lucas:  $\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$
- v- Test de iodoformo:  $\text{I}_2/\text{KOH}$  (c)
- vi- Test de dicromato de potasio:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$

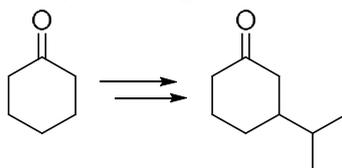
Marca con una cruz en el casillero correspondiente cuando el ensayo de laboratorio da señal positiva y, para cada caso positivo, escribe el producto que se observa como señal diagnóstico.

**PROBLEMA 100**

En la reacción de anelación de Robinson, el primer paso es una adición de Michael (adición 1,4 a un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado). Los organocupratos,  $R_2CuLi$ , son muy reactivos y se caracterizan por dar adición-1,4, como se muestra a continuación.

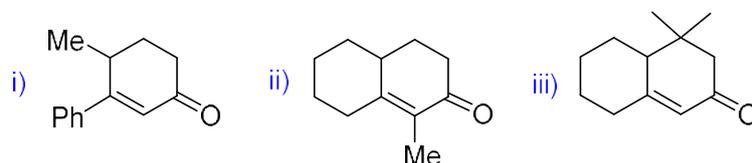


Muestra una secuencia lógica de síntesis para la siguiente transformación química.



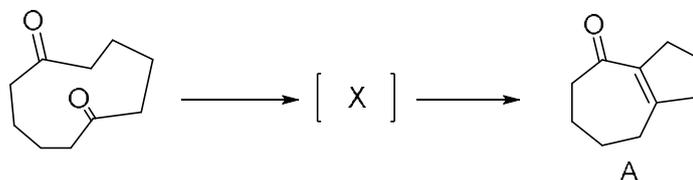
### PROBLEMA 101

Indica cómo se podría usar la anelación de Robinson para preparar los siguientes productos a partir de los sustratos adecuados.

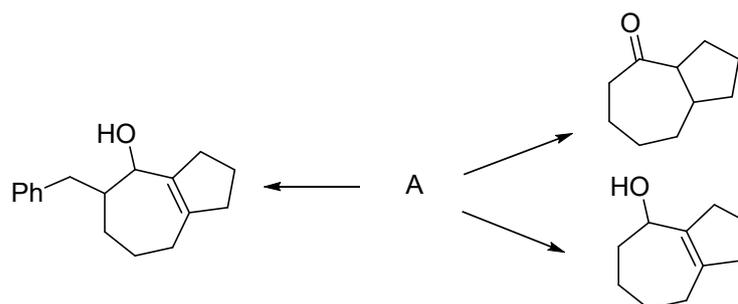


### PROBLEMA 102

a) Indica la estructura del intermediario de reacción X y el mecanismo de la reacción por la cual ocurre la siguiente transformación química.

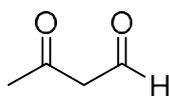


b) Indica los reactivos necesarios para convertir el compuesto A en los siguientes compuestos:



### PROBLEMA 103

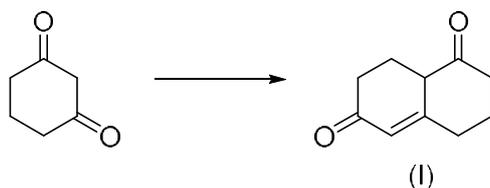
a) ¿Cuántas formas enólicas presenta el siguiente compuesto dicarbonílico? Dibújalas.



b) ¿Cuál es el producto mayoritario que se forma en la siguiente reacción? Dibújalo.

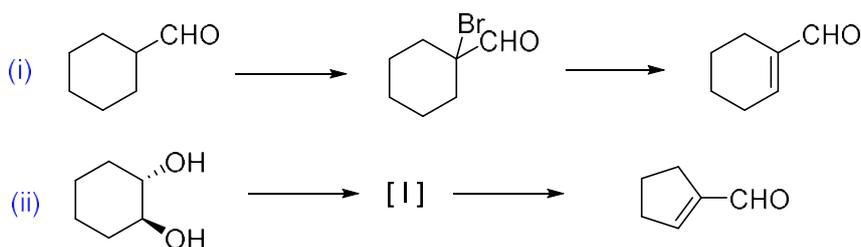


Diseña un esquema sintético para la obtención de la molécula (I) a partir de ciclohexadiona. El desafío es resolver el problema planteando sólo 2 (dos) pasos o etapas de reacciones. Puedes usar reactivos inorgánicos adecuados y compuestos orgánicos no mayores a cuatro átomos de carbono.



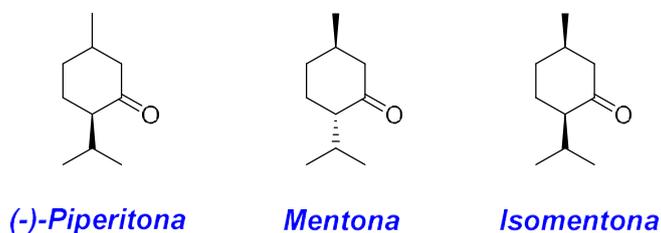
**PROBLEMA 108**

a) Indica los reactivos necesarios para realizar las siguientes transformaciones químicas.



b) Justifica los siguientes hechos experimentales.

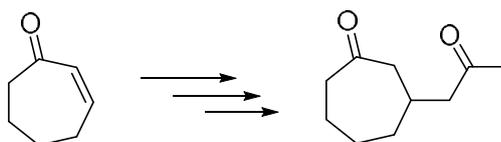
- La piperitona ópticamente activa ( $\alpha_D = -32^\circ$ ) se convierte en piperitona racémica ( $\alpha_D = 0^\circ$ ) cuando se lo trata con una solución de EtOK en EtOH durante 30 minutos.
- La mentona se convierte en una mezcla de mentona e isomentona cuando una solución de mentona se la trata con ácido sulfúrico al 90% durante 15 minutos.



**PROBLEMA 109**

a) La reacción de condensación de Claisen permite obtener  $\beta$ -ceto-ésteres. El 2-metil-3-oxopentanoato de etilo se puede obtener en un solo paso de reacción aplicando la condensación de Claisen. Indica el compuesto de partida, los reactivos necesarios y el mecanismo de reacción involucrado en la reacción.

b) ¿Cómo llevarías a cabo la siguiente transformación química?



### C. EQUILIBRIO EN SISTEMAS ACUOSOS

#### PROBLEMA 110

La solubilidad del  $\text{AgIO}_3$  en  $\text{KNO}_3$  0,5 mol/L es  $2,67 \times 10^{-4}$  mol/L a 25 °C. A 500 mL de la solución saturada se le agregan 0,0005 mol de  $\text{AgNO}_3$  (s). Calcula las concentraciones finales de iones plata y iodato en solución, la cantidad de  $\text{AgIO}_3$  precipitado y la cantidad de  $\text{AgIO}_3$  que queda en solución.

**R:**  $[\text{Ag}^+] = 1,067 \times 10^{-3}$  mol/L;  $[\text{IO}_3^-] = 6,7 \times 10^{-5}$  mol/L;  $\text{AgIO}_3$  (ppdo.) = 0,0283 g;  $\text{AgIO}_3$  (solución) = 0,0094 g.

#### PROBLEMA 111

¿Cuánto cambia el pH al ir desde 1 % antes hasta 1 % después del punto de equivalencia en la titulación de carbonato de sodio 0,1 mol/L con ácido fuerte para llevarlo hasta carbonato ácido de sodio?

**R:** 0,44 unidades de pH.

#### PROBLEMA 112

La solubilidad del sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en agua es 9.5g/100 mL. ¿Cuál es el valor del  $K_{ps}$  para el sulfato de sodio?

