

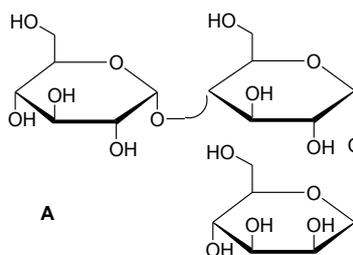


Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

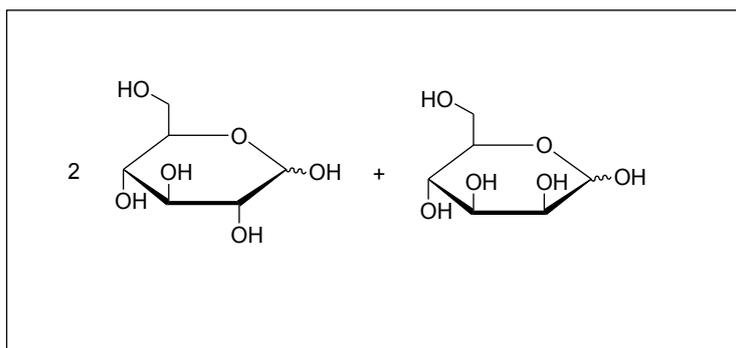
Problema 1. (35 Puntos)

61 Marcas Totales.

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



¿Qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con α -glicosidasa? Dibújalos en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro. **10 Marcas Totales; 4 M por c/ estructura correcta; 2 M por viborita.**



(b) ¿Qué entiende por el fenómeno de mutarrotación? Marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas. **6 Marcas Totales; 3 M por c/ 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.

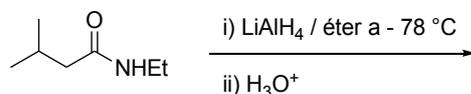
(c) Dibuja el producto que se obtiene en la siguiente reacción en el correspondiente recuadro.

5 Marcas Totales por estructura correcta.

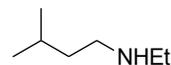


29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 NO ENTRENADOS
Respuestas

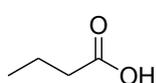
RESERVADO PARA LA OAQ



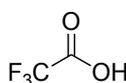
Producto



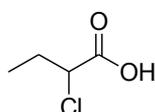
(d) Asigna los valores de pK_a a cada una de las moléculas que se indican a continuación en los correspondientes recuadros. **14 Marcas Totales; 2 M por respuesta correcta.**



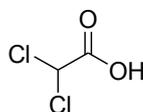
4,82



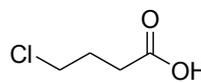
0,23



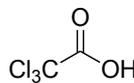
2,84



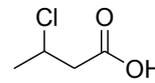
1,26



4,52



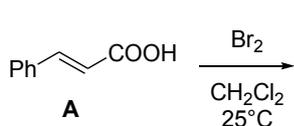
0,64



4,06

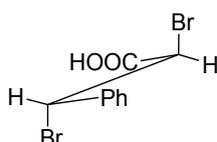
Valores de pK_a : 0,23; 0,64; 1,26; 2,84; 4,06; 4,52; 4,82.

(e) Dada la siguiente reacción, dibuja en proyección de caballero los productos **B** y **C** en los correspondientes recuadros. **10 Marcas Totales; 5 M por c/ estructura correcta.**



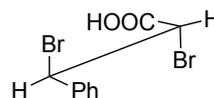
A

B



Estructuras intercambiables

C



(f) ¿Cuál es la relación de estereoisomería presentan los compuestos **B** y **C**. Marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas. **3 Marcas por respuesta correcta.**

