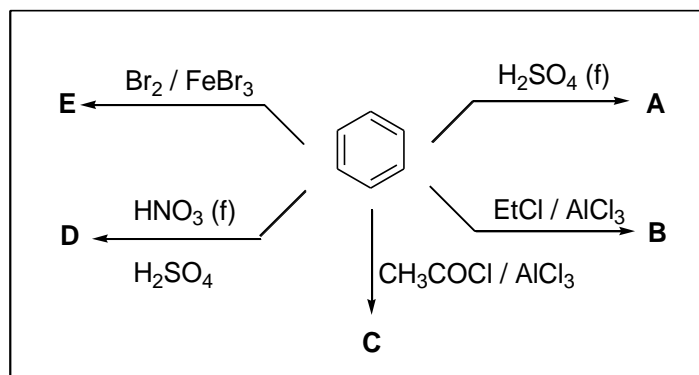


(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

EJERCICIO 1. (30 Puntos)

69 Marcas Totales

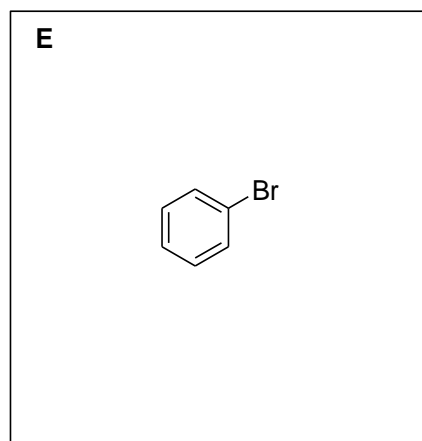
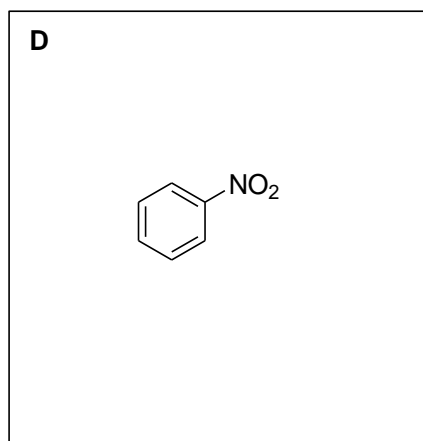
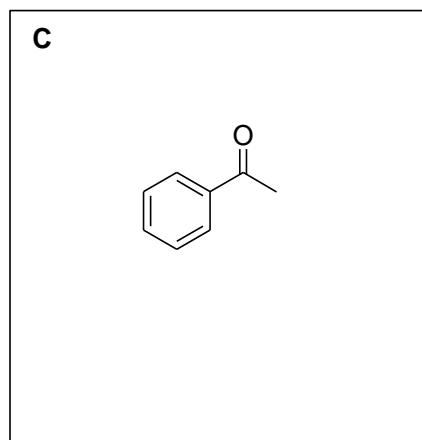
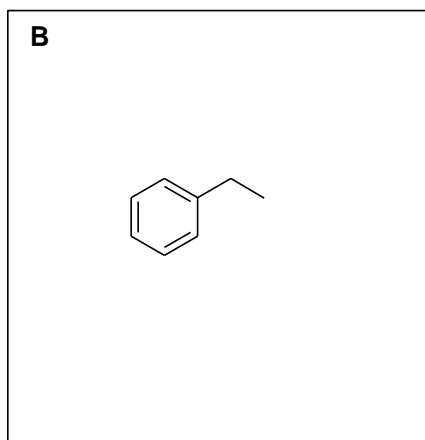
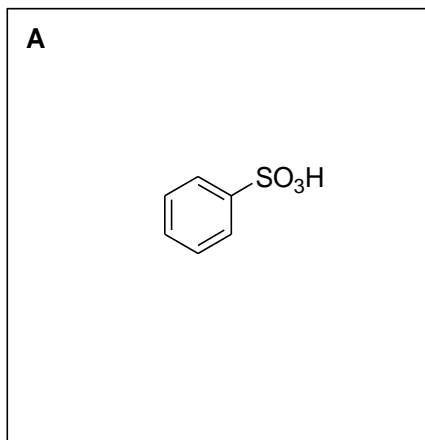
El anillo bencénico reacciona con los reactivos que se muestran en el *Esquema 1*.



Esquema 1

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

25 Marcas, 5 Marcas c/u

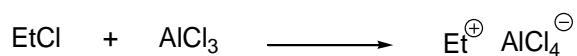


(b) ¿De qué tipo de reacción se tratan las transformaciones químicas del ítem (a)? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente casillero. **3 Marcas**

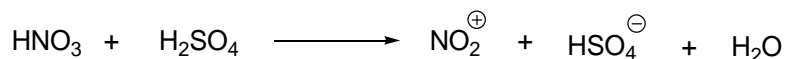
- | | | | | | |
|----------------------------|--------------------------|--|--------------------------|---|-------------------------------------|
| (i) E ₁ | <input type="checkbox"/> | (ii) SN ₂ | <input type="checkbox"/> | (iii) Sustitución electrofílica aromática | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (iv) Adición electrofílica | <input type="checkbox"/> | (v) Sustitución nucleofílica aromática | <input type="checkbox"/> | | |

(c) Escribe las ecuaciones químicas balanceadas del proceso de formación del electrófilo para las reacciones de obtención de los compuestos **B**, **D** y **E** que se muestran en el Esquema 1. **9 Marcas, 3 Marcas c/u.**