#### PROBLEMA 113

Determina la concentración de todas las especies presentes en una solución acuosa 0,2 mol/L de  $\text{HNO}_2$ . Dato:  $\text{p}K_a$  ( $\text{HNO}_2$ ) = 3,35

#### PROBLEMA 114

a) Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas. Ten en cuenta que todas ellas son especies débiles desde el punto de vista ácido base. Esto quiere decir que, en cada caso, se encuentran en equilibrio el ácido y su base conjugada. Calcula además, en cada caso, la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio.

i. ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,01 M ( $K_a = 1,78 \times 10^{-5}$ )

ii. HF 0,10 M ( $K_a = 3,55 \times 10^{-4}$ )

iii.  $\text{NH}_3$  0,02 M ( $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$ )

iv. Solución de ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) que contiene 4,7 g de dicho ácido en 100 ml ( $K_a = 5 \times 10^{-4}$ .  $M_r$  (ácido nitroso)=47).

b) Si tienes 20 mL de una solución de ácido acético 0,01 M y le agregas  $1 \times 10^{-3}$  moles de HCl, ¿cómo esperas que sea el pH final, comparado con a) i.? Justifica.

**R: (a) i.** pH = 3,38;  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,13 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{OH}^-] = 2,42 \times 10^{-11}$  M;  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,59 \times 10^{-3}$  M; **ii.** pH = 2,24;  $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 5,75 \times 10^{-3}$  M;  $[\text{OH}^-] = 1,74 \times 10^{-12}$  M;  $[\text{HF}] = 9,43 \times 10^{-2}$  M; **iii.** pH = 10,77;  $[\text{H}^+] = 1,7 \times 10^{-11}$  M;  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 5,88 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{NH}_3] = 1,94 \times 10^{-2}$  M; **iv.** pH = 1,65;  $[\text{H}^+] = 2,24 \times 10^{-2}$  M =  $[\text{NO}_2^-]$ ;  $[\text{OH}^-] = 4.46 \times 10^{-13}$  M;  $[\text{HNO}_2] = 0,978$  M. **(b)** pH menor

### PROBLEMA 115

Calcula el pH de las siguientes sales. Ten en cuenta que, en todos los casos, el catión o el anión (según la sal) son débiles desde el punto de vista ácido base, es decir, al disolver la sal en agua cambia el pH del medio.

Ejemplo:  $\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$



Donde  $K_a \text{ NH}_4^+ = K_w / K_b \text{ NH}_3$  (prueba que esto es cierto!)

- a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 M  $K_b \text{ NH}_3 = 1,78 \times 10^{-5}$   
b)  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (acetato de sodio) 0,05 M  $K_a \text{ ác. acético} = 1,78 \times 10^{-5}$   
c) benzoato de sodio 0,015 M  $K_a \text{ ác. benzoico} = 6,17 \times 10^{-5}$

R: (a) pH = 5,13; (b) pH = 8,72; (c) pH = 8,19

### PROBLEMA 116

- a) Una solución de concentración  $2,5 \times 10^{-2}$  M de una base débil de fórmula BOH tiene un pH de 11,6. ¿Cuánto vale la  $K_b$  de la base y la  $K_a$  del ácido conjugado?  
b) El pH de una solución acuosa de ácido acético 0,100 M es 2,9 a 298 K. Calcula la constante de acidez ( $K_a$ ) del ácido a esa temperatura.  
c) El vinagre blanco es una solución de ácido acético 5% p/v. ¿Cuál es el pH del vinagre?

Dato:  $K_a \text{ ác. acético} = 1,78 \times 10^{-5}$

R: (a)  $K_b = 7,59 \times 10^{-4}$ ,  $K_a = 1,32 \times 10^{-11}$ ; (b)  $K_a = 1,6 \times 10^{-5}$ ; (c) pH = 2,4.

### PROBLEMA 117

Las sales poco solubles, es decir aquellas que se disuelven escasamente, se hallan en equilibrio con los iones disueltos. Por ejemplo:



La constante de equilibrio de este proceso, que no incluye explícitamente ni a la fase sólida ni al agua, se denomina producto de solubilidad:  $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Si no hay otros equilibrios intervinientes, en el caso de AgCl (y en todas las sales con esa estequiometría) las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$  son iguales entre sí e iguales a la concentración de la sal disuelta. Esa magnitud se denomina solubilidad, S, y se expresa en mol/dm<sup>3</sup> (molar). La solubilidad corresponde, entonces, a la concentración de la solución saturada de la sal (máxima concentración de la sal en solución en equilibrio con el sólido). Si se conoce el valor de  $K_{ps}$ , es posible conocer la solubilidad de la sal:  $K_{ps} \text{ AgCl} = S \times S = S^2$

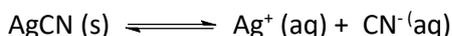
- a) Calcula la solubilidad de las siguientes sales, expresadas en molar (mol/dm<sup>3</sup>). Ten en cuenta, para ello, la estequiometría de cada sal. Entre paréntesis se encuentra el valor de  $K_{ps}$  correspondiente.

- i. AgBr ( $5,01 \times 10^{-13}$ )
- ii. AgCl ( $1,58 \times 10^{-10}$ )
- iii. AgI ( $8,32 \times 10^{-17}$ )
- iv. PbCl<sub>2</sub> ( $1,58 \times 10^{-5}$ )

- v.  $\text{PbI}_2$  ( $7,08 \times 10^{-9}$ )
- vi.  $\text{SrSO}_4$  ( $3,63 \times 10^{-5}$ )
- vii.  $\text{AgSCN}$  ( $1,00 \times 10^{-12}$ )

Luego de calculadas las solubilidades, ordénalas de menor a mayor.

- b) Muchas sales poco solubles están formadas por iones que participan (una vez disueltos) de equilibrios ácido-base. En ese caso la solubilidad se ve afectada por el pH de la solución. Por ejemplo:



Sin hacer cuentas, ¿a qué pH el AgCN será más soluble: pH = 4 ó pH = 10? Justifica.

- c) La solubilidad del AgCl en  $\text{H}_2\text{O}$  pura es  $1,26 \times 10^{-5}$  M. Sin hacer cuentas, ¿cómo será la solubilidad de AgCl en una solución de NaCl 0,01 M comparada con la solubilidad en agua pura? Ayuda: esto se conoce como efecto del ion común.
- d) Una solución saturada de  $\text{CaF}_2(\text{aq})$  está en equilibrio con  $\text{CaF}_2(\text{s})$ . Indica qué sucederá si: i- Se añaden 1,5 g de fluoruro de sodio soluble; ii- Se añaden 1,5 g de fluoruro de calcio sólido; iii- Se añaden 5 ml de agua.

R: (a) i-  $S_{\text{AgBr}} = 7,08 \times 10^{-7}$  M; ii-  $S_{\text{AgCl}} = 1,26 \times 10^{-5}$  M; iii-  $S_{\text{AgI}} = 9,12 \times 10^{-9}$  M; iv-  $S_{\text{PbCl}_2} = 1,58 \times 10^{-2}$  M; v-  $S_{\text{PbI}_2} = 1,21 \times 10^{-3}$  M; vi-  $S_{\text{SrSO}_4} = 6,02 \times 10^{-3}$  M; vii-  $S_{\text{AgSCN}} = 1,00 \times 10^{-6}$  M; (b) más soluble a pH = 4; (c)  $S_{\text{AgCl}}$  menor en NaCl 0,01 M comparada con la solubilidad en agua pura; (d) i- precipitará  $\text{CaF}_2$ ; ii- nada; iii- se disolverá algo de  $\text{CaF}_2$ .

