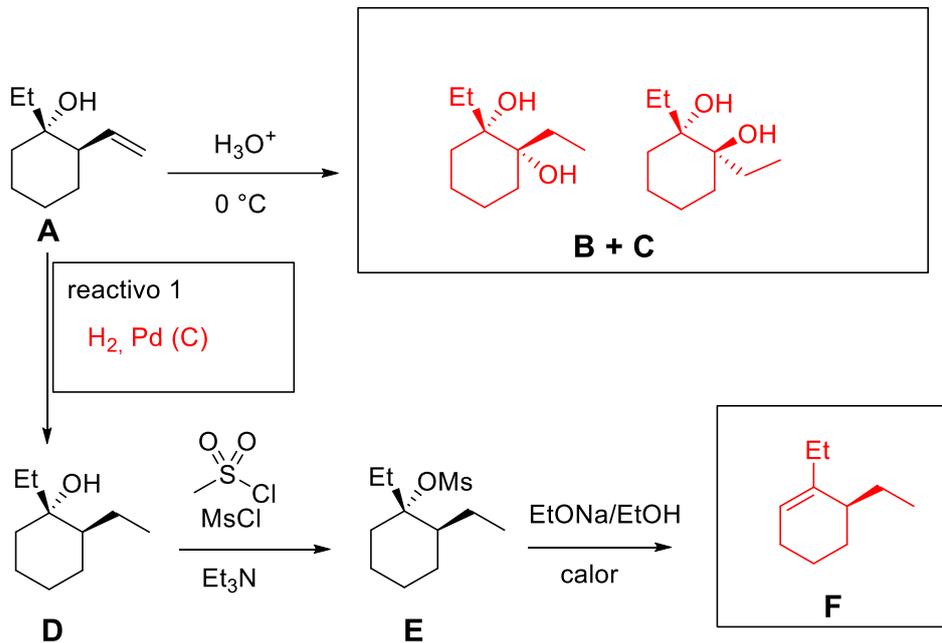
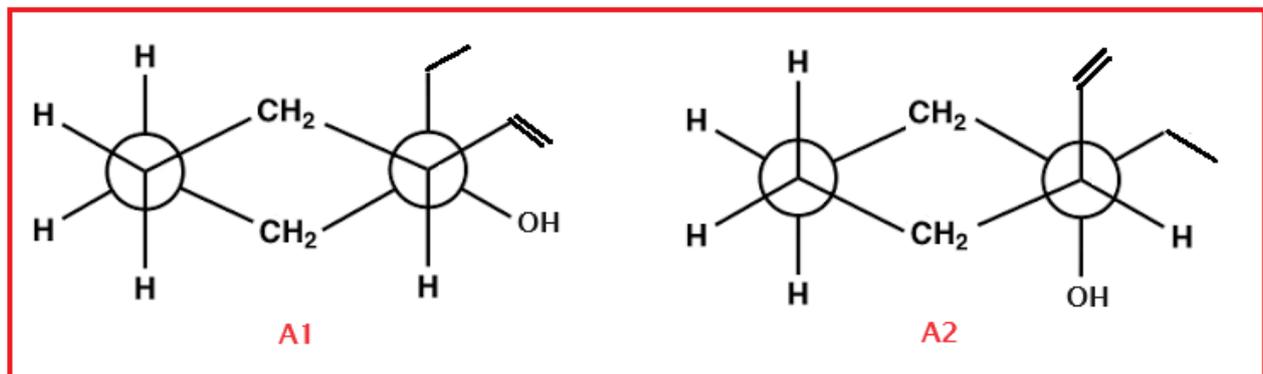




ii. Un compuesto A es sometido a la siguiente secuencia de reacciones:



(a) Completa las siguientes proyecciones de Newman de manera que muestren las dos conformaciones silla posibles para el compuesto A. Total: 20 marcas (10 marcas c/u)