Enantiómeros

X

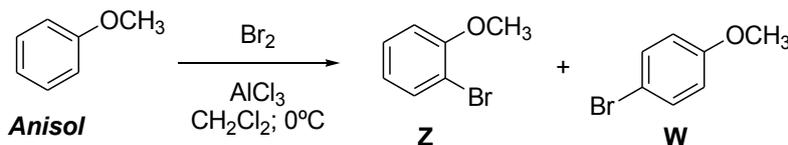
Diastereómeros

Enantiómeros
Conformacionales

Isómeros
geométricos



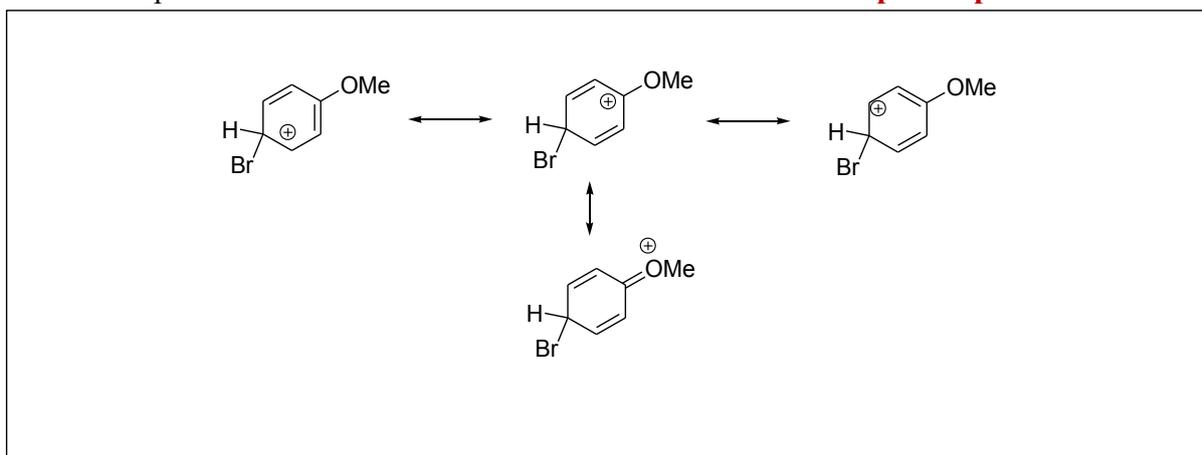
(g) Se llevó a cabo la siguiente reacción química a partir de *anisol*.



(1) ¿De qué tipo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas. **3 Marcas por respuesta correcta.**

Sustitución Nucleofílica	<input type="checkbox"/>	Sustitución Electrofílica Aromática	<input checked="" type="checkbox"/>
Adición Electrofílica	<input type="checkbox"/>	Adición Nucleofílica	<input type="checkbox"/>

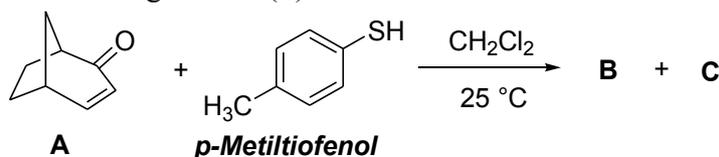
(2) Escribe las estructuras resonantes del intermediario de Wheeland responsable de dar el producto **W** en el correspondiente recuadro. **10 Marcas por respuesta correcta.**



Problema 2. (33 Puntos)

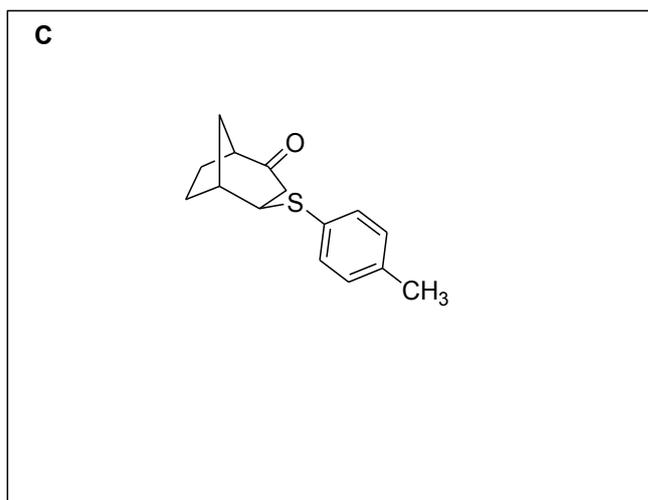
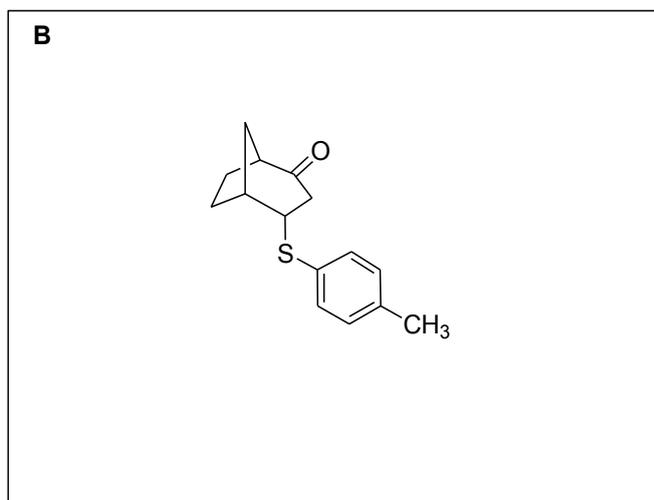
55 Marcas Totales.