#### PROBLEMA 118

Predice si precipitará:

- a) AgSCN al mezclar 1 mL de KSCN  $1 \times 10^{-2}$  M con 100 mL de  $\text{AgNO}_3$   $5 \times 10^{-2}$  M.
- b)  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  al mezclar 25 mL de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M con 1 mL de NaOH 0,1 M.
- c)  $\text{BaCO}_3$  al mezclar 20 mL de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M con 50 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 M.

Datos:  $K_{\text{ps}} \text{AgSCN} = 1 \times 10^{-12}$ ;  $K_{\text{ps}} \text{Sr}(\text{OH})_2 = 3,24 \times 10^{-4}$ ;  $K_{\text{ps}} \text{BaCO}_3 = 8,1 \times 10^{-9}$ .

R: (a) precipita; (b) no precipita; (c) precipita.

#### PROBLEMA 119

- a) Una solución saturada de hidróxido de zinc tiene un pH de 8,53. Halla el  $K_{\text{ps}}$  de la sal.
- b) Se dispone de una solución 0,1 M de  $\text{AlCl}_3$ . Calcula a qué pH empezará a precipitar el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sabiendo que  $K_{\text{ps}}$  del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es  $1,1 \times 10^{-15}$ .
- c) ¿Cuántos moles de yodato de cobre (II) se pueden disolver en 5 litros de agua si su producto de solubilidad es  $K_{\text{ps}} = 7,4 \times 10^{-8}$ ?

R: (a)  $K_{\text{ps}} = 5,61 \times 10^{-18}$ ; (b) pH = 9,5; (c) 0,013 moles.

#### PROBLEMA 120

- a) Se dispone en el laboratorio de varias soluciones salinas, de las cuales faltan algunos datos importantes. Calcula lo que se pide en cada caso:
  - i. pH de una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,25 M.  $K_{\text{a}}$  amonio =  $5,56 \times 10^{-10}$
  - ii. pH de una solución de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acetato de sodio) 0,5 M.  $K_{\text{a}} \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \times 10^{-5}$
  - iii.  $K_{\text{H}}$  (constante de hidrólisis del  $\text{CN}^-$ ), si una solución de KCN 0,01 M presenta un pH = 10,7.
  - iv. Concentración analítica de una solución de acetato de sodio, cuyo pH es 8,35.

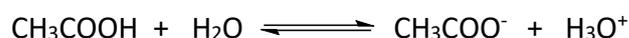
- b) Se cuenta con 200 mL de solución 0,2 M de NaOH, a la cual se le añade solución 0,4 M de un ácido monoprótico (HA) de  $K_a = 4 \times 10^{-6}$ . Determina el pH si se añaden 100 mL de la solución ácida (supone volúmenes aditivos).
- c) Si a 20 mL de HCl 0,10 M se le agregan 10 mL de amoníaco 0,20 M, calcula el pH de la solución resultante, suponiendo volúmenes aditivos.

R: (a) i- pH = 4,93; ii- pH = 9,22; iii-  $K_H = 2,64 \times 10^{-5}$ ; iv-  $[\text{NaCH}_3\text{COOH}] = 9,02 \times 10^{-3}$  M; (b) pH = 9,26; (c) pH = 5,21.

### PROBLEMA 121

Las soluciones que contienen un ácido o base débil y su correspondiente base o ácido conjugado en concentraciones similares tienen capacidad de regular el pH en un valor determinado por la constante de disociación del ácido del par conjugado ácido-base.

Por ejemplo, en una solución de ácido acético y acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{NaCH}_3\text{COO}$ ), el ácido se disocia parcialmente según:



La sal, que es un electrolito fuerte, se disocia completamente:



inhibiendo la disociación del ácido. Si las concentraciones de ácido y sal son altas, puede considerarse que, en primera aproximación:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [C_a]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [C_s]$$

donde  $C_a$  y  $C_s$  son respectivamente las concentraciones analíticas de ácido y de sal. Por lo tanto:

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [C_s] [\text{H}^+] / [C_a]$$

y, en forma logarítmica:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([C_s] / [C_a])$$

Esta última es conocida como ecuación de Henderson-Hasselbach y permite calcular el pH resultante en función de las concentraciones analíticas de sal y de ácido. Su validez es mayor a medida que estas últimas se hacen más grandes y dentro de un intervalo de pH en que ambas concentraciones analíticas son mucho mayores que las concentraciones de protones e hidroxilos.

Como puede verse a partir de la ecuación de Henderson-Hasselbach, la solución tiene un pH igual al  $\text{p}K_a$  cuando  $C_a = C_s$ . Las soluciones reguladoras se utilizan para mantener el pH dentro de estrechos márgenes frente al agregado de cantidades limitadas de ácidos o bases fuertes, mucho menores que las concentraciones analíticas del ácido y la base conjugada. La capacidad reguladora es mayor cuando  $C_a = C_s$  y cuando estas concentraciones son altas.

El tratamiento para soluciones reguladoras formadas a partir de una base y la sal correspondiente es equivalente.

- a) Se desea preparar una solución reguladora, formada por  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ :
- ¿Cuál será el pH de la solución reguladora que contiene 0,4 moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y 0,5 moles de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  por litro?
  - Si a 1 litro de la solución anterior le añadimos  $1 \times 10^{-2}$  moles de ácido clorhídrico. ¿Cuál será el nuevo pH?

- iii. Si a 1 litro de la solución inicial añadimos  $1 \times 10^{-2}$  moles de hidróxido de sodio. ¿Cuál será el nuevo pH?
- b) Se disuelven 2 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en 100 mL de solución de  $\text{NH}_3$  0,1 M. Calcula el pH de la solución resultante, asumiendo que no hay variación de volumen por el agregado del sólido.
- c) Halla el pH de la solución resultante, si a 1 litro de solución 0,5 M de ácido acético ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) se le añade 1 litro de solución de  $\text{KOH}$  0,25 M.

R: (a) i- pH = 4,84; ii- pH = 4,82; iii- pH = 4,86; (b) pH = 8,85; (c) pH = 4,74.

### PROBLEMA 122

- a) A 25° C, la solubilidad del fluoruro de bario en agua es 1,300 g/L. Calcula a esta temperatura (sin considerar la hidrólisis del fluoruro):
- La solubilidad del fluoruro de bario expresada en mol/L (M).
  - La constante producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del fluoruro de bario.
  - La solubilidad del fluoruro de bario, expresada en mol/L, en una solución acuosa 0,500 M de fluoruro de sodio.
  - Compara los valores de solubilidad obtenidos en i- y en iii-. ¿Qué nombre recibe el fenómeno que justifica esta variación en la solubilidad?
- b) El producto de solubilidad del bromuro de plomo (II) es  $8,9 \times 10^{-6}$ . Determina la solubilidad molar en:
- i- agua pura; ii- una solución de nitrato de plomo (II) 0,20 M; iii- una solución de  $\text{KBr}$  0,20 M.
- c) Predecir si precipitará:
- $\text{BaCO}_3$  (carbonato de bario,  $K_{ps} = 8,1 \times 10^{-9}$ ) si se mezclan 20 mL de nitrato de bario  $1 \times 10^{-4}$  M con 50 mL de carbonato de sodio  $1 \times 10^{-5}$  M.
  - $\text{BaSO}_4$  ( $K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$ ) y/o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} = 6 \times 10^{-38}$ ) si se agregan  $3 \times 10^{-5}$  moles de sulfato de hierro (III) y  $1 \times 10^{-5}$  moles de hidróxido de bario a 1 L de agua (asume que no hay cambio en el volumen de la solución por el agregado de los sólidos).
  - $\text{ZnCO}_3$  ( $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-11}$ ), al mezclar 50 mL de carbonato de sodio 0,01 M con 200 mL de nitrato de zinc 0,05 M.
- d) A una solución que contiene 5,85 g/L de cloruro de sodio y 1,942 g/L de cromato de potasio se añade, progresivamente, otra solución que contiene iones  $\text{Ag}^+$ . Calcula:
- La concentración de  $\text{Ag}^+$  que debe existir en la solución para que comience la precipitación de cada sal.
  - ¿En qué orden precipitarán dichos compuestos?