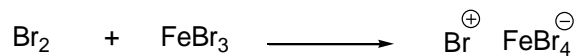
Para la obtención de B



Para la obtención de D



Para la obtención de E



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

8 Marcas Totales, Resonancias: 4 Marcas

Diagrama 4 Marcas

Estructuras de resonancia

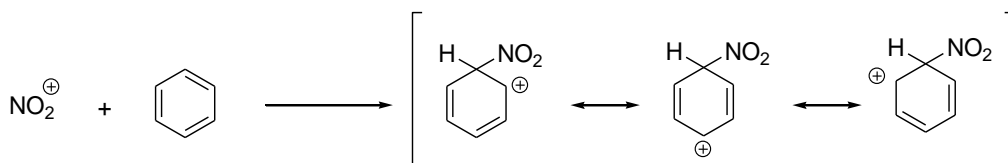
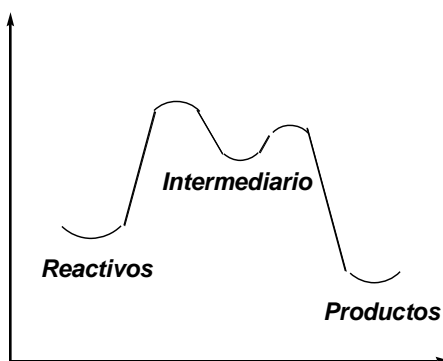
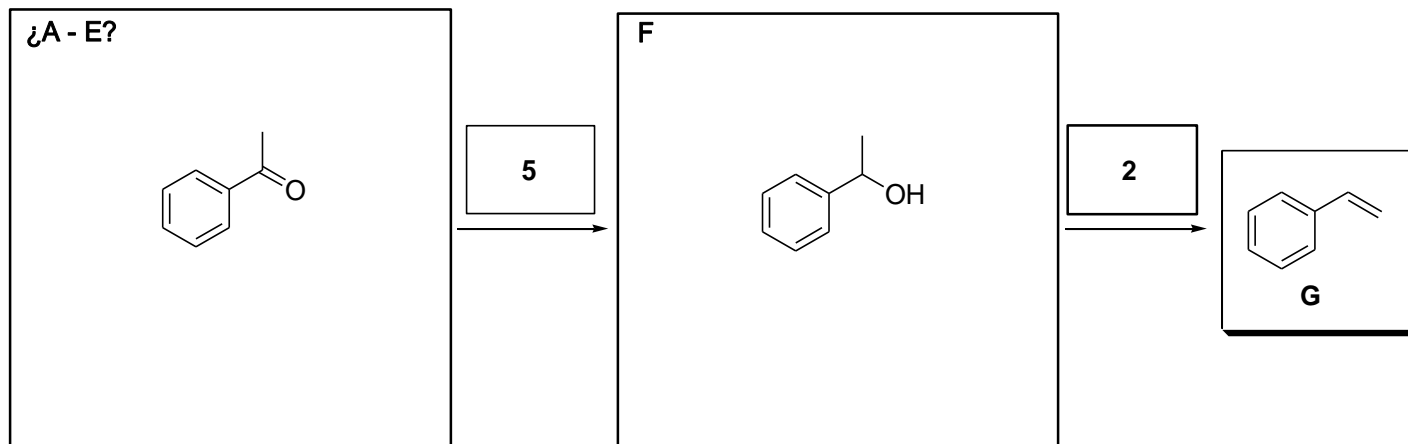


Diagrama de energía



(e) El producto **G** se sintetiza fácilmente en dos pasos de reacción a partir de uno, y sólo uno, de los compuestos **A – E** obtenidos en el ítem (a) (ver *Esquema 1*). **12 Marcas, 3 Marcas c/u**



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

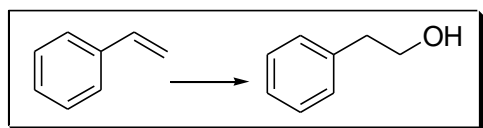
- (1) $\text{PCl}_5 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ a 25°C (2) HCl / THF , calor (3) $\text{H}_2 / \text{Pt} - \text{C}$ (4) $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$, calor
(5) i) $\text{LiAlH}_4 / \text{éter} (-78^\circ\text{C})$; ii) H^+ (6) $\text{KMnO}_4 / \text{NaOH} / \text{reflujo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

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

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

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

(f) ¿Cuál es el reactivo que permite llevar a cabo la siguiente reacción química? Marca con una cruz (**X**) la respuesta que consideres correcta en el casillero correspondiente. **3 Marcas**



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

(3) i) $\text{Hg}(\text{SO}_4)_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$;
ii) NaBH_4

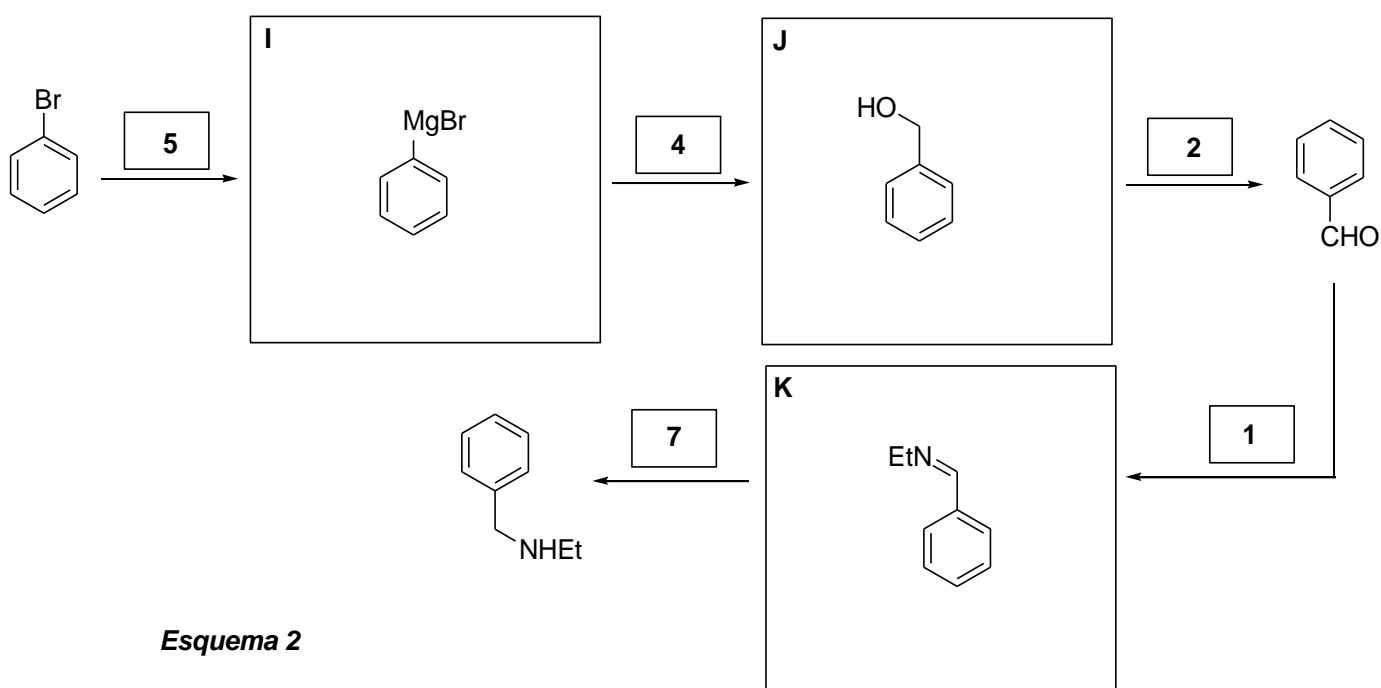
(2) H_2SO_4 30%

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

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

Estructuras: 9 Marcas, 3 Marcas c/u Reactivos: 10 Marcas, 2 Marcas c/u

- 1) EtNH₂ / pH = 4.5 2) CrO₃ / Piridina 3) Br₂ / FeBr₃ 4) CH₂O
 5) Mg⁰ / éter 6) CH₃I 7) NaBH₃CN/MeOH