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



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

12 Marcas totales, 6 Marcas por c/ estructura correcta.



(b) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta el compuesto **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. **3 Marcas por respuesta correcta.**

(i) Dos centros estereogénicos

(ii) Tres centros estereogénicos

(iii) Cinco centros estereogénicos

(iv) Ningún centro estereogénico

(c) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan los compuestos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. **3 Marcas por respuesta correcta.**

(i) Enantiomería

(ii) Diastereoisomería

(iii) Isomería geométrica

(iv) Isomería de posición

(d) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **A** en **B** y **C**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. **6 Marcas totales; 3 Marcas por c/respuesta correcta.**

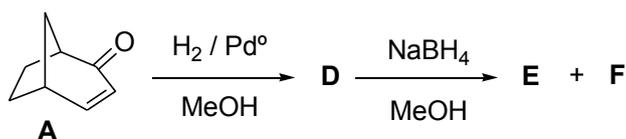
(i) Adición de Michael

(ii) Adición nucleofílica

(iii) Adición electrofílica

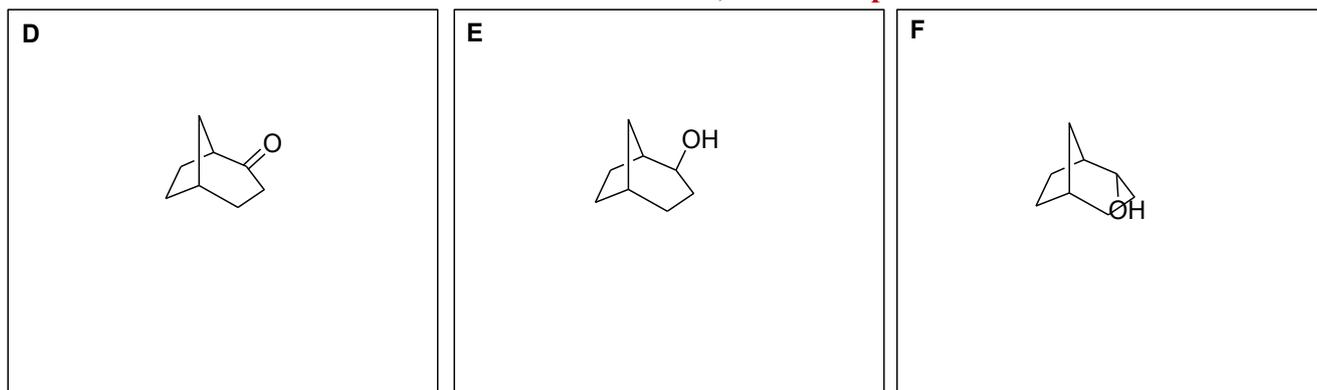
(iv) Sustitución nucleofílica

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

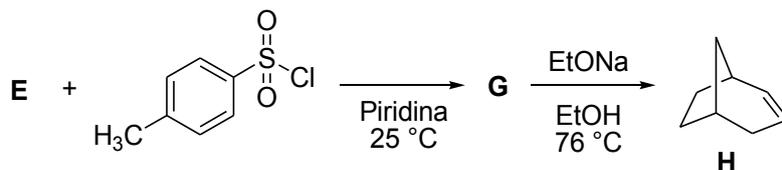


(e) Dibuja las estructuras de los compuestos **D**, **E** y **F** en los correspondientes recuadros.