(b) Indica cuál de ellas es la más estable 10 marcas

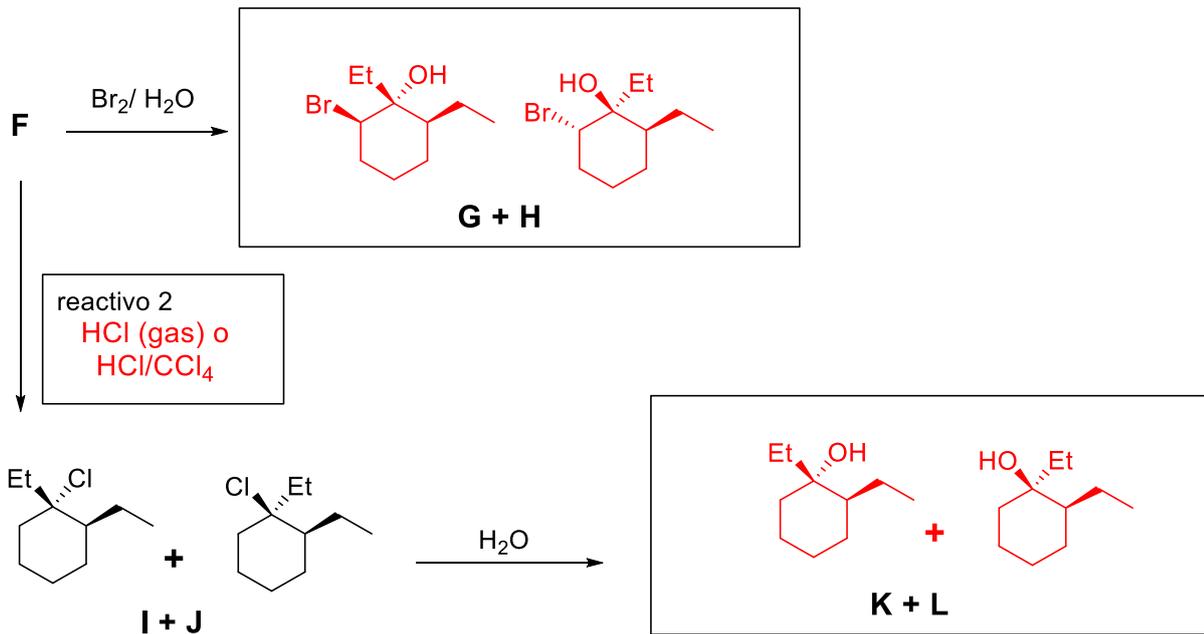
(c) Completa el esquema anterior proporcionando estructuras para los compuestos B, C y F y para el reactivo 1. Indica claramente la estereoquímica. Total: 30 marcas (B y C: 5 marcas c/u o 2 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta, reactivo 1: 10 marcas, F: 10 marcas o 4 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta)

(d) Los compuestos B y C poseen la misma fórmula molecular. Marca con una cruz la relación de isomería que hay entre ellos: 10 marcas



| | | |
|------|---------------------------|-------------------------------------|
| I. | Enantiómeros | <input type="checkbox"/> |
| II. | Diastereómeros | <input checked="" type="checkbox"/> |
| III. | No son isómeros | <input type="checkbox"/> |
| IV. | Isómeros constitucionales | <input type="checkbox"/> |

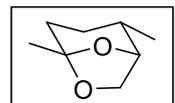
El compuesto **F** fue sometido a una serie de reacciones según se muestra en el siguiente esquema:



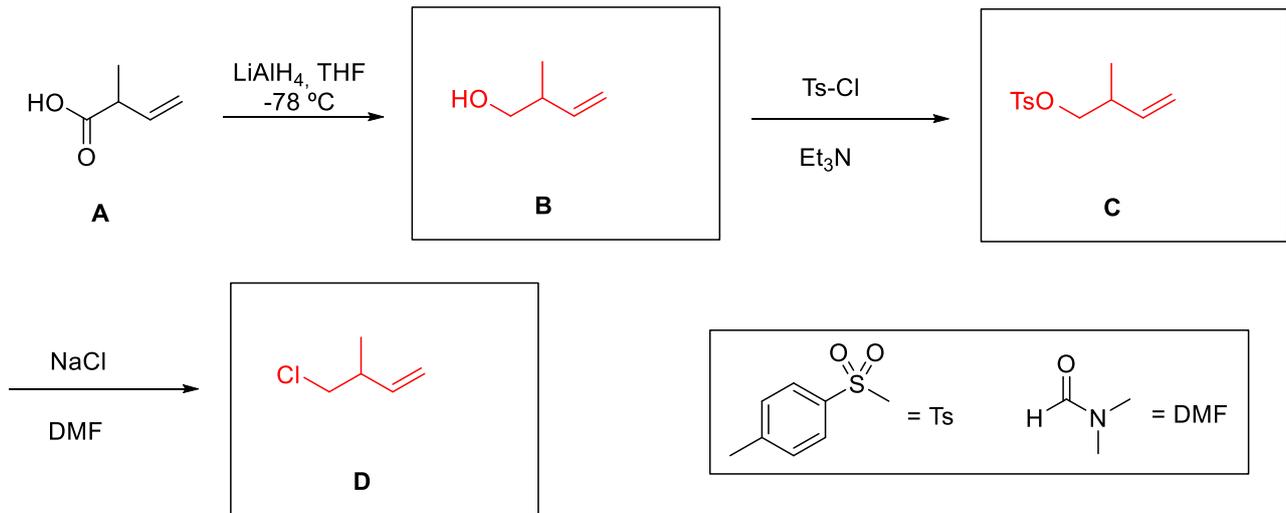
(e) Completa el esquema anterior proporcionando estructuras para los compuestos **G**, **H**, **K** y **L** y para el **reactivo 2**. Total: 30 marcas (G y H: 5 marcas c/u o 2 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta, reactivo 2: 10 marcas, K y L: 5 marcas c/u o 2 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta)

Problema 2. (30 Puntos) 105 marcas

La multistriatina es una feromona de escarabajos. Es un compuesto volátil que liberan las hembras de escarabajo vírgenes cuando encuentran una buena fuente de alimentación como por ejemplo el árbol de olmo. Existen varias especies diastereoméricas pero no todas ellas tienen actividad biológica.

