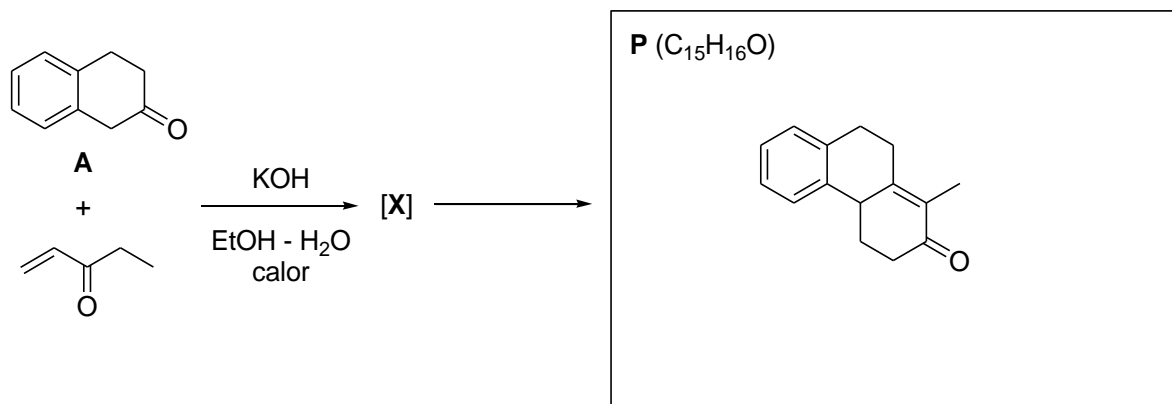




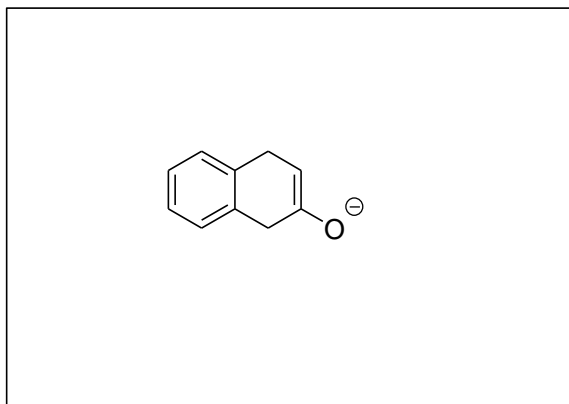
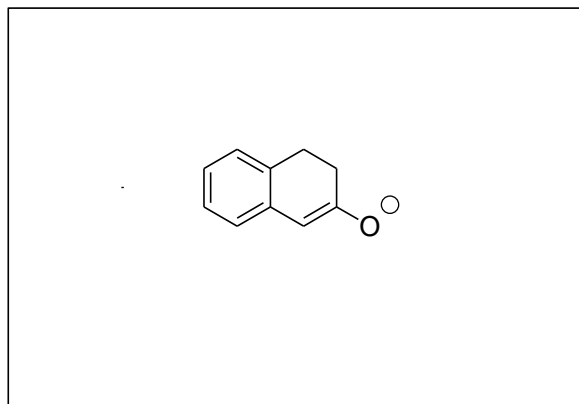
Problema 1. (33 Puntos) Marcas Totales: 73 Marcas.

(a) Dada la siguiente reacción, dibuja el producto que se forma en el correspondiente recuadro.

5 Marcas



(b) Dibuja las estructuras de los dos enolatos que se forman a partir de **A** en las condiciones de la reacción en los correspondientes recuadros. **6 Marcas, 3 Marcas por enolato correcto**



(c) ¿Cuál de ellos es el enolato más favorecido? Vamos a justificarlo marcando con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. **4 Marcas, 2 Marcas por respuesta correcta**

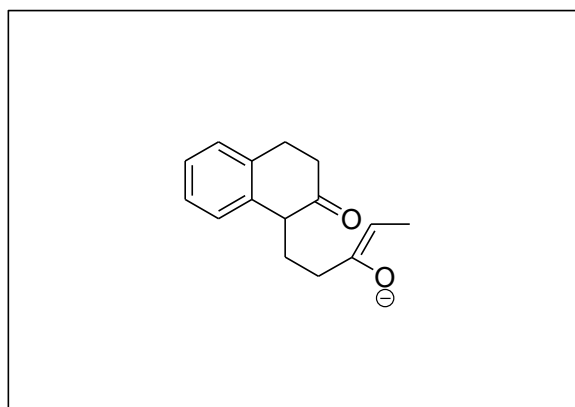
(i) El enolato más favorecido es el de la posición bencílica porque está estabilizado por resonancia.

(ii) El enolato más favorecido es aquél que no presenta impedimento estérico.

(iii) Los dos enolatos son igualmente estables y por lo tanto se favorece la formación de ambos.

(iv) El enolato menos favorecido es bencílico porque es el menos reactivo.

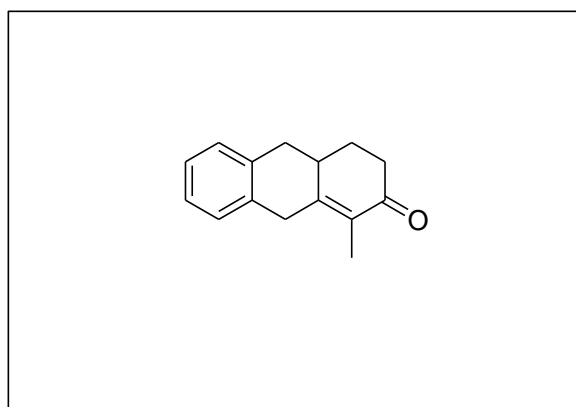
(d) Dibuja la estructura del intermediario **[X]** que se forma para dar el producto final en el correspondiente recuadro. **5 Marcas**