15 Marcas totales; 5 Marcas por c/estructura correcta.

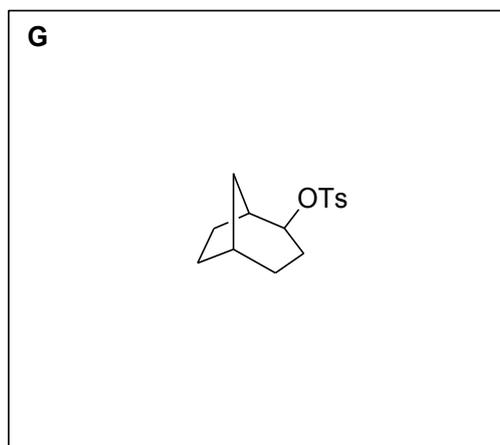


Finalmente, sobre el compuesto **E** se realizó la siguiente secuencia de reacciones.



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

5 Marcas por estructura correcta. Como las estructuras E y F son intercambiables, corregir en consecuencia.



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

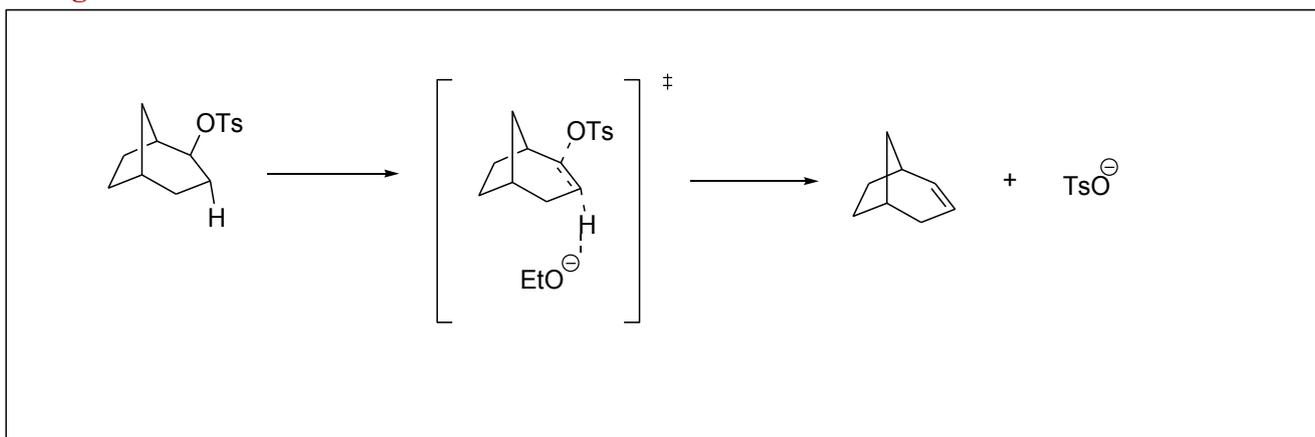
3 Marcas por respuesta correcta.



Respuestas

- | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| (i) Adición de Michael | <input type="checkbox"/> | (ii) Adición nucleofílica | <input type="checkbox"/> |
| (iii) Adición electrofílica | <input type="checkbox"/> | (iv) Sustitución nucleofílica | <input checked="" type="checkbox"/> |

(h) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de G a H en el correspondiente recuadro. **8 Marcas por mecanismo correcto.**
Como las estructuras E y F son intercambiables, la estructura de H pueden ser dos, luego, corregir en consecuencia.