Datos:  $K_{ps} \text{AgCl} = 1 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 4 \times 10^{-12}$ .

R: (a) i-  $S = 7,42 \times 10^{-3}$  mol/L; ii-  $K_{ps} = 1,63 \times 10^{-6}$ ; iii-  $S = 6,54 \times 10^{-6}$  mol/L; (b) i-  $S = 0,013$  M; ii-  $S = 4,72 \times 10^{-3}$  M; iii-  $S = 2,23 \times 10^{-4}$  M; (c) i- no; ii- solo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; iii- si; (d) i- para que precipite  $\text{AgCl}$ :  $[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-9}$  M y para que precipite  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :  $[\text{Ag}^+] = 2 \times 10^{-5}$  M; ii- primero precipitará  $\text{AgCl}$  y luego  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### PROBLEMA 123

- a) 2 L de una solución amortiguadora contiene 0,15 moles de ácido acético y 0,10 moles de acetato de sodio. Calcula el pH de la solución ( $K_a \text{HAc} = 1,8 \times 10^{-5}$ ).

- b) Calcula el número de moles de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) que hay que añadir a 1 L de solución 0,1 M de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) para ajustar el pH a 9 ( $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
- c) Se cuenta con 80,0 mL de una solución amortiguadora 0,169 M en amoníaco y 0,183 M en cloruro de amonio. Sabiendo que  $K_a \text{ NH}_4^+ = 5,56 \times 10^{-10}$ , calcula la variación de pH que se produce al agregar:
- 10,0 mL de HCl 0,100 M.
  - 20,0 mL de KOH 0,100 M.
- d) Se desean preparar 200,0 mL una solución buffer de pH = 5. Para ello, dispones en el laboratorio de las siguientes soluciones: (I)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,5 M; (II)  $\text{NH}_3$  1,5 M; (III)  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  1,0 M; (IV)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1,0 M; (V) NaF 1,5 M; (VI) HF 1,0 M; (VII) NaCl 1,3 M. Además, en tu libro de química analítica, encuentras que  $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ,  $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$  y  $pK_a \text{ HF} = 3,2$ .
- ¿Cuáles de las soluciones elegirías para preparar el buffer? Justifica.
  - Determina los volúmenes de las soluciones elegidas en i- para preparar los 200 mL de la solución buffer:

R: (a) pH = 4,56; (b)  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,18 \text{ mol}$ ; (c) i-  $\Delta\text{pH} = -0,06$ ; ii-  $\Delta\text{pH} = 0,12$ ; (d) i- se eligen las soluciones (III) y (IV) porque  $\text{pH} = 5 = pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} \pm 1$ ; ii-  $V_{\text{NaAc}} = 128,0 \text{ ml}$ ;  $V_{\text{HAc}} = 72,0 \text{ mL}$ .

#### PROBLEMA 124

- a) Calcula el pH en los siguientes casos:
- 50,0 mL de HCl 0,2 M mezclados con 25,0 mL de  $\text{NH}_3$  0,2 M. ( $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ )
  - 50,0 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,25 M mezclados con 60,0 mL de NaOH 0,12 M. ( $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$ )
- b) ¿Qué volumen de una solución de NaOH 2,00 M se debe agregar a 300 mL de una solución 0,30 M en ácido glicólico ( $K_a = 1,50 \times 10^{-4}$ ), de manera de obtener una solución reguladora de pH = 4?
- c) Se cuenta con 25 mL de una solución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,10 M ( $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4,75$ ). Calcula el pH al añadir las siguientes cantidades de NaOH 0,05 M:
- i- 10 mL; ii- 25 mL; iii- 50 mL; iv- 60 mL

R: (a) i- pH = 9,25; ii- pH = 4,88; (b)  $V \text{ NaOH} = 27,0 \text{ mL}$ ; (c) i- pH = 4,14; ii- pH = 4,75; iii- pH = 8,63; iv- pH = 11,77.

#### PROBLEMA 125

- a) Para preparar 250 mL de solución saturada de bromato de plata ( $\text{AgBrO}_3$ ) se usaron 1,75 g de esta sal. Halla el valor del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del bromato de plata.
- b) La solubilidad del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  en agua pura es de 0,0032 g/L. Halla el valor de  $K_{ps}$  para el  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  y calcula el pH máximo que puede tener una solución de  $\text{Mn}^{2+}$  0,06 M sin que se observe precipitado de hidróxido de manganeso (II).
- c) A un dado volumen de agua se añaden  $\text{AgCl}(s)$  y  $\text{AgBr}(s)$  en exceso, esto quiere decir, hasta que se obtiene una solución saturada en ambas sales. Determinar las concentraciones de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  en el equilibrio. ( $K_{ps} \text{ AgCl} = 1,7 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps} \text{ AgBr} = 5 \times 10^{-13}$ )
- d) Hallar la solubilidad del  $\text{PbF}_2$  en una solución 0,2 M en nitrato de plomo (II). No tengas en cuenta la posible hidrólisis del  $\text{F}^-$  para realizar el cálculo. ( $K_{ps} \text{ PbF}_2 = 4 \times 10^{-8}$ )

- e) Se prepara 1 L de solución, a partir de agua destilada,  $3 \times 10^{-5}$  moles de sulfato de hierro (III) y  $1 \times 10^{-5}$  moles de hidróxido de bario. ¿Se formará precipitado? Justifica la respuesta numéricamente. ( $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,5 \times 10^{-9}$ ;  $K_{ps} \text{Fe(OH)}_3 = 6 \times 10^{-38}$ )
- f) A una solución 0,1 M en  $\text{Ca}^{2+}$  y 0,1 M en  $\text{Ba}^{2+}$  se añade lentamente sulfato de sodio.
- Determina la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  cuando aparece el primer precipitado.
  - Halla las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  cuando comienza a aparecer el segundo precipitado. ( $K_{ps} \text{CaSO}_4 = 2,4 \times 10^{-5}$ ;  $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,5 \times 10^{-9}$ )

R: (a)  $K_{ps} = 8,8 \times 10^{-4}$ ; (b)  $K_{ps} = 1,87 \times 10^{-13}$ ; pH máximo = 8,25; (c)  $[\text{Ag}^+] = 1,30 \times 10^{-5}$  M;  $[\text{Cl}^-] = 1,30 \times 10^{-5}$  M;  $[\text{Br}^-] = 3,82 \times 10^{-8}$  M; (d)  $S = 2,24 \times 10^{-4}$  M; (e) se observa precipitado de  $\text{Fe(OH)}_3$ ; (f) i-  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \times 10^{-8}$  M; ii-  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1$  M;  $[\text{Ba}^{2+}] = 6,25 \times 10^{-6}$  M.

#### PROBLEMA 126

Para preparar 100,0 mL de una disolución reguladora de pH = 4,00 se dispone únicamente de una solución de ácido acético 0,50 moles/litro ( $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) y de hidróxido de sodio sólido.