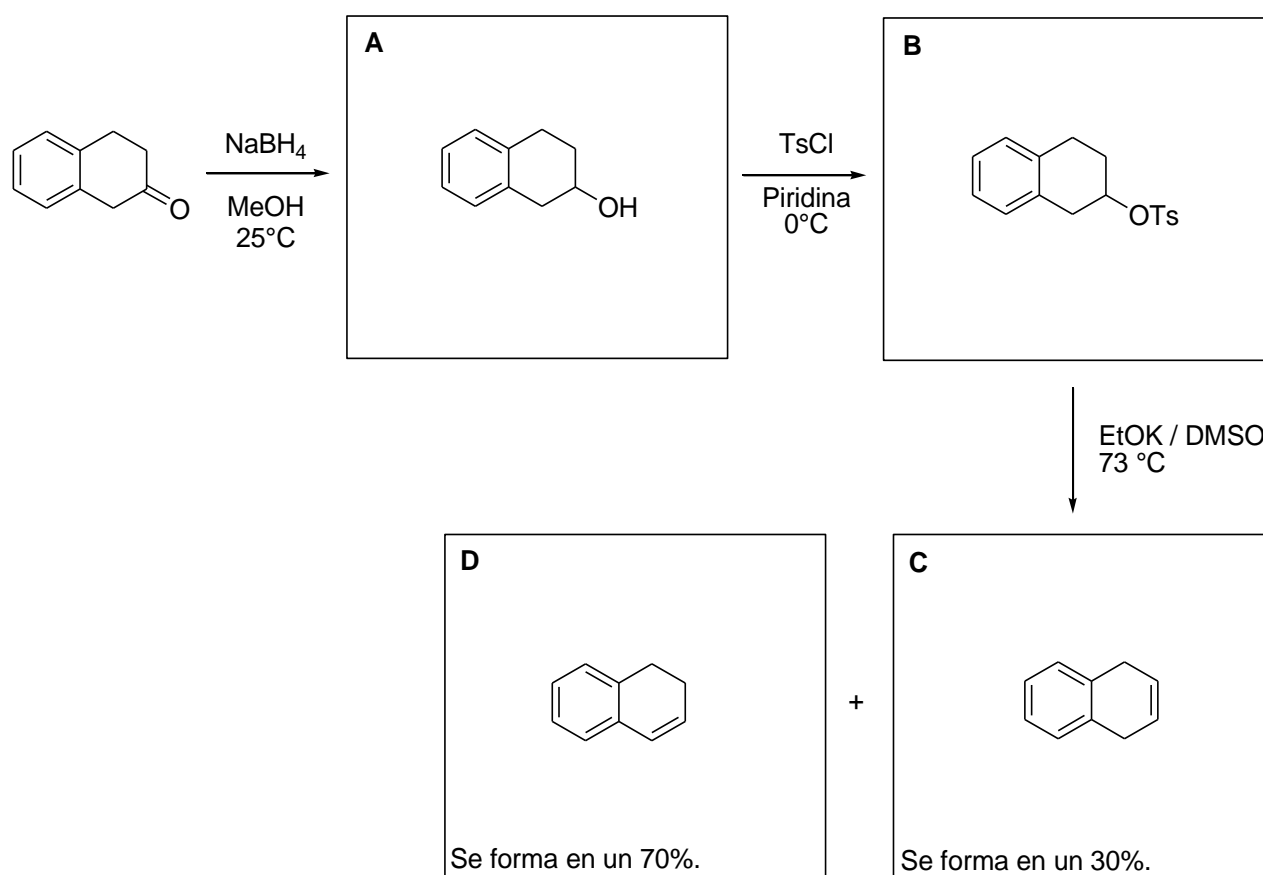


(e) Sin embargo, la reacción estudiada genera un producto secundario tricíclico que es isómero del producto **P**. Dibuja la estructura de dicho producto secundario en el correspondiente recuadro.

5 Marcas

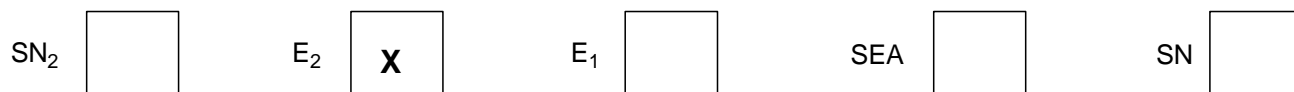


(f) Dibuja los productos que se forman en la siguiente secuencia de reacciones en los correspondientes recuadros.
12 Marcas, 3 Marcas por cada estructura correcta



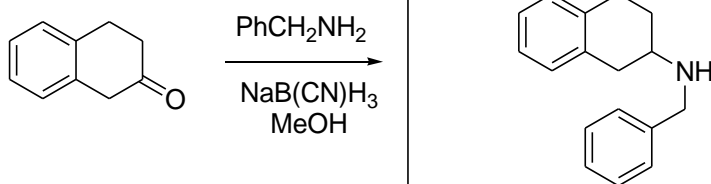
(g) ¿Cuál es el mecanismo de reacción por el cual se forman los compuestos **C** y **D**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

2 Marcas

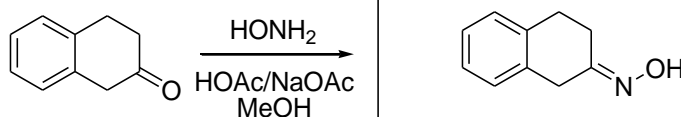


(h) Dibuja el producto que se forma en la siguiente reacción.