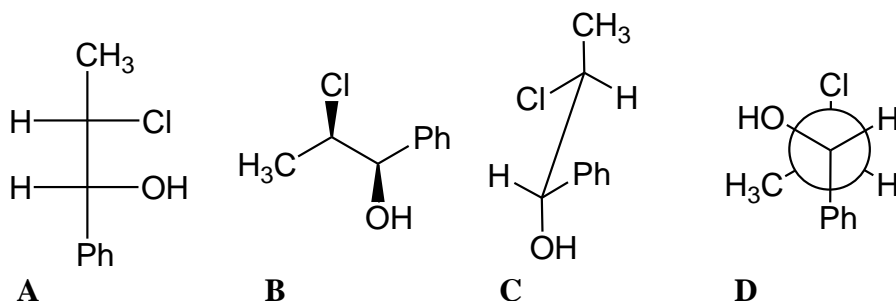


Dibuja las estructuras de los compuestos **I**, **J** y **K** en los respectivos casilleros y escribe en los correspondientes casillero el número del reactivo necesario para realizar las transformaciones que se muestran en el *Esquema 2*.

EJERCICIO 2. (35 Puntos)

70 Marcas Totales

(a) Se cuenta con los siguientes compuestos:



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

12 Marcas, 2 Marcas c/u

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

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

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

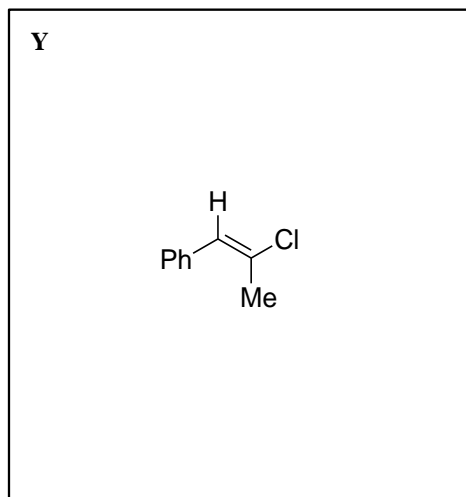
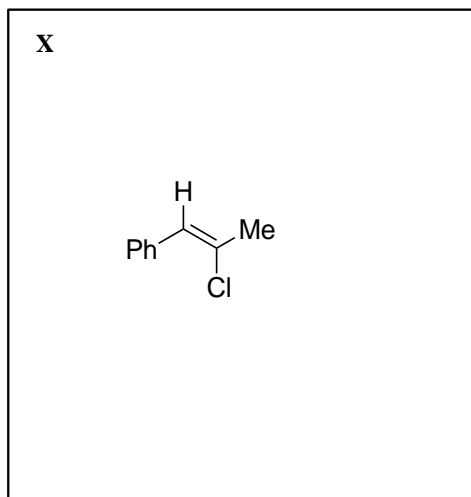
(v) Los compuestos **A** y **C** son enantiómeros

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

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

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

8 Marcas, 4 Marcas c/u



(iii) ¿Qué relación de estereoisomería presentan los compuestos **X** e **Y**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. **4 Marcas, 2 Marcas c/u**

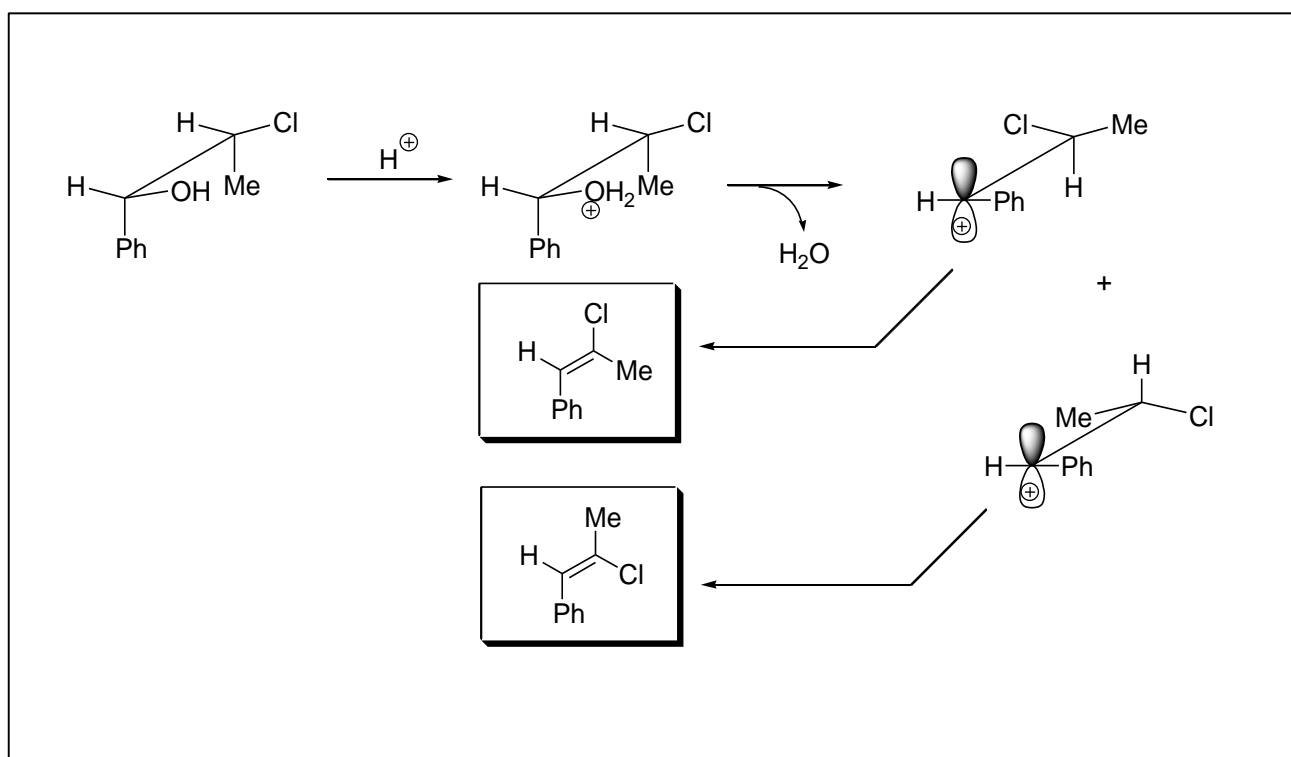
(i) Los compuestos **X** e **Y** son enantiómeros