- Explica, mediante las ecuaciones químicas correspondientes, como se puede preparar dicha solución reguladora.
- Calcula los gramos de NaOH que se deben usar para preparar dicha solución (supón que la adición de hidróxido de sodio sólido a la solución de ácido acético no produce variación de volumen).
- Calcula las concentraciones de ácido acético y de acetato de sodio en la solución reguladora.
- Si a una porción de 20,0 mL de la solución reguladora preparada se le añaden 5,0 mL de una solución de ácido clorhídrico  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/litro, calcula la variación de pH que se produce y escribe la ecuación química correspondiente.
- Calcula la variación de pH si se añaden los 5,0 mL del ácido clorhídrico  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/litro a 20,0 mL de la solución de ácido acético inicial.
- Si a otra porción de 20,0 mL de la solución reguladora preparada se le añaden 5,0 mL de una solución de hidróxido de sodio  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/litro, calcula la variación de pH que se produce y escribe la ecuación química correspondiente.

Datos: Na = 22,99 g/mol; O = 16,00 g/mol; H = 1,01 g/mol.

R: (b) mNaOH = 0,298 g; c)  $[\text{HAc}] = 0,426$  M;  $[\text{NaAc}] = 0,074$  M; d)  $\Delta\text{pH} = -0,02$ ; e)  $\Delta\text{pH} = -0,11$ ; f)  $\Delta\text{pH} = +0,02$ .

#### PROBLEMA 127

- Calcula el pH de la solución que resulta cuando 40,0 mL de  $\text{NH}_3$  ( $\text{p}K_a = 9,25$ ) 0,100 M se:
  - diluyen a 60 mL finales con agua destilada.
  - mezclan con 20 mL de solución 0,200 M de HCl.
  - mezclan con 20 mL de solución 0,250 M de HCl.
  - mezclan con 20 mL de solución 0,200 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
  - mezclan con 20 mL de solución 0,100 M de HCl.
- ¿Qué masa de formiato de sodio debe añadirse a 400 mL de ácido fórmico 1,00 M para formar una solución reguladora de pH = 4? ( $K_a$  ácido fórmico =  $1,80 \times 10^{-4}$ )

- c) ¿Qué volumen de HCl 0,200 M se debe añadir a 250 mL de mandelato de sodio 0,300 M para formar una solución amortiguadora con un pH de 3,37? ( $K_a$  ácido mandélico =  $4,0 \times 10^{-4}$ )

R: (a) i. pH = 11,03; ii. pH = 5,21; iii. pH = 1,79; iv. pH = 9,25; v. pH = 9,25; (b)  $m_{\text{formiato de sodio}} = 48,96$  g; (c)  $V_{\text{HCl}} = 194$  mL.

### PROBLEMA 128

- a) Una solución saturada de cloruro de plomo (II) contiene, a 25°C, una concentración de iones plomo (II) de  $1,6 \times 10^{-2}$  M.
- Calcula la concentración de iones cloruro en esta solución.
  - Calcula la constante del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del cloruro de plomo a esta temperatura.
- b) Una solución contiene iones  $\text{Ca}^{2+}$  en una concentración de 0,010 M. Calcula la concentración de fluoruro mínima que hay que agregar para que comience la precipitación del fluoruro de calcio.
- Dato:*  $K_{ps} \text{CaF}_2 = 3,9 \times 10^{-11}$ .
- c) Calcula:
- La solubilidad del hidróxido de plata (AgOH).  
Conocida dicha solubilidad, calcula ahora:
  - El pH de una solución saturada de hidróxido de plata.
- Dato:*  $K_{ps} \text{AgOH} = 2 \times 10^{-8}$ .
- d) A 25°C la solubilidad del yoduro de plomo (II), en agua pura, es de 0,70 g/L. Calcula:
- El producto de solubilidad del  $\text{PbI}_2$ .
  - La solubilidad de  $\text{PbI}_2$ , en mol/L, en una solución acuosa de KI 0,50 M.
- Dato:*  $M_r \text{PbI}_2 = 461$  g/mol.
- e) Las solubilidades de sulfato de estroncio ( $\text{SrSO}_4$ ) y fluoruro de estroncio ( $\text{SrF}_2$ ) en agua a 25°C son  $8,7 \times 10^{-4}$  M y  $5,8 \times 10^{-4}$  M, respectivamente. A 0,5 L de una solución acuosa 0,02 M en  $\text{F}^-$  y 0,10 M en  $\text{SO}_4^{2-}$  se le agrega gradualmente nitrato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), sin cambio de volumen. Indica:
- ¿Qué sal precipita primero?
  - ¿Cuál es la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  al comienzo de la precipitación?

R: (a) i.  $[\text{Cl}^-] = 0,032$  M; ii.  $K_{ps} = 1,64 \times 10^{-5}$ ; (b)  $[\text{F}^-] = 6,24 \times 10^{-5}$ ; (c) i.  $S_{\text{AgOH}} = 1,41 \times 10^{-4}$  M; ii. pH = 10,15; (d) i.  $K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$ ; ii.  $S = 5,6 \times 10^{-8}$  M; (e) i. Precipita primero  $\text{SrF}_2$ ; ii.  $[\text{Sr}^{2+}] = 1,95 \times 10^{-6}$  M.

### PROBLEMA 129

- a) Calcula el pH de una solución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,100 M, la cual contiene, además, 9,7 g de acetato de sodio anhidro en 1 L. (*Dato:*  $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \times 10^{-5}$ )
- b) Determina la masa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido que hay que agregar a 250,0 mL de una solución de  $\text{NH}_3$  1,15 M para obtener una solución reguladora de pH = 9,75. Supone que el volumen de la solución no se modifica por el agregado de sólido. (*Dato:*  $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ )
- c) Se desean preparar 250,0 mL de una solución reguladora de pH = 4,20. Para ello cuentas en el laboratorio con una solución de ácido fórmico de concentración 1,5 M y con otra solución de

formiato de sodio 1,0 M. Calcula el volumen necesario de cada solución para preparar dicho buffer: Supone que los volúmenes son aditivos. (Dato:  $K_a$  ácido fórmico =  $1,8 \times 10^{-4}$ )

R: (a) pH = 4,82; (b)  $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 4,977$  g; (c)  $V_{\text{ácido fórmico}} = 46,9$  mL y  $V_{\text{formiato de sodio}} = 203,1$  mL.

### PROBLEMA 130

Se disuelven 164 g de acetato de sodio y 120 g de ácido acético glacial en 1 L de agua. A partir de esa solución se prepara, luego, una nueva solución, por dilución 1:2 (Solución A). (Dato:  $K_a$  HAc =  $1,8 \times 10^{-5}$ )

- Calcula el pH de la Solución A.
- Calcula el pH que se obtendrá si a una fracción de 10,00 mL de la solución A se le agregan 10,00 mL de solución de HCl  $2 \times 10^{-2}$  M.
- Calcula la masa de NaOH sólido que deberás agregar a 100,0 mL de la solución A para que el pH de la solución resultante sea 5,00. Supone que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.

R: (a) pH = 4,74; (b) pH = 4,72; (c)  $m_{\text{NaOH}} = 1,163$  g.

### PROBLEMA 131

Determina el pH de las siguientes soluciones resultantes:

- 25,00 mL de  $[\text{NH}_3] = 1,20$  M + 10,00 mL de  $[\text{HCl}] = 1,45$  M. (Dato:  $K_b$   $\text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ )
- 50,00 mL de  $[\text{KF}] = 0,95$  M + 10,00 mL de  $[\text{HCl}] = 2,50$  M. (Dato:  $K_a$  HF =  $6,92 \times 10^{-4}$ )
- 100,0 mL de  $[\text{HAc}] = 1,10$  M + 50,0 mL de  $[\text{NaOH}] = 1,50$  M (Dato:  $K_a$  HAc =  $1,8 \times 10^{-5}$ )
- ¿Cuál/es de la/s soluciones anteriores elegirías como solución reguladora de pH =  $9,00 \pm 0,50$ ?