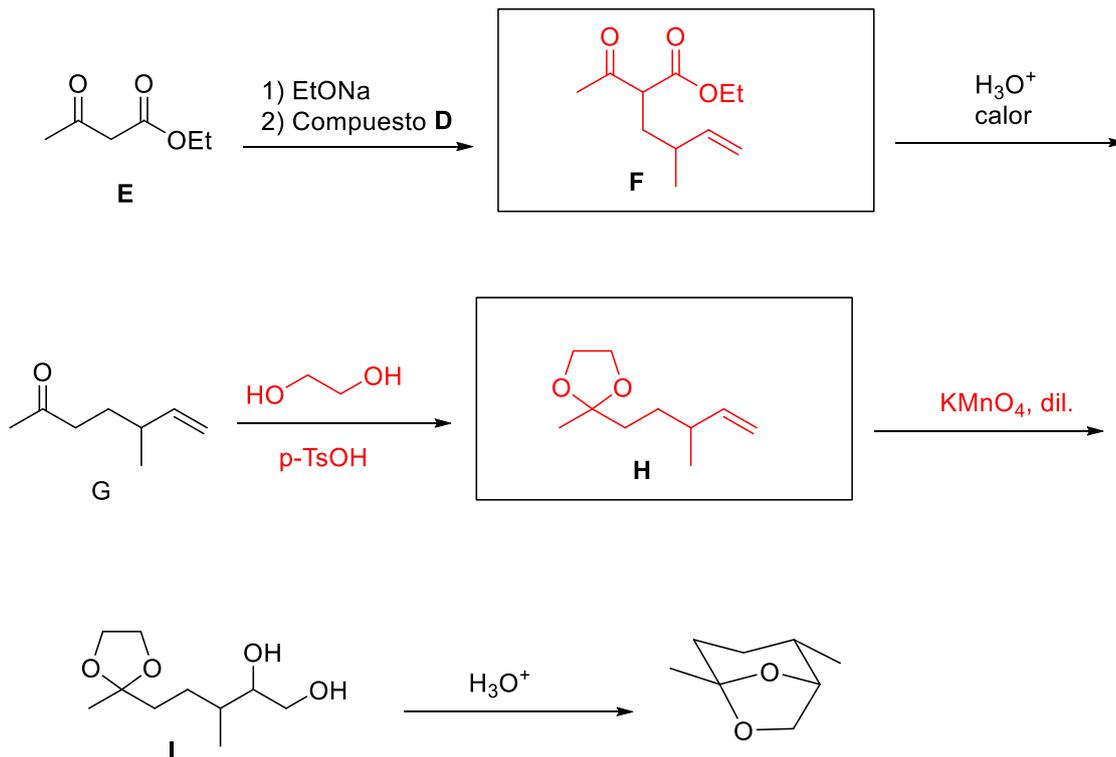


Se han desarrollado varias estrategias sintéticas, una de las cuales es una síntesis convergente que se detalla a continuación:

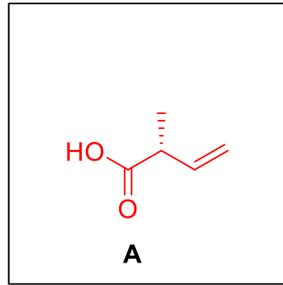


- a) Propone estructuras para los compuestos **B**, **C** y **D**. Total: 30 marcas (10 marcas cada uno para **B**, **C** y **D**)

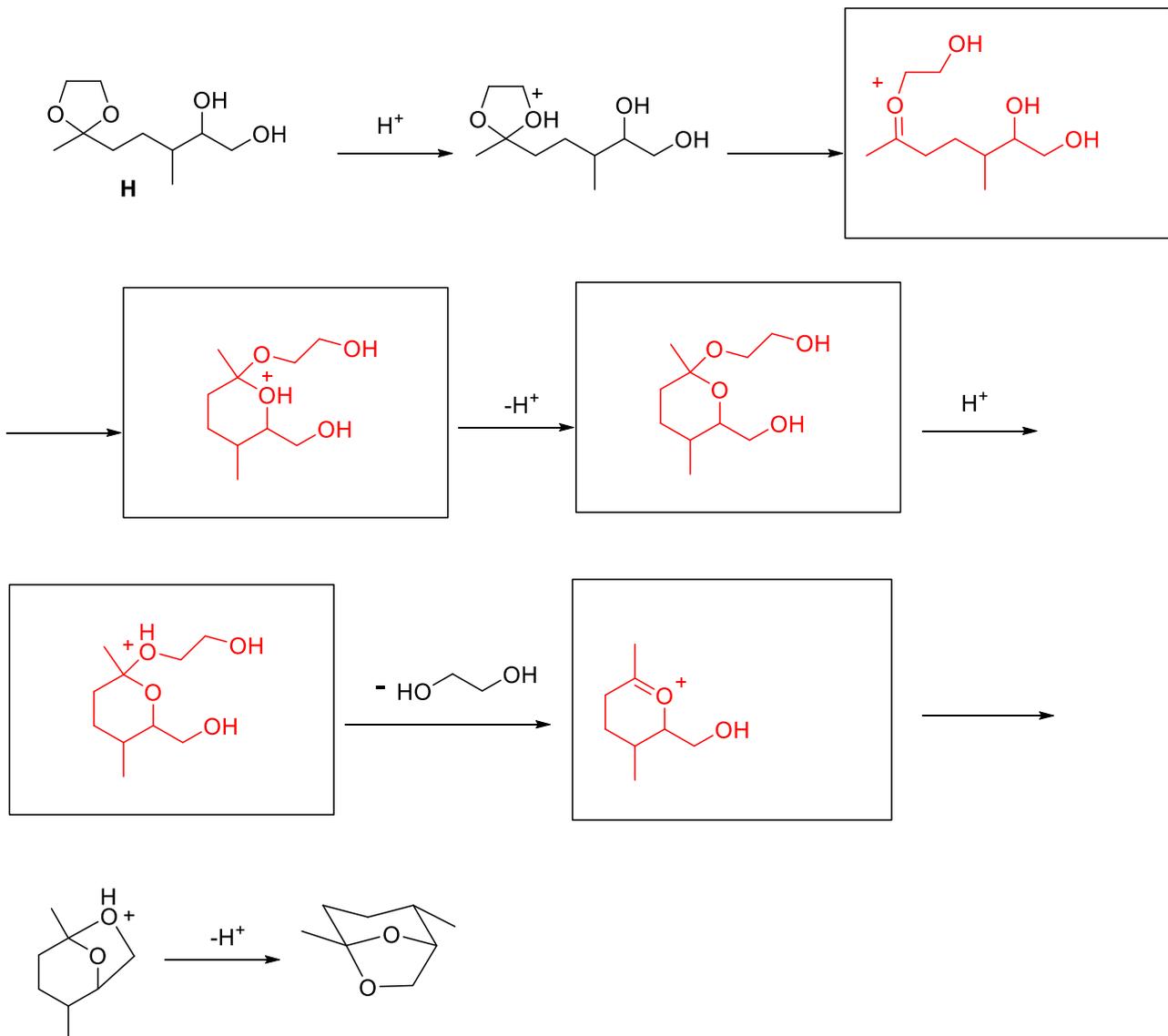
El compuesto **D** es utilizado en la segunda parte de esta ruta sintética:



- a) Propone estructuras para los compuestos **E**, **F** y **H** y para los reactivos **1** y **2**. Total: 40 marcas (10 marcas cada uno para **F** y **H** y 10 marcas cada uno para los reactivos **1** y **2**)
- b) Teniendo en cuenta la estructura de la multistriatina, formula el compuesto **A** con la estereoquímica correcta. 10 marcas



En el último paso de la síntesis, la ciclación ocurre al mismo tiempo que se produce la desprotección del grupo acetal. El mecanismo de esta transformación se detalla a continuación:



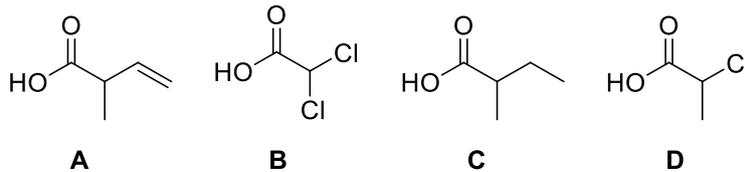
- c) Completa el esquema proporcionando estructuras para cada intermediario y marcando con flechas curvas el movimiento de electrones para pasar de un intermediario a otro. **Total: 25 marcas (5 marcas cada intermediario I-1 a I-5)**



Problema 3. (15 Puntos) 120 marcas

El concepto de acidez y basicidad y la relación de las propiedades ácido-base con la estructura de los compuestos involucrados es de vital importancia en Química Orgánica ya que contribuye a explicar gran parte de su reactividad química.

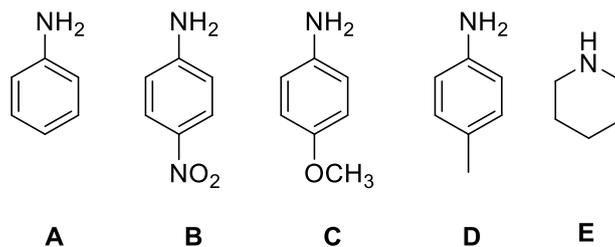
Dados los siguientes ácidos carboxílicos:



- a) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_a : **Total 40 marcas (10 marcas por cada asignación correcta)**

| pK_a | Compuesto |
|--------|-----------|
| 1,35 | B |
| 2,87 | D |
| 4,25 | C |
| 4,76 | A |

Dadas las siguientes aminas:

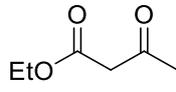


- b) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_b : **Total 40 marcas (10 marcas por cada asignación correcta)**

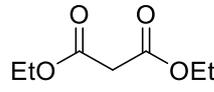
| pK_b | Compuesto |
|--------|-----------|
| 3,33 | E |
| 8,70 | D |
| 9,21 | C |
| 9,40 | A |
| 13,0 | B |



Dados los siguientes compuestos carbonílicos:



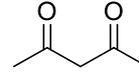
A



B



C



D

- c) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_a : **Total 40 marcas (10 marcas por cada asignación correcta)**

| pK_a | Compuesto |
|--------|-----------|
| 8,5 | D |
| 10,7 | A |
| 13,3 | B |
| 19,3 | C |

Problema 4. (34 Puntos)

85 marcas totales

Parte A

El ácido malónico es un ácido orgánico diprótico común en frutas y vegetales. La raíz de su nombre, de hecho, proviene de la palabra griega *μᾶλον* (“malon”), que significa “manzana”. Además, es un reactivo utilizado frecuentemente en síntesis orgánica, principalmente como bloque de construcción para reacciones de condensación y para la preparación de polímeros. A lo largo del problema puedes escribirlo abreviado como H_2Mal . Ten en cuenta que sus valores de pK_a a $25^\circ C$ son 2,83 y 5,69. Por último, recuerda que $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ($25^\circ C$).

- (a) Calcula la concentración molar de todas las especies presentes en una solución de ácido malónico de concentración analítica 0,025 M. **9 marcas totales**

Las especies de interés son: OH^- , H^+ , H_2Mal , $HMal^-$, Mal^{2-} .

Como la concentración analítica del ácido es 0,025 M, el balance de masa quedará de la siguiente manera:

$$[H_2Mal] + [HMal^-] + [Mal^{2-}] = 0,025 \text{ M (0,5 marcas)}$$

Balance de carga:

$$[OH^-] + [HMal^-] + 2[Mal^{2-}] = [H^+] \text{ (0,5 marcas)}$$

Como podemos suponer que la solución será ácida, entonces podremos despreciar tanto $[OH^-]$ como $[Mal^{2-}]$. Por lo tanto, las expresiones anteriores pueden reducirse a:



$$[\text{H}_2\text{Mal}] + [\text{HMal}^-] = 0,025 \text{ M} \quad (0,5 \text{ marcas})$$

$$[\text{HMal}^-] = [\text{H}^+] \quad (0,5 \text{ marcas})$$

Entonces,

$$[\text{H}_2\text{Mal}] + [\text{H}^+] = 0,025 \text{ M} \quad (1 \text{ marca})$$

$$[\text{H}_2\text{Mal}] = 0,025 \text{ M} - [\text{H}^+] \quad (1 \text{ marca})$$

Por otro lado, tenemos los equilibrios de disociación del ácido malónico y las respectivas expresiones de K_a :



Reemplazando las expresiones de $[\text{HMal}^-]$ y $[\text{H}_2\text{Mal}]$ en K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HMal}^-]}{[\text{H}_2\text{Mal}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,025\text{M} - [\text{H}^+]} = 1,48 \times 10^{-3} \quad (1 \text{ marca})$$

Queda una cuadrática en $[\text{H}^+]$, despejando se obtiene:

$$[\text{H}^+] = 5,39 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{HMal}^-] \quad (1 \text{ marca})$$

$$[\text{H}_2\text{Mal}] = 0,025 \text{ M} - [\text{H}^+] = 0,025 \text{ M} - 5,39 \times 10^{-3} \text{ M} = 0,01961 \text{ M} \quad (1 \text{ marca})$$

$$[\text{Mal}^{2-}] \text{ puede despejarse de } K_{a2}: [\text{Mal}^{2-}] = K_{a2} = 2,04 \times 10^{-6} \text{ M} \quad (1 \text{ marca})$$

Y para $[\text{OH}^-]$ utilizamos K_w :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,00 \times 10^{-14} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 1,86 \times 10^{-12} \text{ M} \quad (1 \text{ marca})$$

Tanto $[\text{OH}^-]$ como $[\text{Mal}^{2-}]$ resultan efectivamente despreciables.

$$[\text{H}_2\text{Mal}] = \underline{\quad 1,96 \times 10^{-2} \quad} \text{ M} \quad [\text{HMal}^-] = \underline{\quad 5,39 \times 10^{-3} \quad} \text{ M}$$