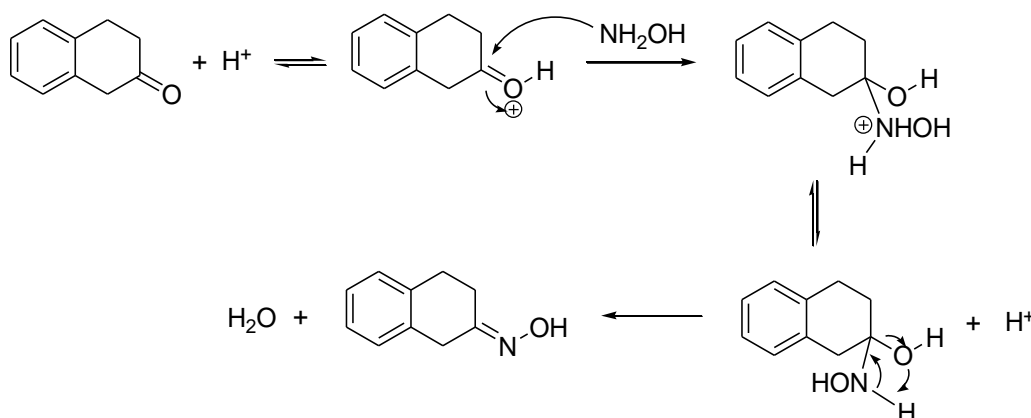
5 Marcas



(i) Dibuja en el correspondiente recuadro el producto que se obtiene en la siguiente reacción y, a continuación, escribe detalladamente el mecanismo de formación del producto en el correspondiente recuadro. **15 Marcas, 5 Marcas por estructura correcta, 10 Marcas por mecanismo correcto**

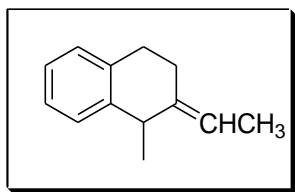


Mecanismo de reacción



(k) ¿Cuántos estereoisómeros presenta el siguiente compuesto? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. En el caso que el compuesto presente estereoisómeros, dibújalos en el correspondiente recuadro. **14 Marcas, 3 Marcas, 3 Marcas la respuesta correcta**

8 Marcas, 2 Marcas por cada estereoisómero correcto



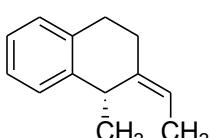
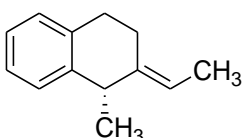
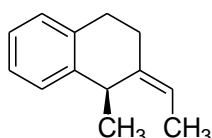
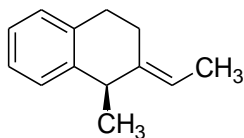
(i) Presenta un estereoisómero

(ii) Presenta cuatro estereoisómeros

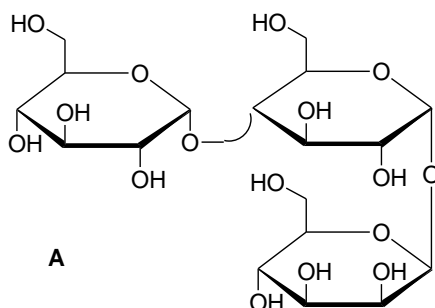
(iii) No presenta estereoisómeros

(iv) Presenta un par de diastereómeros

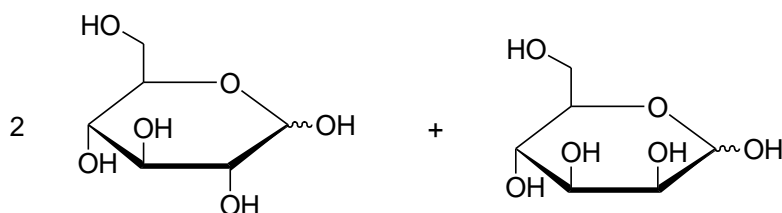
Estereoisómeros



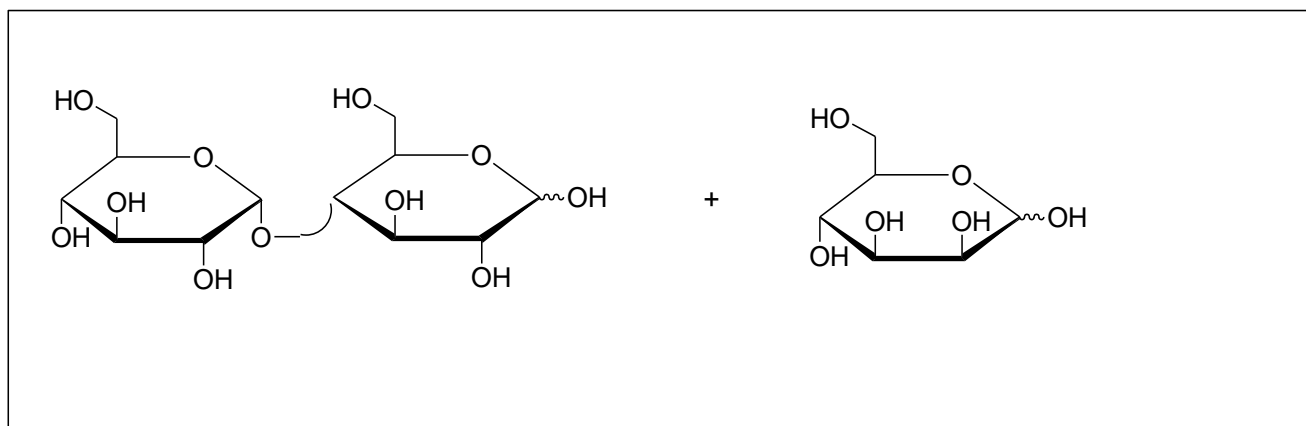
Problema 2. (33 Puntos) (62 Marcas) (a) Las enzimas son reactivos muy utilizados en Química Orgánica. Se caracterizan por ser reactivos específicos, por ejemplo, son capaces de reconocer las uniones glicosídicas α y β de los polisacáridos y, además, hidrolizarlas específicamente. En el droguero de la OAQ se encontró el trisacárido **A**.



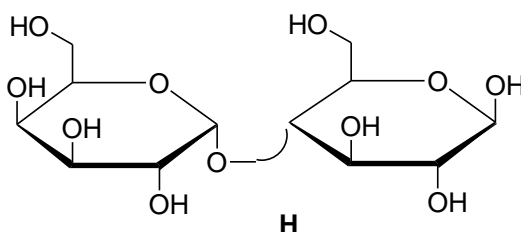
(i) ¿Qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con α -glicosidasa? Dibújalos en el correspondiente recuadro. **9 Marcas, 3 Marcas por cada compuesto correcto**



(ii) ¿Qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con β -glicosidasa? Dibújalos en el correspondiente recuadro. **6 Marcas, 3 Marcas por cada estructura correcta**



(b) El compuesto **H** presenta el fenómeno de mutarrotación cuando se lo disuelve en agua.