R: (a) pH = 9,28; (b) pH = 3,11; (c) pH = 5,08; (d) solución (a).

### PROBLEMA 132

- Un litro de una solución saturada de AgI contiene 1,32 ppb (partes por billón) de  $\text{Ag}^+$ . Determina el producto de solubilidad,  $K_{ps}$ , del AgI.
- Determina la masa de  $\text{BaCl}_2$  máxima (en miligramos) que se podrá agregar a 100,0 mL de solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $5 \times 10^{-5}$  M para que no se observe precipitado de  $\text{BaSO}_4$ . (Dato:  $K_{ps}$   $\text{BaSO}_4 = 1,5 \times 10^{-9}$ )
- Determina el pH de una solución saturada de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . (Dato:  $K_{ps}$   $\text{Mn}(\text{OH})_2 = 1,87 \times 10^{-13}$ )
- ¿Cuál es la solubilidad molar del  $\text{PbI}_2$  en una solución de  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,5$  M? (Dato:  $K_{ps}$   $\text{PbI}_2 = 1,4 \times 10^{-8}$ )

R: (a)  $K_{ps}$  AgI =  $1,5 \times 10^{-16}$ ; (b)  $m_{\text{BaCl}_2}$  máxima = 0,62 mg; (c) pH = 9,56; (d)  $S = 8,37 \times 10^{-5}$  M.

### PROBLEMA 133

- Se desea preparar una solución donde la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  sea  $1,25 \times 10^{-3}$  M. Determina el pH máximo que podrá tener dicha solución. (Dato:  $K_{ps}$   $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 8 \times 10^{-16}$ )
- i- ¿Precipitará  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  si se mezclan 50,0 mL de una solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $2,5 \times 10^{-3}$  M con 25,00 mL de solución de  $\text{KIO}_3$   $1 \times 10^{-5}$  M?; ii- ¿Precipitará FeS si se agregan  $2 \times 10^{-5}$  moles de  $\text{FeCl}_2$  a 250,0 mL de una solución que es  $1,5 \times 10^{-10}$  M en  $\text{S}^{2-}$  libre? (Datos:  $K_{ps}$   $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 = 1,2 \times 10^{-13}$ ;  $K_{ps}$  FeS =  $4 \times 10^{-17}$ )

- c) Si se agregan  $1 \times 10^{-3}$  moles de AgBr sólido a 100,0 mL de agua, determina: i- la concentración molar de  $\text{Ag}^+$  y de  $\text{Br}^-$  en la solución; ii- la masa (en gramos) de AgBr que se disuelve; iii- la masa (en gramos) de AgBr que permanece como sólido. (Dato:  $K_{ps} \text{AgBr} = 5 \times 10^{-13}$ )
- d) Se tiene una solución que es  $5 \times 10^{-2}$  M en  $\text{Ba}^{2+}$  y  $5 \times 10^{-3}$  M en  $\text{Ag}^+$ , a la cual se le agrega  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  sólido. i- ¿Qué sal precipita primero?; ii- ¿Cuál es la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  en la solución cuando comienza a precipitar la segunda sal?; iii- ¿Cuál es la concentración del catión cuya sal precipita primero, cuando comienza a precipitar la segunda sal?; iv- Es posible separar al 99 % ambos cationes presentes en la solución por el agregado de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ? (Datos:  $K_{ps} \text{BaCrO}_4 = 1,2 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,9 \times 10^{-12}$ )

R: (a) pH = 7,90; (b) i- no precipita  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ , ii- precipita FeS; (c) i-  $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 7,07 \times 10^{-7}$  M; ii- mAgBr disuelta =  $1,33 \times 10^{-5}$  g; iii- mAgBr no disuelta = 0,188 g; (d) i- precipita primero  $\text{BaCrO}_4$ ; ii-  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 7,6 \times 10^{-8}$  M cuando comienza a precipitar  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; iii-  $[\text{Ba}^{2+}] = 1,58 \times 10^{-3}$  M cuando comienza a precipitar  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; iv- no es posible al 99 % (en las condiciones del problema comienza a precipitar  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  cuando precipitó el 96,8 % del  $\text{Ba}^{2+}$  como  $\text{BaCrO}_4$ ).

#### PROBLEMA 134

Calcula el pH en cada uno de los siguientes casos. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos y que el volumen de la solución no cambia por el agregado de sólido.

- a) 10,00 mL de  $\text{NH}_3$  0,95 M + 25,00 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,57 M ( $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4,75$ ).
- b) 5,00 mL de ácido propanoico 1,10 M + 10,00 mL de propanoato de sodio 1,80 M ( $\text{pK}_a \text{HPr} = 4,88$ ).
- c) 4,5 g de acetato de sodio en 50,00 mL de ácido acético 1,5 M ( $\text{pK}_a \text{HAc} = 4,75$ ).

R: (a) pH = 9,07; (b) pH = 5,39; (c) pH = 4,75.

#### PROBLEMA 135

- a) Calcula el pH que resulta de mezclar 250,0 mL de solución de cloruro de amonio 1,50 M y 8,0 g de NaOH (s). Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen ( $\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9,25$ ).
- b) Determina el pH, si a 100,0 mL de solución de NaF 1,25 M se le agregan 5,0 mL de solución de HCl 4,2 M ( $\text{pK}_a \text{HF} = 3,17$ ).
- c) Se desean preparar 250,0 mL de una solución reguladora de pH = 5,00. Para ello se cuenta en el laboratorio con una solución de ácido propanoico 1,0 M y con otra solución de NaOH de idéntica concentración. Calcula los volúmenes de ambas soluciones que le permitirán preparar la solución reguladora requerida ( $\text{pK}_a \text{HPr} = 4,88$ ).

R: (a) pH = 9,31; (b) pH = 3,86; (c)  $V_{\text{NaOH}} = 90,7$  mL;  $V_{\text{HPr}} = 159,3$  mL.

#### PROBLEMA 136

- (a) Se cuenta en el laboratorio con una solución de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  de concentración  $1,5 \times 10^{-3}$  M. Calcula cual deberá ser la concentración de carbonato en dicha solución para que comience a precipitar  $\text{CdCO}_3$  ( $K_{ps} \text{CdCO}_3 = 1,8 \times 10^{-14}$ ).
- (b) Se sabe que la solubilidad del  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  en agua pura y a temperatura ambiente es  $3,97 \times 10^{-5}$  M. Indica si precipitará  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  si a 100,0 mL de una solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1 \times 10^{-3}$  M se le agregan 2,00 mL de solución de  $\text{KIO}_3$   $5 \times 10^{-3}$  M.

R: (a)  $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,2 \times 10^{-11}$  M; (b) Precipita  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ .

#### PROBLEMA 137

¿Cómo prepararías 200 mL de solución buffer con valores de pH 9; 4 y 3 si dispones de las siguientes soluciones?

a)	NH <sub>4</sub> Cl	1,5 M	
b)	NH <sub>3</sub>	1,5 M	pK <sub>a</sub> = 9,25
c)	NaCH <sub>3</sub> COO	1,0 M	
d)	CH <sub>3</sub> COOH	1,0 M	pK <sub>a</sub> = 4,75
e)	NaF	1,5 M	
f)	HF	1,0 M	pK <sub>a</sub> = 3,2
g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 M	pK <sub>a</sub> = 1,7

**R:** Buffer pH 9: con a) y b),  $V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 128,0 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{NH}_3} = 72 \text{ mL}$ ; buffer pH 4: hay dos opciones: (1) con c) y d),  $V_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = 30,2 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 169,8 \text{ mL}$ , (2) con e) y f),  $V_{\text{NaF}} = 161,6 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{NH}_3} = 38,4 \text{ mL}$ ; buffer pH 3: con e) y f),  $V_{\text{HF}} = 140,8 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{NaF}} = 59,2 \text{ mL}$ .