Problema 3. (32 Puntos)

90 marcas totales

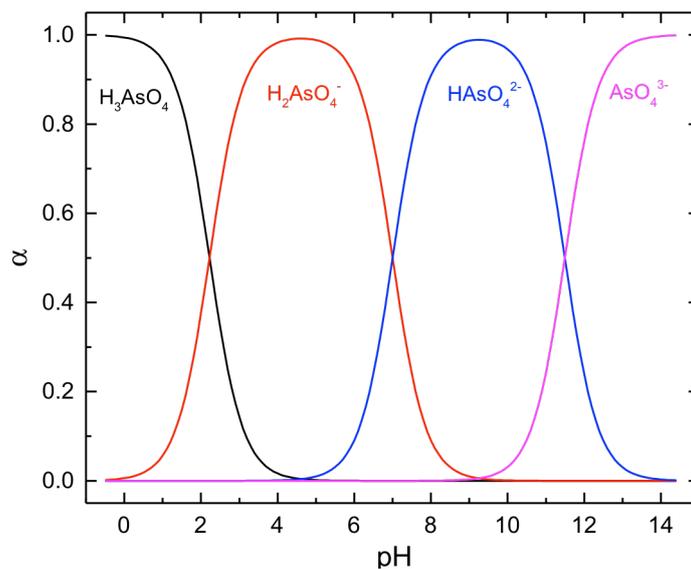
Parte A

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

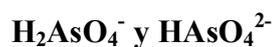
Uno de los compuestos inorgánicos más conocidos del arsénico es el ácido arsénico, cuya fórmula molecular es H_3AsO_4 . En solución acuosa presenta 3 equilibrios ácido-base, cuyas constantes de acidez valen $4,9 \times 10^{-3}$, $8,9 \times 10^{-8}$ y $1,3 \times 10^{-12}$ a $T = 25^\circ\text{C}$.

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

(a) Grafica el diagrama de especiación (α vs pH) del ácido arsénico. **4 marcas**



(b) Indica cuál/es es/son las especies predominantes del arsénico (V) en el agua de consumo, suponiendo que la misma tiene un pH aproximado de 7. **2 marcas**



(c) Si en una solución regulada a $\text{pH} = 7,00$ la concentración de H_2AsO_4^- vale $3,50 \times 10^{-2} \text{ M}$, ¿cuál es la fracción de HAsO_4^{2-} (α de HAsO_4^{2-}) en el equilibrio? **8 marcas**



Para conocer α de HAsO_4^{2-} en el equilibrio, necesitamos conocer $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ y $[\text{H}_3\text{AsO}_4]_{\text{total}}$.

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$$

Luego, a $\text{pH} = 7$ las especies predominantes serán $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$ y $[\text{HAsO}_4^{2-}]$, es decir, se puede reescribir el balance de masa anterior despreciando $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$ y $[\text{AsO}_4^{3-}]$:

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}]$$

Conociendo que $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 3,50 \times 10^{-2} \text{ M}$ y que $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, a partir de K_{a2} se puede obtener $[\text{HAsO}_4^{2-}]$:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 8,9 \times 10^{-8} = \frac{1 \times 10^{-7} [\text{HAsO}_4^{2-}]}{3,5 \times 10^{-2}}$$

Despejando, sale que $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 3,12 \times 10^{-2} \text{ M}$.

$$\text{Luego: } [\text{H}_3\text{AsO}_4]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] = 3,50 \times 10^{-2} \text{ M} + 3,12 \times 10^{-2} \text{ M} = 6,62 \times 10^{-2} \text{ M}$$

La expresión de α de HAsO_4^{2-} es:

$$\alpha_{\text{HAsO}_4^{2-}} = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]_{\text{total}}} = \frac{3,12 \times 10^{-2} \text{ M}}{6,62 \times 10^{-2} \text{ M}}$$

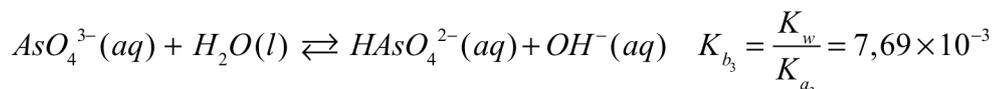
$$\alpha \text{ de } \text{HAsO}_4^{2-} = \underline{\quad 0,471 \quad}$$

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

9 marcas



Si se tiene una solución de Na_3AsO_4 entonces la misma tendrá un pH bastante básico, dada por la hidrólisis del anión AsO_4^{3-} :



La contribución de las siguientes hidrólisis al pH medido será despreciable, por lo que:

$$[\text{AsO}_4^{3-}]_{\text{total}} = 0,05 \text{ M} = [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$$