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

6 Marcas, 3 Marcas por cada respuesta correcta.

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

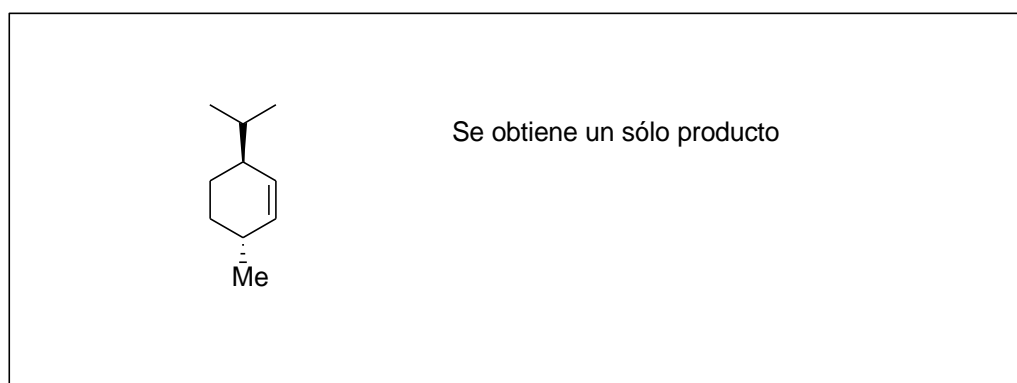
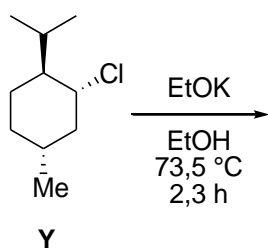
(2) La mutarrotación se observa cuando un azúcar se encuentra como metil glicósido.

(3) La mutarrotación se observa sólo en disacáridos.

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

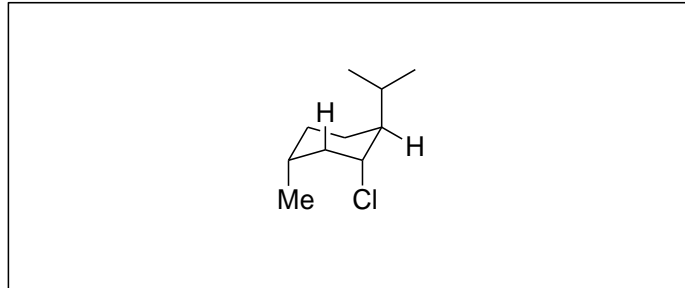
(c) ¿Qué productos se forman al tratar al terpeno **Y** con una base fuerte a reflujo? Dibuja las estructuras en el correspondiente recuadro.

5 Marcas



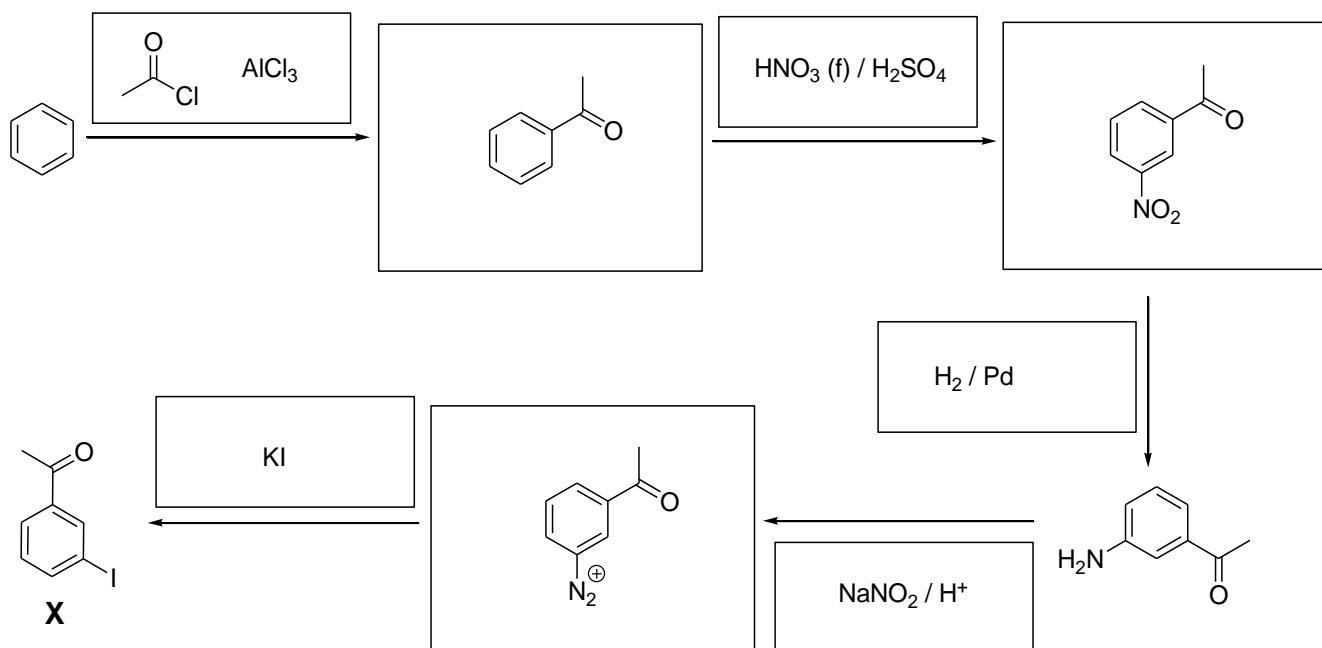
Además, dibuja la estructura del conformero adecuado que es responsable de dar los productos en el correspondiente recuadro.

6 Marcas



(d) Se desea preparar 3-iodofenilacetona (**X**) a partir de benceno como se indica en el esquema. Dibuja las estructuras de todos los intermediarios y escribe el reactivo necesario para realizar las transformaciones químicas en los correspondientes recuadros.