### PROBLEMA 138

- a) Se desean preparar 500 mL de una solución reguladora de pOH = 4,5. Para ello, decides partir de 50 mL de una solución 1 M en NH<sub>3</sub> (solución A) y agregarle un dado volumen de una solución de HCl.
- Plantea los balances de masa y de carga correspondientes.
  - Para preparar dicha solución reguladora, uno de tus compañeros de laboratorio te ofrece una solución 1 M en HCl (solución B). ¿Qué volumen de esta solución será necesario agregar a los 50 mL de la solución A?

Datos:  $pK_b \text{ NH}_3 = 4,75$ ;  $K_w = 1 \times 10^{-14}$

- b) Se disuelven 164 g de acetato de sodio (NaAc, CH<sub>3</sub>COONa) y 120 g de ácido acético glacial (HAc, CH<sub>3</sub>COOH) en 1 L de agua. A partir de esta solución se prepara una solución diluida (dilución 1:2).
- Calcula el pH de la solución diluida.
  - Calcula el pH que se obtendría si a una fracción de 10 mL de la solución diluida se le agregan 10 mL de HCl  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

Datos:  $K_a \text{ HAc} = 2 \times 10^{-5}$ ; Ar C = 12; Ar H = 1; Ar O = 16; Ar Na = 23.

**R:** (a) i.  $V_{\text{HCl}} = 18 \text{ mL}$ ; (b) i. pH = 4,70; ii. pH = 4,68.

### PROBLEMA 139

- a) A 100,0 mL de una solución 0,1 M en NaBr y 0,1 M en NaCl se le agregan 125,0 mL de una solución de AgNO<sub>3</sub> 0,09 M. Calcula los porcentajes de Br<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> recuperados como AgBr(s) y AgCl(s), respectivamente.

Datos:  $K_{ps} \text{ AgCl} = 1,82 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps} \text{ AgBr} = 5,00 \times 10^{-13}$ .

- b) Si a 50 mL de una solución que es  $10^{-2} \text{ M}$  en I<sup>-</sup> y  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$  en CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se le agrega un dado número de moles de AgNO<sub>3</sub> sólido ( $n_{\text{AgNO}_3}$ ), se observa que la concentración de Ag<sup>+</sup> en la solución es  $10^{-4} \text{ M}$ . Calcula  $n_{\text{AgNO}_3}$  (admite que no hay procesos de hidrólisis).

Datos:  $pK_{ps} \text{ AgI} = 16$ ;  $pK_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 12$ ;

**R:** (a) % AgBr(s) = 100 %; % AgCl(s) = 12,6 %; (b)  $n_{\text{AgNO}_3} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

**PROBLEMA 140**

- a) ¿Cuántos moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hay que agregar a un litro de solución 0,150 M de  $\text{NH}_3$  para obtener una buffer de  $\text{pH} = 9,20$ ? ( $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4,74$ )
- b) Se quieren preparar 500 mL de una solución reguladora de  $\text{pOH} = 8,6$ . Se parten de 50 mL de una solución 1 M en piridina. ¿Qué volumen de  $\text{HCl}$  1 M es necesario agregar a esta solución? ( $\text{pK}_b \text{piridina} = 8,8$ )
- c) ¿Qué volumen de  $\text{NaOH}$  2,00 M se debe agregar a 300 mL de solución 0,30 M de ácido glicólico, de manera de obtener una solución reguladora de  $\text{pH} = 4,00$ ? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. ( $K_a = 1,50 \times 10^{-4}$ )

R: (a)  $n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,172 \text{ mol}$ ; (b)  $V_{\text{HCl}} = 19,3 \text{ mL}$ ; (c)  $V_{\text{NaOH}} = 27,0 \text{ mL}$ .

**PROBLEMA 141**

Calcula la variación de  $\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) causada por la adición de 0,5 mL de  $\text{NaOH}$  0,2 M a 100 mL de (considera despreciable el cambio de volumen)

- (a) Agua destilada
- (b) Solución de  $\text{HCl}$  1 M
- (c) Solución de  $\text{HCl}$   $10^{-4}$  M
- (d) Solución 0,002 M en  $\text{HAc}$  y 0,002 M en  $\text{NaAc}$
- (e) Solución 0,2 M en  $\text{HAc}$  y 0,2 M en  $\text{NaAc}$
- (f) Solución 0,39 M en  $\text{HAc}$  y 0,01 M en  $\text{NaAc}$

Dato:  $\text{pK}_a \text{HAc} = 4,75$

R: (a)  $\Delta\text{pH} = 4,00$ ; (b)  $\Delta\text{pH} = 4,35 \times 10^{-4}$ ; (c)  $\Delta\text{pH} = 6,95$ ; (d)  $\Delta\text{pH} = 0,47$ ; (e)  $\Delta\text{pH} = 0,004$ ; (f)  $\Delta\text{pH} = 0,03$ .

**PROBLEMA 142**

- a) A  $25^\circ \text{C}$  la solubilidad del yoduro de plomo (II) en agua pura es 0,70 g/L. Calcula:
- i- La constante del producto de solubilidad de dicha sal a  $25^\circ \text{C}$ .
  - ii- La solubilidad del yoduro de plomo (II), expresadas en moles/L, en una solución acuosa de yoduro de potasio 0,50 M.
- b) A una solución que contiene  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , ambos en concentración 0,01 M, se le adiciona  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sin variación de volumen:
- i- ¿Cuál será la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en solución cuando comienza a precipitar el sulfato más insoluble?
  - ii- Cuando el sulfato más insoluble precipita al 99 %, ¿cuál es la concentración en solución del catión que forma el sulfato más soluble?

Datos:  $K_{ps}(\text{SrSO}_4) = 2,8 \times 10^{-7}$  y  $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$

R: (a) i-  $K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$ ; ii-  $S = 5,60 \times 10^{-8} \text{ M}$ ; (b) i-  $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-8} \text{ M}$ ; ii-  $[\text{Sr}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ .

**PROBLEMA 143**

- a) Calcula el  $\text{pH}$  de la solución resultante al añadir 4 g de  $\text{NaF}$  a 250 mL de  $\text{HF}$  0,25 M. Puedes suponer que el agregado del sólido no modifica el volumen de la solución. ( $K_a \text{HF} = 6,8 \times 10^{-4}$ )

- b) Se cuenta en el laboratorio con dos soluciones: una de ellas de metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) 0,5 M y la otra de cloruro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ) 1,0 M. Se desea preparar una solución reguladora basada en  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  y en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ . ¿En qué proporción ( $V_{\text{CH}_3\text{NH}_2}/V_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}}$ ) se deben mezclar dichas soluciones para obtener una solución reguladora de  $\text{pH} = 10,5$ ? ( $\text{pK}_b \text{CH}_3\text{NH}_2 = 3,44$ )
- c) Se desean preparar 100,0 mL de una solución reguladora de  $\text{pH} = 5,25$ . Para ello se cuenta en el laboratorio con una solución de ácido propanoico 0,75 M y con otra solución de NaOH 1,00 M. Calcula los volúmenes de ambas soluciones que le permitirán preparar la solución reguladora requerida ( $\text{pK}_a \text{HPr} = 4,88$ ).