Luego, a partir de la reacción de hidrólisis anterior, se cumplirá que $[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$ y, por lo tanto, $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ M} - [\text{OH}^-]$. Reemplazando en K_{b_3} :

$$K_{b_3} = 7,69 \times 10^{-3} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,05 - [\text{OH}^-]}$$

Se obtiene una expresión cuadrática en $[\text{OH}^-]$, que al resolverla da que:

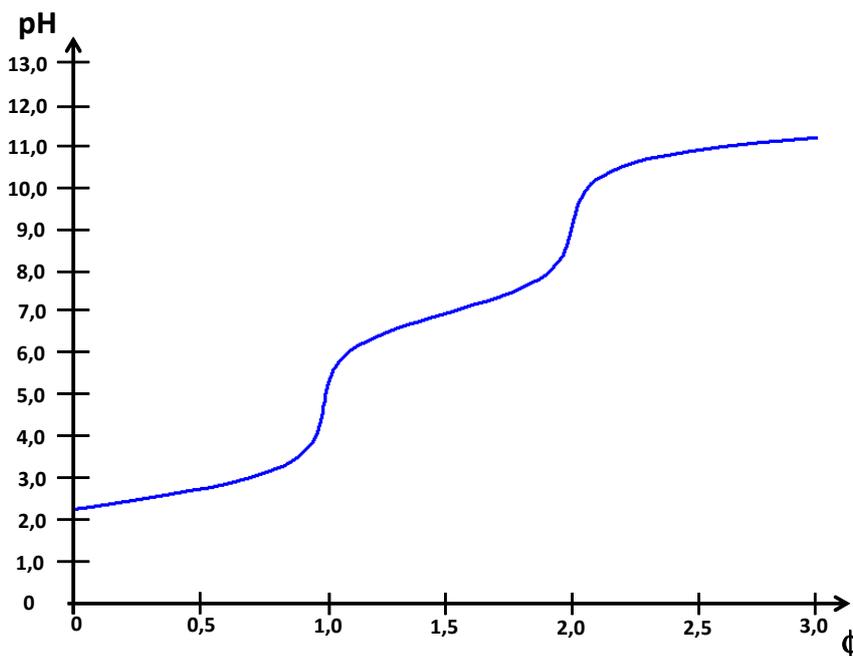
$$[\text{OH}^-] = 1,61 \times 10^{-2} \text{ M} = [\text{HAsO}_4^{2-}] \text{ y, además, } [\text{H}^+] = 6,21 \times 10^{-13} \text{ M.}$$

Conociendo $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ y $[\text{H}^+]$, es posible obtener $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$ a partir de $K_{a_1} \times K_{a_2}$:

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = 4,361 \times 10^{-10} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \underline{\quad\quad} \mathbf{1,42 \times 10^{-17}} \underline{\quad\quad} \text{ M}$$

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

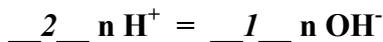


ϕ corresponde al grado de avance de la titulación y se define de la siguiente manera:

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

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

(e) En base a la toda la información que te suministraron, decides llevar a cabo la titulación ácido-base de la muestra utilizando fenolftaleína como indicador visual de punto final. Entonces, si utilizas fenolftaleína como indicador visual de punto final (pK_a fenolftaleína = 8,9 ; rango de viraje = 8,3-10,0), ¿cuál es la equivalencia entre el número de moles, n , de H^+ provenientes del ácido arsénico y los de OH^- provenientes del titulante en el punto final de la titulación? **2 marcas**



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



(g) Sabiendo entonces que la concentración aproximada de ácido arsénico en la muestra suministrada es 0,03 M, que cuentas con una bureta de 25,00 mL para realizar la titulación, una pipeta aforada de 10,00 mL para medir con precisión el volumen de la muestra y que vas a utilizar fenolftaleína como indicador visual de punto final, ¿cuál es la concentración aproximada que conviene que tenga la solución titulante de NaOH? Muestra tu razonamiento en el recuadro a continuación. **6 marcas**



Al viraje de la fenolftaleína se cumple que: $2 [H_3AsO_4] V_{H_3AsO_4} = [NaOH] V_{NaOH}$

Conociendo, además, que $[H_3AsO_4] \cong 0,03 \text{ M}$, que $V_{H_3AsO_4} = 10,00 \text{ mL}$ (por la pipeta aforada), quedan como incógnitas $[NaOH]$ (que es lo que se pide) y V_{NaOH} .