30 Marcas, 5 Marcas por cada compuesto correcto y 3 Marcas por cada reactivo correcto.

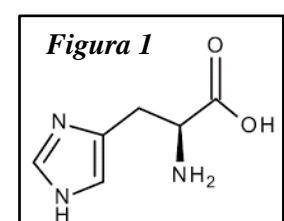


Problema 3. (34 Puntos)

114 marcas totales

Parte A

La histidina es un aminoácido esencial en animales (es decir, que no puede ser fabricado por su propio organismo y debe ser ingerido en la dieta), mientras que bacterias, hongos y plantas pueden sintetizarlo internamente. Es uno de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas codificadas genéticamente y se abrevia como “His” o “H”. Su grupo funcional es un imidazol cargado positivamente. Normalmente se la representa mediante la estructura de la *Figura 1*. Fue purificada por primera vez por Albrecht Kossel en 1896 en Alemania. Los productos lácteos, la carne, el pollo y el pescado contienen histidina. La histidina es un precursor de la histamina, en la que se transforma mediante una descarboxilación. La histamina es una sustancia liberada por las células del sistema inmune durante una reacción alérgica. Participa también en el desarrollo y manutención de los tejidos sanos, particularmente en la mielina que cubre las neuronas.

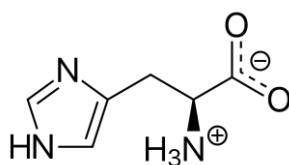


En la siguiente tabla se presenta información sobre las constantes de acidez de la histidina en su forma completamente protonada:

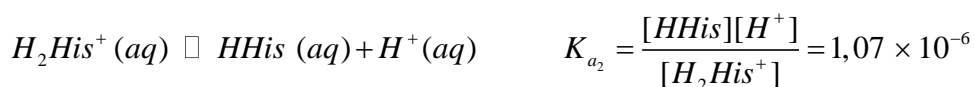
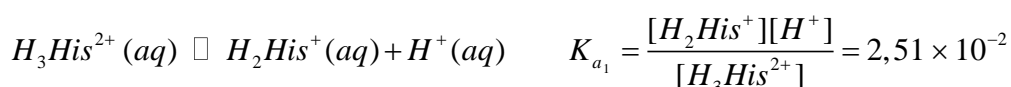


Histidina completamente protonada	$pK_{a1}(\text{CO}_2\text{H})$	$pK_{a2}(\text{NH}^+)$	$pK_{a3}(\text{NH}_3^+)$
	1,60	5,97	9,28

(a) Dibuja la estructura de la forma mayoritaria de la histidina cuando la misma se disuelve en una solución acuosa regulada a pH neutro ($\text{pH} = 7$). **3 marcas**



(b) Escribe los tres equilibrios ácido-base para la histidina. Puedes representar a la forma más protonada de la histidina como $\text{H}_3\text{His}^{2+}$. **3 marcas (1 marca por cada equilibrio correcto)**



(c) Si se cuenta con una solución donde la concentración analítica de la histidina es 0,08 M y el pH está regulado en 7, determina la concentración de todas las especies que contienen histidina presentes en el equilibrio. **10 marcas totales (3 marcas por HHis, 3 marcas por H_2His^+ , 2 marcas por $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ y 2 marcas por His^-)**



Dados los equilibrios ácido-base presentes, el balance de masa para la histidina será:

$$[His]_{total} = [H_3His^{2+}] + [H_2His^+] + [HHis] + [His^-] = 0,08 M$$

A pH = 7, las especies predominantes de histidina en solución son H_2His^+ y $HHis$, por lo tanto:

$$[His]_{total} = [H_2His^+] + [HHis] = 0,08 M$$

Luego, a partir de la expresión de K_{a2} es posible, por ejemplo, escribir a $[HHis]$ en función de $[H_2His^+]$ sabiendo que el pH de la solución es 7:

$$K_{a2} = \frac{[HHis][H^+]}{[H_2His^+]} = \frac{[HHis]1 \times 10^{-7}}{[H_2His^+]} = 1,07 \times 10^{-6} \Rightarrow [HHis] = 10,715 [H_2His^+]$$

Reemplazando en el balance de masa:

$$[His]_{total} = [H_2His^+] + [HHis] = [H_2His^+] + 10,715 [H_2His^+] = 11,715 [H_2His^+] = 0,08 M$$

Despejando, se obtiene que: $[H_2His^+] = 6,83 \times 10^{-3} M$. Y entonces, $[HHis] = 7,32 \times 10^{-2} M$.

Como $[H_3His^{2+}]$ y $[His^-]$ fueron despreciadas en el balance de masa, para conocer sus valores hay que recurrir a las constantes de equilibrio que las contengan. Para $[H_3His^{2+}]$ utilizamos K_{a1} y para $[His^-]$ K_{a3} .

$$K_{a1} = \frac{[H_2His^+][H^+]}{[H_3His^{2+}]} = \frac{(6,83 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-7})}{[H_3His^{2+}]} = 2,51 \times 10^{-2} \Rightarrow [H_3His^{2+}] = 2,72 \times 10^{-8} M$$

$$K_{a3} = \frac{[His^-][H^+]}{[HHis]} = \frac{[His^-](1 \times 10^{-7})}{7,32 \times 10^{-2}} = 5,25 \times 10^{-10} \Rightarrow [His^-] = 3,84 \times 10^{-4} M$$

$$[H_3His^{2+}] = \underline{2,72 \times 10^{-8}} M$$

$$[H_2His^+] = \underline{6,83 \times 10^{-3}} M$$

$$[HHis] = \underline{7,32 \times 10^{-2}} M$$

$$[His^-] = \underline{3,84 \times 10^{-4}} M$$

- (d) Para una solución concentrada de histidina, que se preparó disolviendo una dada masa de la forma $HHis$ en agua destilada, ¿cuál es el pH aproximado que se espera para dicha solución? Marca tu respuesta con una "X" en el recuadro que consideres correcto. **4 marcas**

pH \approx 1,60

pH \approx 3,79

pH \approx 5,97

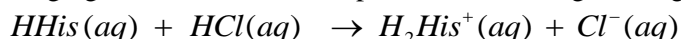
pH \approx 7,63

pH \approx 9,28

- (e) Se desea preparar una solución reguladora de pH = 6,60 y para ello partes de una solución de histidina en la forma $HHis$ de concentración 0,100 M. Determina el volumen de una solución de HCl 0,25 M que deberás agregarle a 100,0 mL de la solución de $HHis$ 0,100 M para preparar 500,0 mL de la solución reguladora requerida. **12 marcas**