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

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

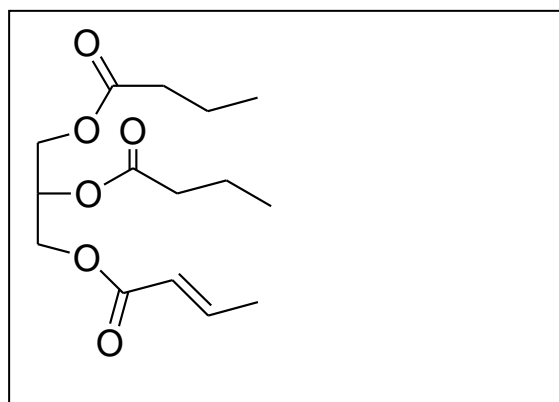
(iv) Los compuestos **X** e **Y** no presentan estereoisomería

(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **A** en **X** e **Y** en el correspondiente recuadro. **8 Marcas**

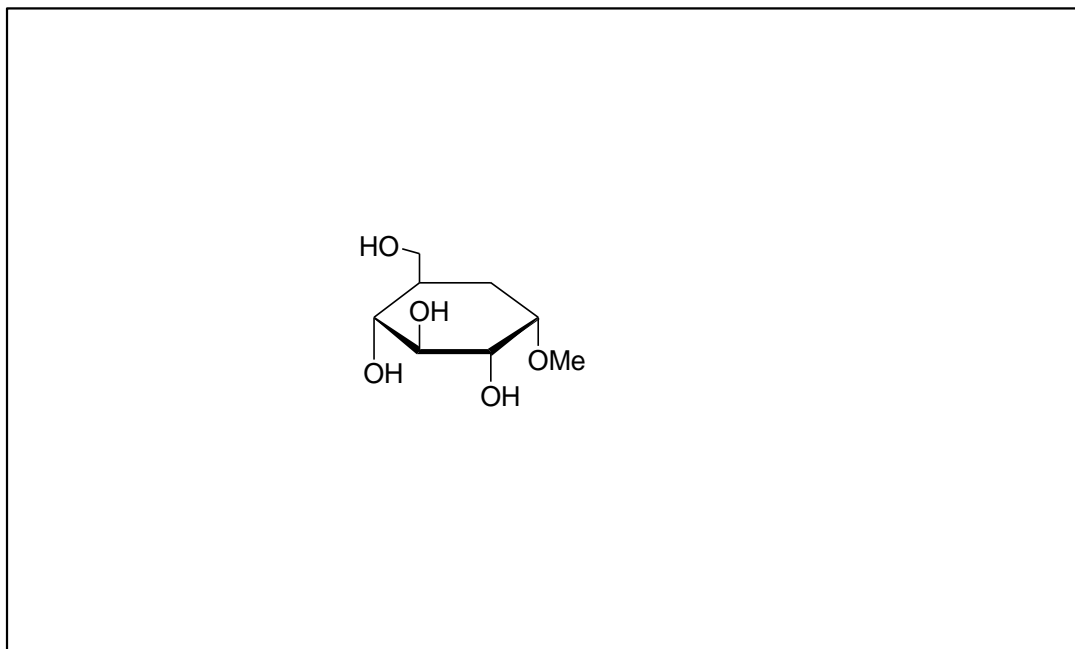


(b) Dibuja la estructura de un triglicérido en el recuadro que presente las siguientes características: **i)** actividad óptica, **ii)** consume 1 mol de hidrógeno (H_2 / Pt), **iii)** la hidrólisis básica libera sólo dos tipos de ácidos grasos, en relación 2 a 1, y **iv)** que su fórmula molecular sea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

10 Marcas

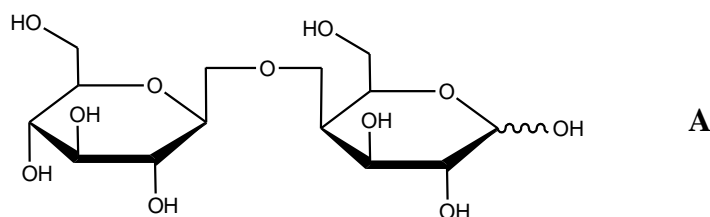


(c) Dibuja la estructura del metil glicósido de la α -D-Glucosa en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro. **5 Marcas**



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

15 Marcas, 3 Marcas c/u



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

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

I

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

C

(iii) El compuesto **A** reduce una solución de AgNO_3 dando un precipitado de Ag° .

C

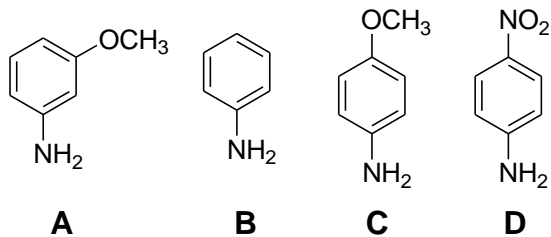
(iv) El compuesto **A** consume 3 moles de NaIO_4

C

(v) El compuesto **A** no reacciona con una solución de Br_2 en agua.

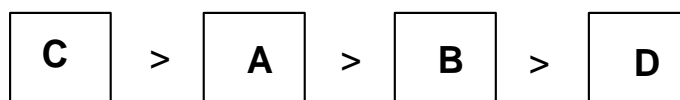
I

(e) Dadas las siguientes anilinas,



8 Marcas, 2 Marcas c/u

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



EJERCICIO 3. (35 Puntos)

113 Marcas

Parte A

El ácido sulfuroso (H_2SO_3) es un ácido mineral que se forma al disolverse el óxido de azufre (IV) en agua. Es un líquido incoloro, inestable y de fuerte olor; se emplea en la síntesis de productos químicos y medicinales, en la elaboración del papel, como reactivo analítico y para el refinado de productos derivados del petróleo. Es un agente reductor potente y se puede usar, por ejemplo, para blanquear manchas en materiales dañados por cloro. Se puede formar cuando el óxido de azufre (IV) se disuelve en las gotas de lluvia, causando lluvia ácida. El diagrama de especiación del ácido sulfuroso a $T = 25^\circ \text{C}$ se presenta a continuación:

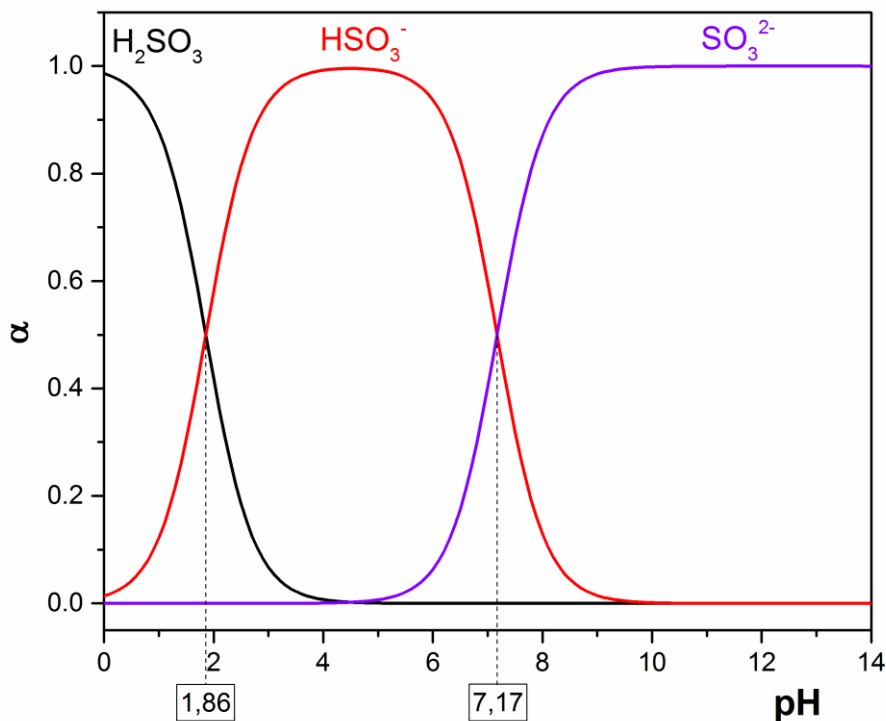


Diagrama de especiación (α vs. pH) del H_2SO_3 a $T = 25^\circ \text{C}$

(a) Indica cuál/es será/n la/s especie/s predominantes a cada uno de los pH señalados en el siguiente recuadro: **(3 marcas totales)**

pH = 1,30 : _____ H_2SO_3 y HSO_3^- _____ **1 marca**

pH = 4,60 : _____ HSO_3^- _____ **1 marca**

pH = 9,50 : _____ SO_3^{2-} _____ **1 marca**

(b) Determina el pH de una solución de H_2SO_3 de concentración analítica 3×10^{-2} M. (5 marcas)

El balance de masa se puede escribir como:

$$[H_2SO_3]_{total} = 3 \times 10^{-2} M = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$$

Luego, si bien el H_2SO_3 presenta 2 disociaciones ácidas, dado que $K_{a2} = 6,76 \times 10^{-8}$, entonces podemos suponer que la segunda disociación será despreciable.

En ese caso: $[HSO_3^-] = [H^+]$ y $[H_2SO_3] = 3 \times 10^{-2} M - [HSO_3^-] = 3 \times 10^{-2} M - [H^+]$

Reemplazado en la expresión de K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \frac{[H^+]^2}{3 \times 10^{-2} M - [H^+]} = 1,38 \times 10^{-2}$$

Resolviendo la expresión cuadrática en $[H^+]$ se obtiene que $[H^+] = 1,46 \times 10^{-2}$ M. Entonces, $pH = 1,84$.

(y se puede ver que con este valor de pH estuvo bien suponer que la segunda disociación ácida del H_2SO_3 era despreciable, ya que a este pH la concentración de SO_3^{2-} en el equilibrio presenta un valor muy bajo y despreciable frente a las concentraciones de H_2SO_3 y de HSO_3^-).

$$pH = \underline{\quad\quad\quad} 1,84 \underline{\quad\quad\quad}$$

(c) Si ahora se cuenta con una solución de H_2SO_3 de concentración 5×10^{-5} M, se observa que el pH de la solución es 4,30. Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas, en los recuadros correspondientes: (9 marcas totales, 3 marcas por cada respuesta correcta. Si marcan la opción 4 como correcta, se resta 1 marca)

1- El pH de la solución está dado exclusivamente por la primera disociación del H_2SO_3 .

X

2- La primera disociación ácida del H_2SO_3 ocurre en forma completa.

X

3- Si se realiza una dilución 1:10 de la solución de H_2SO_3 5×10^{-5} M ambas disociaciones ácidas del H_2SO_3 contribuyen al pH medido.

X

4- En una solución de H_2SO_4 ($K_{a1} = \infty$; $K_{a2} = 2 \times 10^{-2}$) de concentración 5×10^{-5} M el pH medido será también 4,30.

- (d) Si en una solución se cumple que la fracción α de HSO_3^- vale 0,65 y la fracción α de SO_3^{2-} vale 0,35, determina la fracción α de H_2SO_3 en el equilibrio. (9 marcas)

Como $\alpha \text{HSO}_3^- + \alpha \text{SO}_3^{2-} = 1$, el pH de la solución será tal que esas sean las especies predominantes en el equilibrio y, entonces, la concentración de H_2SO_3 será despreciable. Luego, $[\text{HSO}_3^-] = 0,65 \times [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}}$ y $[\text{SO}_3^{2-}] = 0,35 \times [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}}$. Reemplazando en la expresión de K_{a2} es posible obtener la concentración de protones en la solución:

$$K_{a2} = 6,76 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,35 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}}}{0,65 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,35}{0,65}$$

Despejando, se obtiene que $[\text{H}^+] = 1,26 \times 10^{-7}$ M. Luego, para obtener $\alpha \text{H}_2\text{SO}_3$ recurrimos a la expresión de K_{a1} :

$$K_{a1} = 1,38 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,65 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}}} = \frac{1,26 \times 10^{-7} \cdot 0,65}{a_{\text{H}_2\text{SO}_3}}$$

Despejando, se obtiene que $\alpha \text{H}_2\text{SO}_3 = 5,93 \times 10^{-6}$

$$\alpha \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_3 = \underline{\quad 5,93 \times 10^{-6} \quad}$$

- (e) Si a 50 mL de una solución de Na_2SO_3 0,25 M se le agregan 25 mL de solución de HCl 0,20 M y la solución resultante se lleva a 100,0 mL finales con agua destilada, determina el poder regulador β . Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. (12 marcas)

Recuerda que el poder regulador (β) se puede expresar de la siguiente manera:

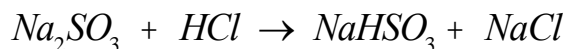
$$\beta = 2,303 \left([H^+] + [OH^-] + \frac{K_a [H^+] C_{total}}{(K_a + [H^+])^2} \right)$$

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

Para calcular el poder regulador de la solución, primero es necesario conocer C_{total} y $[H^+]$. La concentración total estará dada por el Na_2SO_3 agregado, corregido por la dilución efectuada:

$$[Na_2SO_3]_{total} = \frac{0,25 M \cdot 50 mL}{100 mL} = 0,125 M = C_{total}$$

Al agregar HCl ocurrirá, en parte, la siguiente reacción:



La concentración de HCl agregada, corregida por dilución, será:

$$[HCl]_{total} = \frac{0,20 M \cdot 25 mL}{100 mL} = 0,05 M$$

Luego, como la concentración de HCl agregada es menor a la de Na_2SO_3 total, entonces, queda una solución con HSO_3^- y con SO_3^{2-} en el equilibrio. Se va a cumplir que $[HSO_3^-] = [HCl]_{total} = 0,05 M$ y, entonces, $[SO_3^{2-}] = 0,125 M - [HSO_3^-] = 0,075 M$. De esta manera, dada la relación de concentraciones, se tiene una solución reguladora basada en HSO_3^- y en SO_3^{2-} . Reemplazando en la expresión de K_{a2} es posible conocer $[H^+]$:

$$K_{a2} = 6,76 \cdot 10^{-8} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = \frac{[H^+] \cdot 0,075}{0,05}$$

Obteniendo que $[H^+] = 4,51 \times 10^{-8} M$. Reemplazando en la expresión de β , es posible obtener el poder regulador de la solución:

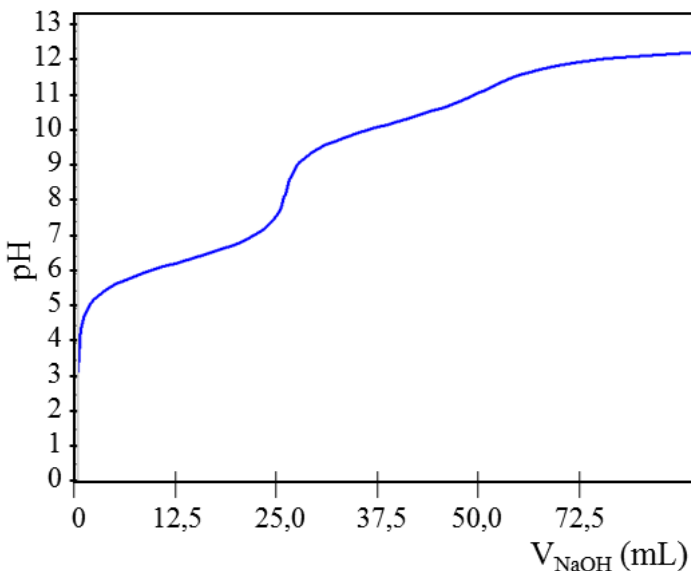
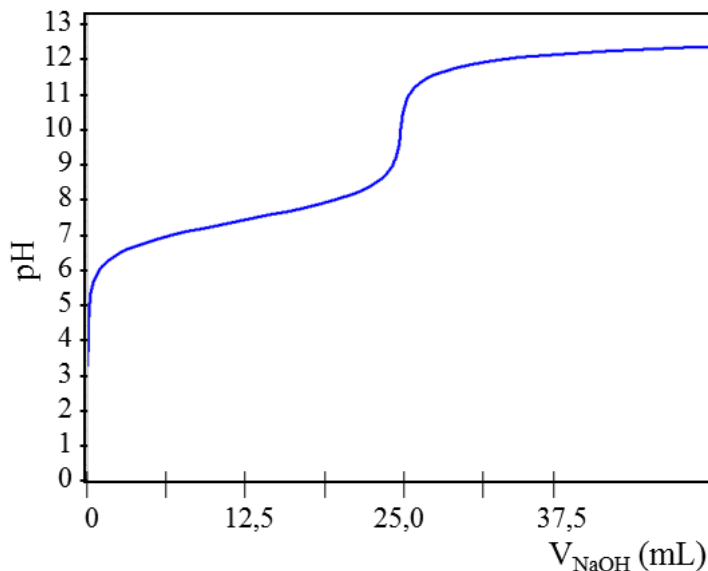
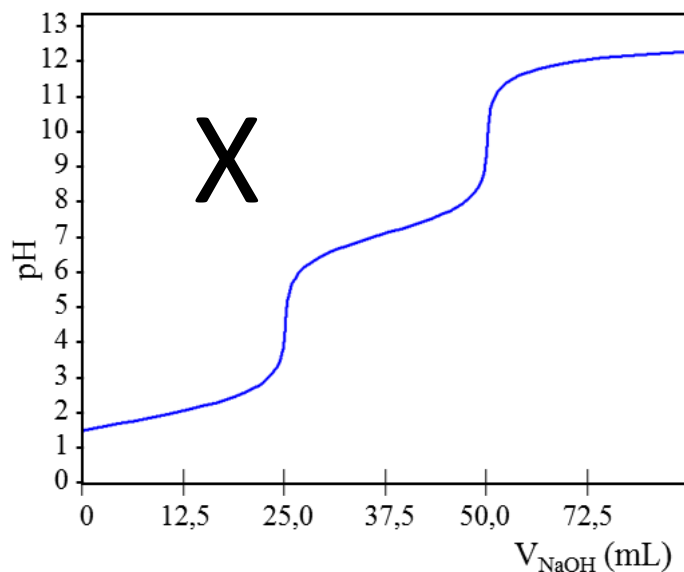
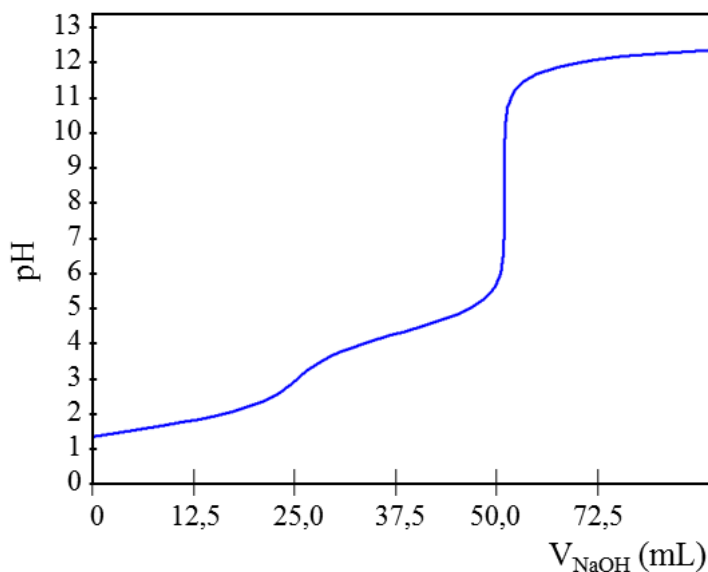
$$b = 2,303 \left([H^+] + [OH^-] + \frac{K_{a2} [H^+] C_{total}}{(K_{a2} + [H^+])^2} \right)$$

$$b = 2,303 \left(\frac{6,76 \times 10^{-8} \times 4,51 \times 10^{-8} \times 0,125}{(6,76 \times 10^{-8} + 4,51 \times 10^{-8})^2} \right)$$