El valor de V_{NaOH} se puede estimar a partir del volumen total de la bureta con la que se cuenta.

Cuando se trabaja con una bureta de 25,00 mL resulta conveniente, para tener un bajo error relativo en el volumen de titulante, gastar por encima de 10,00 mL de dicha solución. En particular, para $V_{NaOH} = 18 \text{ mL}$ y reemplazando en $2 [H_3AsO_4] V_{H_3AsO_4} = [NaOH] V_{NaOH}$, se obtiene que la $[NaOH]$ que satisface la ecuación es aproximadamente 0,033 M.

$$[NaOH] \text{ aproximada} = \underline{\quad 0,033 \quad} \text{ M}$$

(h) Si ahora tomas 25,00 mL de la muestra suministrada y la colocas en un erlenmeyer junto con 3 gotas del indicador fenolftaleína, obtienes que el volumen de una solución valorada de NaOH de concentración 0,08 M ($f = 0,987$) que gastas hasta el viraje del indicador es de 17,1 mL. Determina los gramos de ácido arsénico en 100 mL de muestra. **7 marcas**

Al viraje de la fenolftaleína se cumple que: $2 n H^+ = n OH^-$

Es decir:

$$2 [H_3AsO_4] V_{H_3AsO_4} = [NaOH] f_{NaOH} V_{NaOH}$$

Donde la única incógnita es $[H_3AsO_4]$, la cual puede obtenerse despejando de la siguiente manera:

$$[H_3AsO_4] = \frac{[NaOH] f_{NaOH} V_{NaOH}}{2 V_{H_3AsO_4}} = \frac{0,08 \text{ M} \times 0,987 \times 17,1 \text{ mL}}{2 \times 25 \text{ mL}} = 0,027 \text{ M}$$

Luego, nos piden informar los gramos de H_3AsO_4 cada 100 mL de muestra, por lo tanto:

$$\frac{g H_3AsO_4}{100 \text{ mL}} = \frac{[H_3AsO_4] \times L \times 100 \times M_{r,H_3AsO_4}}{1000 \text{ mL}} = \frac{0,027 \text{ mol} \times L \times 100 \times 141,94 \text{ g}}{L \times 1000 \text{ mL} \times \text{mol}}$$

$$\text{Gramos de ácido arsénico en 100 mL de muestra} = \underline{\quad 0,383 \quad} \text{ g / 100 mL}$$



(i) Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas en los recuadros correspondientes. Son todas referidas a la titulación ácido base del ácido arsénico. **12 marcas totales (3 marcas por cada respuesta correcta, -1 marca por marcar como correcta alguna de las incorrectas)**

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

X

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

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

X

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

X

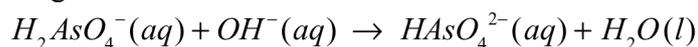
v- Alrededor de $\phi = 1,5$ el pH no cambia prácticamente con el agregado de NaOH dado que en esa zona la solución tiene una buena capacidad reguladora.

X

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

(j) Calcula el pH en $\phi = 1,3$ si se titulan 25,00 mL de solución de ácido arsénico 0,03 M con NaOH 0,05 M. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **8 marcas**

En $\phi = 1$ tendríamos la neutralización completa del primer H^+ del H_3AsO_4 . Es decir, una solución de NaH_2AsO_4 . Entonces, en $\phi = 1,3$, la titulación procedió en un 30% más con respecto a $\phi = 1$, ocurriendo en un 30% la siguiente reacción:



Es decir, se tiene el 70% de los moles de H_3AsO_4 total como $H_2AsO_4^-$ y el 30% restante como $HAsO_4^{2-}$. Esto es una solución reguladora basada en $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ y su pH estará alrededor de pK_{a2} del H_3AsO_4 , tal cual se puede ver en la curva de titulación.