A $\text{pH} = 6,60$ las especies que regularán el pH son H_2His^+ y HHis ($\text{pK}_{a2} = 5,97$). Dado que se parte de una solución de HHis , el HCl agregado transformará una parte en H_2His^+ según la siguiente reacción:



Como se desean preparar 500 mL de la solución reguladora, entonces:

$$[\text{His}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{His}^+] + [\text{HHis}] = \frac{[\text{His}]_0 V_{\text{His}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,100\text{M} \cdot 100\text{mL}}{500\text{mL}} = 0,02\text{M}$$

$$[\text{HCl}]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-] = \frac{[\text{HCl}]_0 V_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,25\text{M} \cdot V_{\text{HCl}}}{500\text{mL}} = [\text{H}_2\text{His}^+]$$

Luego, a partir de la ecuación de Henderson, es posible conocer la relación $[\text{HHis}]/[\text{H}_2\text{His}^+]$ que se cumple a $\text{pH} = 6,60$:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{[\text{HHis}]}{[\text{H}_2\text{His}^+]}\right) = 6,60 = 5,97 + \log\left(\frac{[\text{HHis}]}{[\text{H}_2\text{His}^+]}\right)$$

Despejando, se obtiene que $[\text{HHis}] = 4,2658[\text{H}_2\text{His}^+]$. Reemplazando en el balance de masa de His:

$$[\text{His}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{His}^+] + [\text{HHis}] = [\text{H}_2\text{His}^+] + 4,2658[\text{H}_2\text{His}^+] = 5,2658[\text{H}_2\text{His}^+] = 0,02\text{M}$$

Despejando, se obtiene que $[\text{H}_2\text{His}^+] = 3,80 \times 10^{-3}\text{M}$. Entonces:

$$[\text{HCl}]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-] = \frac{[\text{HCl}]_0 V_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,25\text{M} \cdot V_{\text{HCl}}}{500\text{mL}} = [\text{H}_2\text{His}^+] = 3,80 \times 10^{-3}\text{M}$$

Obteniéndose que $V_{\text{HCl}} = 7,6\text{mL}$

$$V_{\text{HCl}} = \underline{\quad 7,6 \quad} \text{mL}$$

(f) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **10 marcas (2,5 marcas por cada respuesta correcta)**

- | | |
|--|---|
| 1- Otra manera de preparar la solución reguladora de $\text{pH} = 6,60$ del ítem (e) es, por ejemplo, agregar un volumen adecuado de una solución de $[\text{H}_2\text{His}^+] = 0,100\text{M}$ a los 100,0 mL de la solución de $[\text{HHis}] = 0,100\text{M}$. | V |
| 2- Si en una solución se cumple que $[\text{HHis}] = 0,001\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{His}^+] = 0,100\text{M}$ se espera que el pH sea cercano a 3,80. | V |
| 3- Es posible preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 9$ basada en histidina, por el agregado de un volumen adecuado de solución de NaOH a una solución de H_2His^+ . | V |
| 4- Si en una solución se cumple que $[\text{HHis}] = 0,001\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{His}^+] = 0,100\text{M}$ se espera que la solución tenga un excelente poder regulador a $\text{pH} = \text{pK}_{a2}$. | F |

(g) Si a 50,0 mL de una solución de $[\text{HHis}] = [\text{His}^-] = 0,100\text{M}$ se le agregan 5,00 mL de solución de $[\text{NaOH}] = 0,050\text{M}$, calcula el cambio de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) que se observa. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **12 marcas**

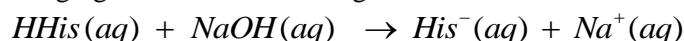


Inicialmente, se cuenta con una solución reguladora basada en HHis y en His^- . Entonces, el pH podrá calcularse utilizando la ecuación de Henderson:

$$\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pK}_{a_3} + \log\left(\frac{[\text{His}^-]}{[\text{HHis}]}\right) = 9,28 + \log\left(\frac{[\text{His}^-]}{[\text{HHis}]}\right)$$

Como $[\text{HHis}] = [\text{His}^-]$ entonces el $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pK}_{a_3} = 9,28$.

Al agregar NaOH ocurre la siguiente reacción:



La concentración de NaOH agregada, corregida por la dilución, será:

$$[\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{[\text{NaOH}]_0 V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{buffer}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,050\text{M} \cdot 5\text{mL}}{55\text{mL}} = 4,55 \times 10^{-3}\text{M}$$

Luego, las concentraciones de HHis y de His^- finales, luego del agregado de NaOH , serán:

$$[\text{HHis}]_{\text{final}} = \frac{[\text{HHis}]_0 V_{\text{buffer}}}{V_{\text{buffer}} + V_{\text{NaOH}}} - \frac{[\text{NaOH}]_0 V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{buffer}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,100\text{M} \cdot 50\text{mL}}{55\text{mL}} - \frac{0,050\text{M} \cdot 5\text{mL}}{55\text{mL}} = 8,64 \times 10^{-2}\text{M}$$

$$[\text{His}^-]_{\text{final}} = \frac{[\text{His}^-]_0 V_{\text{buffer}}}{V_{\text{buffer}} + V_{\text{NaOH}}} + \frac{[\text{NaOH}]_0 V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{buffer}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,100\text{M} \cdot 50\text{mL}}{55\text{mL}} + \frac{0,050\text{M} \cdot 5\text{mL}}{55\text{mL}} = 9,55 \times 10^{-2}\text{M}$$