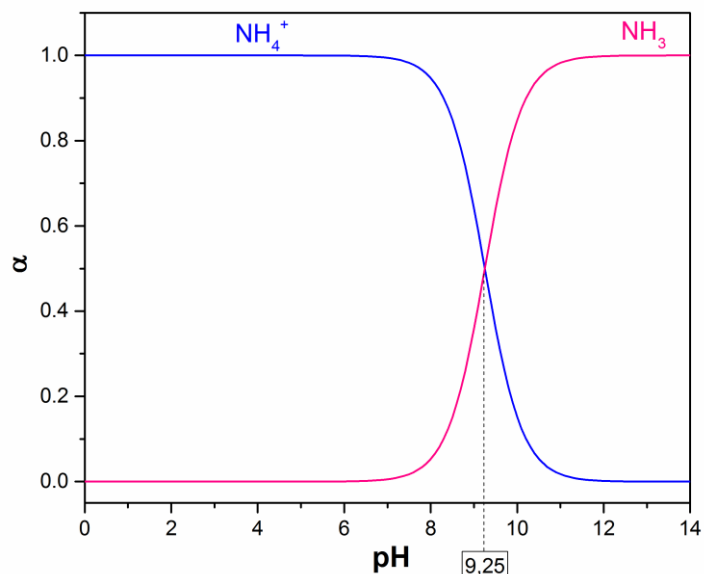
Resolviendo, se obtiene que $\beta = 0,069 M$

$$\beta = \underline{\quad 0,069 \quad} M$$

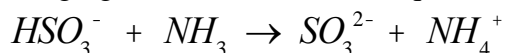
- (f) Una titulación ácido-base puede seguirse potenciométricamente, es decir, midiendo el pH de la solución contenida en el erlenmeyer (donde se encuentra la solución del titulado) luego de agregados sucesivos de la solución de titulante. La curva de titulación obtenida (pH vs. volumen de titulante) contiene información útil si se desconoce la identidad de la especie ácida o básica que se está titulando. A continuación se presentan 4 curvas de titulación ácido-base obtenidas durante la titulación de distintos ácidos (todos ellos de concentración 0,100 M) con NaOH de idéntica concentración. Selecciona el gráfico que corresponde a la titulación de 25,00 mL de H_2SO_3 0,100 M con NaOH 0,100 M. (6 marcas)



- (g) Calcula el número de moles de NH_3 que es necesario agregar a 50,0 mL de una solución de NaHSO_3 de concentración 0,125 M para que el pH de la solución resultante sea 7,00. Dentro del recuadro de respuesta encontrarás el diagrama de especiación del NH_3 . Puedes suponer que el agregado de NH_3 no modifica el volumen de la solución. (14 marcas)



Al agregar NH_3 a una solución que contiene HSO_3^- , está ocurriendo la siguiente reacción:



Si bien el NH_3 es una base débil, dado que en el enunciado nos dicen que el pH resultante es 7, mirando el diagrama de especiación podemos concluir que a ese pH todo el NH_3 estará como NH_4^+ , entonces podemos olvidarnos del equilibrio ácido base $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Por otro lado, al estar a $\text{pH} = 7$, estamos en la zona buffer $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$. A partir de la ecuación de Henderson, podemos obtener la relación $[\text{SO}_3^{2-}] / [\text{HSO}_3^-]$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \left(\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \right) = 7,00 = 7,17 + \log \left(\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \right)$$

Obteniéndose que $[\text{SO}_3^{2-}] / [\text{HSO}_3^-] = 0,676$, o bien que $1,479 \times [\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-]$. Además:

$$(1) 0,125 \text{ M} = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = 2,479 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$(2) [\text{NH}_3]_{\text{total}} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot 1000 \text{ mL}}{50 \text{ mL} \cdot L} = [\text{NH}_4^+] = [\text{SO}_3^{2-}]$$

De (1) obtenemos que $[\text{SO}_3^{2-}] = 0,0504 \text{ M}$. Y reemplazando en (2), se puede obtener n_{NH_3} .

$$\text{Moles de } \text{NH}_3 = \underline{\quad 2,52 \times 10^{-3} \quad}$$

(h) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes:
(10 marcas totales, 2,5 por cada respuesta correcta)

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

V

2- Si a 50,0 mL de una solución de H_2SO_3 0,250 M se le agrega igual volumen de una solución de NH_3 0,250 M, se obtiene una solución donde las especies predominantes son NH_4^+ y HSO_3^- .

V

3- En la titulación ácido-base de una solución de H_2SO_4 ($\text{K}_{a1} = \infty$; $\text{K}_{a2} = 2 \times 10^{-2}$) con NaOH de idéntica concentración se observan dos puntos de equivalencia.

F

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

F

Parte B

(i) El PbSO_4 y el BaSO_4 son sales insolubles, cuyas constantes de producto de solubilidad a $T = 25^\circ \text{C}$ valen $6,3 \times 10^{-7}$ y $1,1 \times 10^{-10}$, respectivamente. Calcula las concentraciones de Pb^{2+} y de Ba^{2+} en soluciones saturadas de PbSO_4 y de BaSO_4 reguladas a pH = 5 ($\text{pK}_{a2} \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,70$). *(8 marcas totales, 4 por cada concentración)*

A pH = 5, y dado que $\text{pK}_{a2} \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,70$, la hidrólisis del SO_4^{2-} será despreciable, entonces solamente es necesario tener en cuenta los equilibrios de precipitación en cada caso. Como ambas sales presentan estequiometría 1:1, entonces directamente los valores de $[\text{Pb}^{2+}]$ y de $[\text{Ba}^{2+}]$ en solución serán iguales a los de la solubilidad molar de cada sal y se pueden obtener a partir de las expresiones de K_{ps} :

$$K_{ps \text{ BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}]^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps \text{ PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}]^2 = 6,3 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \underline{7,94 \times 10^{-4}} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \underline{1,05 \times 10^{-5}} \text{ M}$$

- (j) Se tienen 250,0 mL de una solución, regulada a pH = 4, que contienen 0,250 moles de PbSO₄ (s), en equilibrio con sus iones en solución. Se desea transformar el 80% de los moles de PbSO₄ (s) en PbS (s), mediante el agregado de alguna fuente de sulfuros (por ejemplo Na₂S).

Datos: $K_{ps} \text{ PbS} = 3 \times 10^{-28}$; $K_{a1} \text{ H}_2\text{S} = 1 \times 10^{-7}$ y 1×10^{-14} .