Luego, como $[H_2AsO_4^-] = 0,7 \times [H_3AsO_4]_{total}$ y $[HAsO_4^{2-}] = 0,3 \times [H_3AsO_4]_{total}$, reemplazando en la ecuación de Henderson es posible obtener el pH:

$$pH = pK_{a_2} + \log \left(\frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \right) = 7,05 + \log \left(\frac{0,3 \times [H_3AsO_4]_{total}}{0,7 \times [H_3AsO_4]_{total}} \right)$$

pH = 6,68



Parte B

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

(k) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **10 marcas (2 marcas por cada respuesta correcta; -1 marca por respuesta incorrecta)**

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

V

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

V

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

F

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

F

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

V

(l) Determina a qué pH se cumple que la solubilidad del $PbCO_3$ es 10 veces del valor que tendría la solubilidad de dicha sal despreciando los procesos de hidrólisis del ion carbonato. **12 marcas**



Sin hidrólisis del ion CO_3^{2-} , y dada la estequiometría de la sal, la solubilidad estará dada por la raíz cuadrada de K_{ps} , dando como resultado que S_{PbCO_3} (sin hidrólisis) = $2,72 \times 10^{-7}$ M.

Luego, se requiere conocer el pH al cual la solubilidad del PbCO_3 vale $10 \times S_{\text{PbCO}_3}$ (sin hidrólisis), es decir, $10 \times 2,72 \times 10^{-7}$ M = $2,72 \times 10^{-6}$ M.

Dado que el Pb^{2+} no interviene en ninguna otra reacción y que hay 1 Pb^{2+} por cada PbCO_3 , entonces la concentración de Pb^{2+} en solución será justamente $2,72 \times 10^{-6}$ M. Sabiendo esto, al reemplazar en la expresión de K_{ps} , es posible obtener el valor de $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$K_{ps} = 7,4 \times 10^{-14} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = 2,72 \times 10^{-6} \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

Despejando, se obtiene que $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,72 \times 10^{-8}$ M.

Luego, dado que hay hidrólisis del CO_3^{2-} , se cumple que:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} = 2,72 \times 10^{-6} \text{ M} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Como se conoce que $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,72 \times 10^{-8}$ M, entonces conviene escribir a $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ y a $[\text{HCO}_3^-]$ en función de $[\text{CO}_3^{2-}]$, utilizando K_{a1} y K_{a2} del H_2CO_3 . Así aparecen los $[\text{H}^+]$ que es lo que queremos conocer:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} = 2,72 \times 10^{-6} \text{ M} = \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} = 2,72 \times 10^{-6} \text{ M} = \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{2,09 \times 10^{-17}} + \frac{[\text{H}^+]}{4,69 \times 10^{-11}} + 1 \right) \times 2,72 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Reordenando, se obtiene una expresión cuadrática en $[\text{H}^+]$, que al resolverla da como resultado que $[\text{H}^+] = 4,60 \times 10^{-9}$ M.

$$\text{pH} = \underline{\quad 8,34 \quad}$$

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

8 marcas



Se sabe que $[Pb^{2+}] = 3 \times [CO_3^{2-}]$, o bien que $[Pb^{2+}] / 3 = [CO_3^{2-}]$

Luego, a partir de la expresión de K_{ps} de $PbCO_3$, es posible conocer $[Pb^{2+}]$:

$$K_{ps PbCO_3} = 7,4 \times 10^{-14} = [Pb^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = \frac{[Pb^{2+}]^2}{3}$$

Despejando, se obtiene que $[Pb^{2+}] = 4,71 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Luego, como cuando justo comienza a precipitar PbS , la concentración de Pb^{2+} en solución será justamente $4,71 \times 10^{-7} \text{ M}$ y se puede obtener $[S^{2-}]_{\text{máxima}}$ a partir de la expresión de K_{ps} del PbS :

$$K_{ps PbS} = 3 \times 10^{-28} = [Pb^{2+}] \times [S^{2-}] = 4,71 \times 10^{-7} \times [S^{2-}]$$

Despejando, se obtiene que $[S^{2-}]_{\text{máxima}} = 6,37 \times 10^{-22} \text{ M}$.

$$[S^{2-}]_{\text{máxima}} = \underline{\hspace{2cm}} 6,37 \times 10^{-22} \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$