Dadas las concentraciones finales, se puede ver que se sigue teniendo una solución reguladora basada en HHis y en His^- . Por lo tanto, el pH final también se puede obtener a partir de la ecuación de Henderson:

$$\text{pH}_{\text{final}} = \text{pK}_{a_3} + \log\left(\frac{[\text{His}^-]}{[\text{HHis}]}\right) = 9,28 + \log\left(\frac{9,55 \times 10^{-2}}{8,64 \times 10^{-2}}\right) = 9,32$$

Entonces, $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}} = 9,32 - 9,28 = + 0,04$.

$$\Delta\text{pH} = \underline{\quad} + 0,04 \underline{\quad}$$

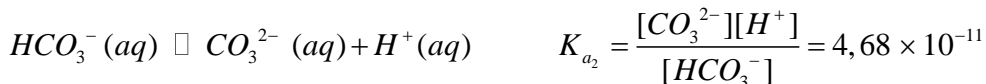
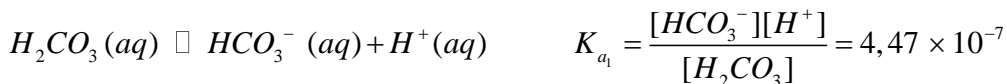
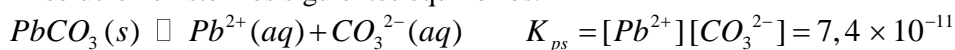
Parte B

Se cuenta con una solución saturada de PbCO_3 a $\text{pH} = 6,35$. El valor de K_{ps} del PbCO_3 a temperatura ambiente vale $7,4 \times 10^{-14}$ y las pK_a 's del H_2CO_3 valen 6,35 y 10,33, también a temperatura ambiente.

- (h) Determina las concentraciones molares de Pb^{2+} y de CO_3^{2-} en una solución saturada en PbCO_3 y regulada a $\text{pH} = 6,35$. **14 marcas (7 marcas por la concentración de Pb^{2+} y 7 marcas por la concentración de CO_3^{2-})**



En solución existen los siguientes equilibrios:



Entonces, dada la estequiometría de la sal y los equilibrios involucrados, los balances de masa serán:

$$[Pb^{2+}] = S$$

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = S$$

Luego, necesitamos encontrar una expresión para CO_3^{2-} en función de S (solubilidad de la sal). Como el $pH = 6,35 = pK_{a_1}$ entonces, a ese pH , $[H_2CO_3] = [HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ será despreciable. Esto da como resultado que $[H_2CO_3] = [HCO_3^-] = \frac{1}{2} S$. A partir de la expresión de K_{a_2} , entonces, es posible escribir a $[CO_3^{2-}]$ en función de S :

$$K_{a_2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 4,68 \times 10^{-11} = \frac{[CO_3^{2-}] 4,47 \times 10^{-7}}{0,5 S} \quad \Rightarrow \quad [CO_3^{2-}] = 5,23 \times 10^{-5} S$$

Reemplazando en la expresión de K_{ps} , es posible conocer la solubilidad de la sal a $pH = 6,35$:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = 7,4 \times 10^{-11} = 5,23 \times 10^{-5} S^2$$

Despejando, se obtiene que $S = 3,76 \times 10^{-5} M$.

Como $[Pb^{2+}] = S$, entonces $[Pb^{2+}] = 3,76 \times 10^{-5} M$. Y como $[CO_3^{2-}] = 5,23 \times 10^{-5} S$, entonces $[CO_3^{2-}] = 1,97 \times 10^{-9} M$.

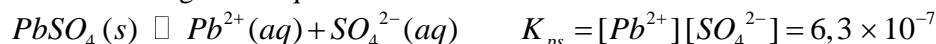
$$[Pb^{2+}] = \underline{\quad 3,76 \times 10^{-5} \quad} M$$

$$[CO_3^{2-}] = \underline{\quad 1,97 \times 10^{-9} \quad} M$$

- (i) Si a 50 mL de la solución del ítem (h) (solución saturada en $PbCO_3$ regulada a $pH = 6,35$) se le agregan 2×10^{-4} moles de Na_2SO_4 (s) (sin cambio de volumen), determina la concentración de SO_4^{2-} en solución. Dado el pH del medio, puedes suponer despreciable la hidrólisis del sulfato. Si necesitas la concentración de Pb^{2+} en solución y no pudiste calcularla en el ítem anterior, puedes suponer que vale $1 \times 10^{-6} M$ para hacer los cálculos. **10 marcas**
(Dato adicional: $K_{ps} PbSO_4 = 6,3 \times 10^{-7}$).



Al agregar Na_2SO_4 a una solución que contiene Pb^{2+} , es posible que precipite PbSO_4 , dado que se podría establecer el siguiente equilibrio:



Del ítem anterior se sabe que la concentración de Pb^{2+} en solución es $3,76 \times 10^{-5}$ M. Entonces, a partir del K_{ps} del PbSO_4 podemos ver primero si precipitará PbSO_4 con la cantidad de Na_2SO_4 agregada. Para ello podemos calcular la máxima concentración de SO_4^{2-} que puede tener la solución justo antes que comience a precipitar PbSO_4 :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3,76 \times 10^{-5} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{máxima}} = 6,3 \times 10^{-7} \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{máxima}} = 1,68 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Luego, la concentración de SO_4^{2-} agregada es:

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{agregada}} = \frac{n \text{SO}_4^{2-} \times 1000 \text{ mL}}{V_{\text{solución}} \times L} = \frac{2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 1000 \text{ mL}}{50 \text{ mL} \times L} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Luego, como $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{agregada}} < [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{máxima}}$, se puede decir que no precipitará PbSO_4 con esa cantidad de Na_2SO_4 agregada. Por lo tanto, $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{agregada}} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

(Aclaración: se llega a la misma conclusión planteando “ Q_{ps} ” y/o utilizando una concentración de Pb^{2+} en solución de 1×10^{-6} M).