- (j-1) Calcula la concentración de H₂S que tendrá una solución saturada de PbS a pH = 4. (10 marcas)

A pH = 4, además del equilibrio de precipitación del PbS tendremos que tener en cuenta los equilibrios ácido-base del H₂S. Dadas las constantes de acidez del H₂S, se puede suponer que el S²⁻ que aparecerá en solución por la disolución del PbS estará todo como H₂S, y que entonces las concentraciones de las especies HS⁻ y S²⁻ serán despreciables en solución. Entonces:

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

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = [H_2S] = S$$

donde S corresponde a la solubilidad del PbS a pH = 4. Si determinamos la S a pH = 4, entonces conoceremos en forma automática la concentración de H₂S en esta solución saturada. Dado que la expresión de K_{ps} es $[Pb^{2+}] \times [S^{2-}]$, necesitamos encontrar una ecuación que vincule a H₂S con S²⁻. Para ello recurrimos a la expresión de $K_{a1} \times K_{a2}$:

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-21} = \frac{1 \cdot 10^{-8} \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

Obteniéndose que $[H_2S] = 1 \times 10^{13} [S^{2-}]$. Reemplazando en el balance de masa del sulfuro, se encuentra entonces que $[S^{2-}] = 1 \times 10^{-13} S$. Luego, a partir de la expresión del K_{ps} del PbS es posible obtener S , que es igual a $[H_2S]$:

$$K_{ps \text{ PbS}} = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = S \cdot 1 \cdot 10^{-13} S = 1 \cdot 10^{-13} S^2 = 3 \cdot 10^{-28}$$

De esta manera, $S = [H_2S] = 5,48 \times 10^{-8}$ M.

$$[H_2S] = \underline{\hspace{2cm}} 5,48 \times 10^{-8} \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

- (j-2) Determina el número de moles de Na₂S que deberás agregar a los 250,0 mL de la solución para lograr transformar el 80 % de los moles de PbSO₄ (s) en PbS (s). Puedes asumir que el pH se mantiene regulado en 4 durante todo el proceso. (7 marcas)

Como se quiere transformar el 80% de los moles de $PbSO_4(s)$ en $PbS(s)$, entonces la concentración de Na_2S que será necesaria agregar será:

$$[Na_2S]_{total} = \frac{n_{Na_2S} \cdot 1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL L}} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + PbS(s)$$

Como se vio en el ítem anterior, a $pH = 4$, la especie predominante en solución será H_2S , y HS^- y S^{2-} serán despreciables. Por otro lado, la concentración de H_2S será la misma del ítem anterior, pues es la permitida por solubilidad a $pH = 4$, es decir, $5,48 \times 10^{-8} \text{ M}$. Luego, esta concentración será despreciable frente al número de moles de $PbS(s)$ por litro que se desean obtener. Por lo tanto:

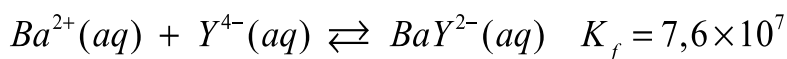
$$[Na_2S]_{total} = \frac{n_{Na_2S} \cdot 1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL L}} = PbS(s) = \frac{0,8 \cdot 0,250 \text{ mol} \cdot 1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL L}}$$

$$n_{Na_2S} = 0,8 \cdot 0,250 \text{ mol}$$

Moles de $Na_2S = \underline{\hspace{2cm}} \mathbf{0,2} \underline{\hspace{2cm}}$

El ácido etilendiaminotetraacético, conocido como EDTA, es una sustancia utilizada como agente quelante que puede formar iones complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos, sobre todo en Química Analítica. Se trata de un ácido hexaprótico, al que se lo puede representar como H_6Y^{2+} . Sus dos primeras constantes de acidez son muy grandes, por lo que en solución acuosa existe principalmente como H_4Y . Las cuatro constantes de acidez de H_4Y valen 1×10^{-2} , 1×10^{-4} , 1×10^{-6} y 1×10^{-10} a $T = 25^\circ \text{ C}$. Se conoce, además, que la forma completamente desprotonada del EDTA, es decir el Y^{4-} , es la única que forma complejos quelato, de estequiometría 1:1, con los cationes metálicos.

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



(k) Si a 25,0 mL de una solución de $[Ba^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ se le agregan 25,0 mL de solución donde $[EDTA]_{total} = 0,015 \text{ M}$ y la solución resultante se regula a $pH = 10$, determina la concentración de Ba^{2+} en el equilibrio. **(14 marcas)**

Primero escribimos los balances de masa:

$$[Ba^{2+}]_{total} = [Ba^{2+}] + [BaY^{2-}] = \frac{0,01 M \cdot 25 mL}{50 mL} = 5 \cdot 10^{-3} M$$

$$[EDTA]_{total} = [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] + [BaY^{2-}] = \frac{0,015 M \cdot 25 mL}{50 mL} = 7,5 \cdot 10^{-3} M$$

Luego, a pH = 10, las especies del EDTA predominantes en solución serán HY^{3-} y Y^{4-} . Es más, a pH = 10 sus concentraciones valdrán exactamente lo mismo. Por lo tanto:

$$[Ba^{2+}]_{total} = [Ba^{2+}] + [BaY^{2-}] = \frac{0,01 M \cdot 25 mL}{50 mL} = 5 \cdot 10^{-3} M$$

$$[EDTA]_{total} = 2[Y^{4-}] + [BaY^{2-}] = \frac{0,015 M \cdot 25 mL}{50 mL} = 7,5 \cdot 10^{-3} M$$

Como el EDTA está en exceso, y la K_f del complejo es grande, entonces, del balance de masa del bario, se puede despreciar la concentración de Ba^{2+} y $[BaY^{2-}] = 5 \times 10^{-3} M$. Reemplazando en el balance de masa del EDTA, obtenemos que $[Y^{4-}] = 1,25 \times 10^{-3} M$. De la expresión de K_f del BaY^{2-} es posible obtener $[Ba^{2+}]$:

$$K_f = 7,6 \cdot 10^7 = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{[Ba^{2+}]1,25 \cdot 10^{-3}}$$

Despejando, se obtiene que $[Ba^{2+}] = 5,26 \times 10^{-8} M$.

$$[Ba^{2+}] = \underline{\quad\quad} 5,26 \times 10^{-8} \underline{\quad\quad} M$$

(1) Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas, en los recuadros correspondientes:
(6 marcas totales, 3 por cada respuesta correcta. Se restará 1 punto si marcan a la opción 1 como correcta)

1- La solubilidad del $BaSO_4$ en una solución de H_2SO_4 0,100 M será mayor que la observada en una solución regulada a pH = 5.

2- La solubilidad del $BaSO_4$ en una solución que contiene EDTA a pH = 10 es mayor que la observada en una solución regulada a pH = 5 sin EDTA.

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

X
X