R: (a)  $\text{pH} = 3,35$ ; (b)  $V_{\text{CH}_3\text{NH}_2}/V_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}} = 1,74$ ; (c)  $V_{\text{NaOH}} = 34,46$  mL;  $V_{\text{HPr}} = 65,54$  mL

#### PROBLEMA 144

- a) Si a 0,500 L de una solución reguladora basada en ácido acético (HAc) y en acetato de sodio (NaAc), de concentración total 0,800 M y cuyo  $\text{pH} = \text{pK}_a$  del HAc, se le agregan 0,100 moles de HCl, ¿cuál es la concentración de  $\text{H}^+$  en la solución resultante? ( $\text{pK}_a \text{HAc} = 4,75$ )
- b) Calcula el pH de una solución que es 0,5 M en cloruro de amonio y 0,4 M en amoniaco. ¿Qué variación de pH se produce si a 25 mL de la solución anterior se le añaden 5 mL de HCl 0,3 M? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. ( $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$ )
- c) Se cuenta con 175 mL de una solución reguladora de  $\text{pH} = 5,00$ , basada en ácido acético y en acetato de sodio. La concentración molar de la base conjugada en dicha solución reguladora es 0,100 M. Un estudiante agrega 8,40 mL de solución de HCl 0,300 M. ¿Cuál es el pH de la solución resultante? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. ( $\text{pK}_a \text{HAc} = 4,75$ )

R. (a)  $[\text{H}^+] = 5,33 \times 10^{-5}$  M; (b)  $\text{pH} = 9,16$ ;  $\Delta\text{pH} = -0,12$ ; (c)  $\text{pH} = 4,84$ .

#### PROBLEMA 145

Calcula el pH en cada uno de los siguientes casos. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos y que el volumen de la solución no cambia por el agregado de sólido.

- a) 25,00 mL de HCN 0,55 M + 10,00 mL de NaCN 1,25 M ( $\text{pK}_a \text{HCN} = 9,21$ ).
- b) 50,00 mL de ácido 3-nitrobenzoico 0,15 M + 25,00 mL de 3-nitrobenzoato de sodio 1,05 M ( $\text{pK}_a$  ácido 3-nitrobenzoico = 3,45).
- c) 6,4140 g de cloruro de amonio en 100,0 mL de amoníaco 1,50 M ( $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 9,25$ ).

R. (a)  $\text{pH} = 9,17$ ; (b)  $\text{pH} = 3,99$ ; (c)  $\text{pH} = 9,35$ .

#### PROBLEMA 146

- a) Se cuenta con 50,00 mL de una solución amortiguadora 0,750 M en ácido acético y 0,600 M en acetato de sodio. Sabiendo que  $K_a \text{HAc} = 1,78 \times 10^{-5}$ , calcula la variación de pH ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) que se produce al agregar:
- 5,00 mL de HCl 0,100 M.
  - 20,0 mL de KOH 0,100 M.
  - 50,0 mL de HCl 1,00 M.
- b) Se desean preparar 250,0 mL de una solución reguladora de  $\text{pH} = 10,00$ . Para ello se cuenta en el laboratorio con una solución de borato de sodio 1,50 M y con otra solución de HCl de concentración 2,00 M. Calcula los volúmenes de ambas soluciones que te permitirán preparar la solución reguladora requerida ( $\text{pK}_a \text{H}_3\text{BO}_3 = 9,24$ ).

R. (a) i-  $\Delta\text{pH} = -0,01$ ; ii-  $\Delta\text{pH} = +0,06$ ; iii-  $\Delta\text{pH} = -3,95$ ; (b) V de HCl = 25,0 mL; V de  $\text{NaH}_2\text{BO}_3 = 225,0$  mL.

#### PROBLEMA 147

- a) ¿Cuál de las siguientes sales es más soluble en agua pura?  $\text{AgBr}$  ( $K_{\text{ps}} = 5 \times 10^{-13}$ );  $\text{AgIO}_3$  ( $K_{\text{ps}} = 3,1 \times 10^{-8}$ );  $\text{PbI}_2$  ( $K_{\text{ps}} = 7,9 \times 10^{-9}$ ).
- b) Calcula el pH máximo que puede tener una solución de  $\text{Fe}^{3+}$  0,003 M sin que se observe precipitado de hidróxido de hierro (III) ( $\text{p}K_{\text{ps}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 38,8$ ).
- c) Se agregan  $5 \times 10^{-5}$  moles de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 250,0 mL de una solución que es 0,005 M en  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . ¿Precipitará  $\text{PbSO}_4$  (s)? Justifica tu respuesta numéricamente. Puedes suponer despreciable todo proceso de hidrólisis y que el volumen de la solución no se modifica por el agregado de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{p}K_{\text{ps}} \text{PbSO}_4 = 6,20$ ).
- d) Calcula la solubilidad del  $\text{AgCl}$  en una solución de  $\text{NaCl}$  de concentración  $1 \times 10^{-2}$  M ( $K_{\text{ps}} \text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$ ). Repite el cálculo si la solución fuese  $1 \times 10^{-4}$  M en  $\text{NaCl}$ .
- e) A una solución 0,1 M en  $\text{Pb}^{2+}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M en  $\text{Ag}^+$  se le añade lentamente yoduro de potasio sólido.
- i- Determina la concentración de  $\text{I}^-$  cuando aparece el primer precipitado.
  - ii- Halla la concentración de  $\text{I}^-$ , de  $\text{Pb}^{2+}$  y de  $\text{Ag}^+$  en solución cuando comienza a aparecer el segundo precipitado.

Datos:  $\text{p}K_{\text{ps}} \text{AgI} = 16,08$ ;  $\text{p}K_{\text{ps}} \text{PbI}_2 = 8,10$

R. (a)  $\text{PbI}_2$ ; (b)  $\text{pH} = 1,91$ ; (c) precipita  $\text{PbSO}_4$ ; (d)  $S = 1,8 \times 10^{-8}$  M;  $S = 1,77 \times 10^{-6}$  M; (e) i-  $[\text{I}^-] = 8,31 \times 10^{-13}$  M; ii-  $[\text{I}^-] = 2,82 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1$  M;  $[\text{Ag}^+] = 2,95 \times 10^{-13}$  M.

#### PROBLEMA 148

- a) La solubilidad del  $\text{AgCl}$  a 25° C es  $1,34 \times 10^{-5}$  M. Calcula:
- i- La constante del producto de solubilidad de dicha sal a 25° C.
  - ii- La masa mínima de  $\text{AgCl}$  (s) que hay que agregar a 3 L de agua para obtener una solución saturada de dicha sal. Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen.
  - iii- La solubilidad de  $\text{AgCl}$  en una solución de  $\text{NaCl}$  0,01 M.
- b) A un dado volumen de agua se añade  $\text{AgCl}$ (s) y  $\text{AgBr}$ (s) en exceso. Halla las concentraciones de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  en el equilibrio. ( $K_{\text{ps}} \text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$ ;  $K_{\text{ps}} \text{AgBr} = 5 \times 10^{-13}$ )
- R. (a) i.  $K_{\text{ps}} = 1,8 \times 10^{-10}$ , ii.  $m_{\text{AgCl}} = 5,76 \times 10^{-3}$  g, iii.  $S_{\text{AgCl}} = 1,8 \times 10^{-8}$  M; (b)  $[\text{Ag}^+] = 1,34 \times 10^{-5}$  M;  $[\text{Cl}^-] = 1,34 \times 10^{-5}$  M;  $[\text{Br}^-] = 3,72 \times 10^{-8}$  M.