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \underline{\quad 4 \times 10^{-3} \quad} \text{ M}$$

- (j) Se conoce que la solubilidad del PbSO_4 a $\text{pH} = 4$ es $7,94 \times 10^{-4}$ M, que la concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 a $\text{pH} = 4$ vale $1,24 \times 10^{-11}$ M y que la pK_a del HSO_4^- vale 2 a temperatura ambiente. Indica cuál/es de la/s siguiente/s afirmaciones consideras correctas, marcando con una “X” en los recuadros que correspondan. **12 marcas (4 marcas por cada respuesta correcta)**

- | | |
|--|----------|
| 1- Las concentraciones de Pb^{2+} y de SO_4^{2-} en una solución saturada en PbSO_4 regulada a $\text{pH} = 6$ son iguales y valen $7,94 \times 10^{-4}$ M. | X |
| 2- La concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 regulada a $\text{pH} = 2$ vale $1,24 \times 10^{-11}$ M. | |
| 3- A $\text{pH} = 10,35$ la concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 vale la mitad de la concentración de Pb^{2+} . | X |
| 4- La solubilidad del PbSO_4 es mayor a la del PbCO_3 a todo pH . | |
| 5- En una solución regulada a $\text{pH} = 4$, la solubilidad del PbSO_4 es menor a la solubilidad del PbCO_3 . | X |

- (k) Se cuenta en el laboratorio con una solución que es 1 M en SO_4^{2-} y 1×10^{-8} M en CO_3^{2-} . Si a 250,0 mL de dicha solución se le agrega $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (s) (sin cambio de volumen), ¿cuánto valen las concentraciones de SO_4^{2-} y de CO_3^{2-} en solución cuando comienza a precipitar la segunda sal? **10 marcas (5 marcas por cada concentración)**



Cuando se comience a agregar $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (s), primero comenzará a precipitar aquella sal de $\text{Pb}(\text{II})$ que requiere una menor concentración de dicho catión en solución. Podemos calcular $[\text{Pb}^{2+}]$ para que comience a precipitar cada sal, entonces:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}] \cdot 1 = 6,3 \times 10^{-7} \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{mínima}} = 6,3 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}] \cdot 1 \times 10^{-8} = 7,4 \times 10^{-14} \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{mínima}} = 7,4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Se puede ver que, dadas las concentraciones de SO_4^{2-} y de CO_3^{2-} en solución, se requiere una menor concentración de Pb^{2+} para que comience a precipitar el PbSO_4 . Entonces, la sal que precipita en primer lugar será PbSO_4 y luego comenzará a precipitar PbCO_3 . De esta manera, la concentración de CO_3^{2-} cuando justo comienza a precipitar PbCO_3 (la segunda sal) será la que tiene la solución, es decir, $1 \times 10^{-8} \text{ M}$.

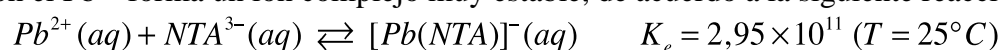
Para conocer la concentración de SO_4^{2-} cuando comienza a precipitar PbCO_3 usamos la expresión del K_{ps} del PbSO_4 , sabiendo que cuando empieza a precipitar PbCO_3 $[\text{Pb}^{2+}] = 7,4 \times 10^{-6} \text{ M}$.

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 7,4 \times 10^{-6} [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 8,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \underline{\quad 8,5 \times 10^{-2} \quad} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \underline{\quad 1 \times 10^{-8} \quad} \text{ M}$$

El nitrilotriacetato (NTA^{3-}) es un amino tricarbocilato ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$) que coordina generalmente iones metálicos bivalentes en una relación 1:1. Se trata de un importante agente quelante a nivel industrial, y ha sido ampliamente utilizado en numerosas áreas, con énfasis en la industria del detergente. En particular, con el Pb^{2+} forma un ion complejo muy estable, de acuerdo a la siguiente reacción:



- (I) Se cuenta con 100,0 mL de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentración $2,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ a la que se le agregan 100,0 mL de solución de NTA^{3-} de concentración $2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$. Determina la máxima cantidad de Na_2SO_4 sólido (en gramos) que se puede agregar a la solución resultante sin que aparezca precipitado. Dadas las condiciones, puedes suponer despreciable la hidrólisis del sulfato, que los volúmenes son aditivos y que el agregado de sólido no modifica el volumen.

14 marcas



Dada la formación del ion complejo entre el Pb^{2+} y el NTA^{3-} , los balances de masa serán:

$$[Pb^{2+}]_{total} = \frac{[Pb^{2+}]_0 V_{Pb^{2+}}}{V_{Pb^{2+}} + V_{NTA^{3-}}} = \frac{2,2 \times 10^{-2} M \cdot 100 mL}{200 mL} = 1,1 \times 10^{-2} M = [Pb^{2+}] + [PbNTA^{-}]$$

$$[NTA^{3-}]_{total} = \frac{[NTA^{3-}]_0 V_{NTA^{3-}}}{V_{Pb^{2+}} + V_{NTA^{3-}}} = \frac{2,0 \times 10^{-2} M \cdot 100 mL}{200 mL} = 1,0 \times 10^{-2} M = [NTA^{3-}] + [PbNTA^{-}]$$

Luego, como la K_e del ion complejo es alta y el NTA^{3-} está en defecto, es de esperarse que reaccione por completo y que, entonces, $[NTA^{3-}]$ libre sea despreciable. De esta manera, $[PbNTA^{-}] = 1,0 \times 10^{-2} M$ y $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-3} M$. Conocida $[Pb^{2+}]$ es posible calcular la máxima concentración de SO_4^{2-} que puede tener la solución para que no precipite $PbSO_4$ y, a partir de dicha concentración, calcular la masa máxima de Na_2SO_4 .

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-3} \quad [SO_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} \quad \Rightarrow \quad [SO_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-4} M$$

Luego, sabiendo que $M_r Na_2SO_4 = 142$ g/mol obtenemos la masa de Na_2SO_4 :

$$m_{Na_2SO_4} = \frac{[SO_4^{2-}] \times M_r Na_2SO_4 \times L \times V_{solución}}{1000 mL} = \frac{6,3 \times 10^{-4} mol \times 142 g \times L \times 200 mL}{L \times 1000 mL \times mol} = 0,018 g$$

Masa de $Na_2SO_4 =$ 0,018 g