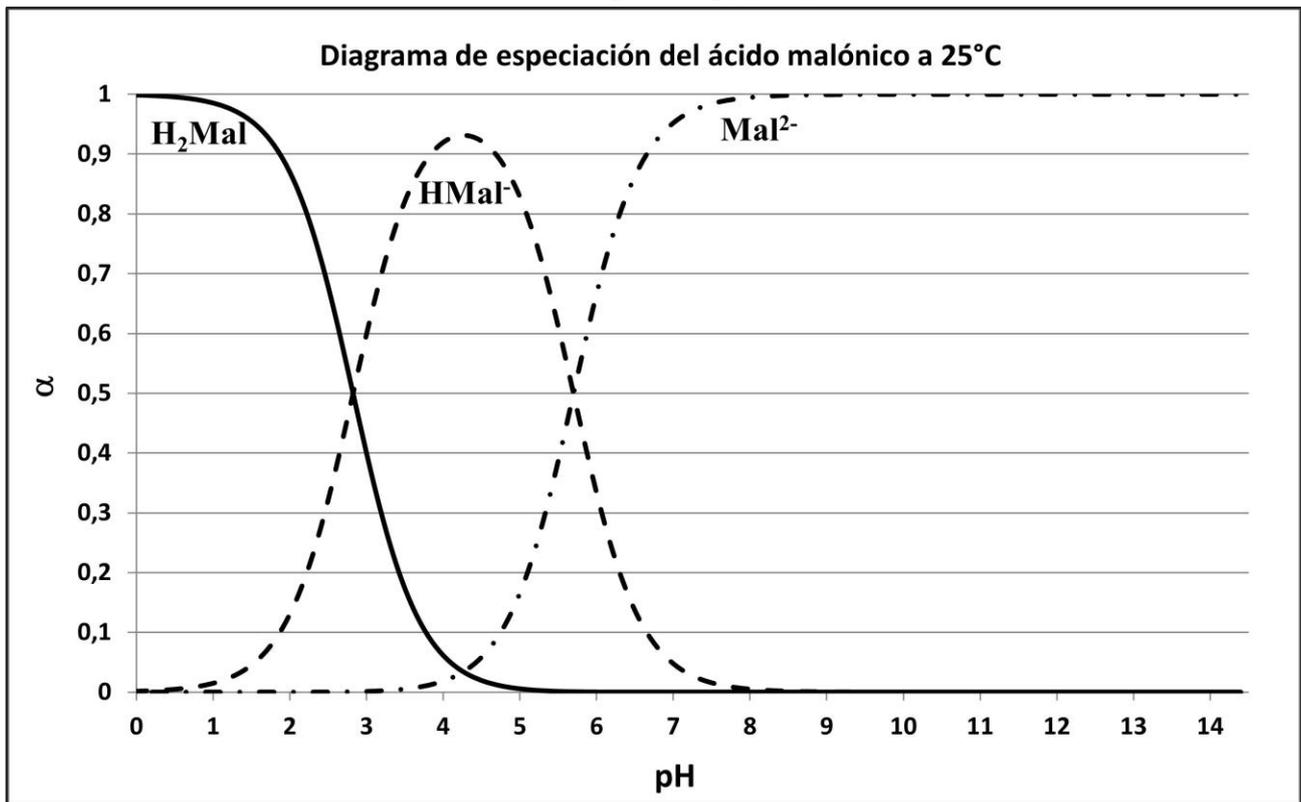
$$[\text{Mal}^{2-}] = \underline{\quad 2,04 \times 10^{-6} \quad} \text{ M} \quad [\text{H}^+] = \underline{\quad 5,39 \times 10^{-3} \quad} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \underline{\quad 1,86 \times 10^{-12} \quad} \text{ M}$$



A continuación, se presenta el diagrama de especiación (α vs pH) del ácido malónico a 25°C. Para cada especie, su α se define como $\frac{[especie]}{[H_2Mal]_{analitica}}$. Por ejemplo, para la especie $[H_2Mal]$:

$$\alpha_{H_2Mal} = \frac{[H_2Mal]}{[H_2Mal]_{analitica}}$$



(b) Teniendo en cuenta la información brindada en el diagrama de especiación del ácido malónico, indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **5 marcas totales, 1 por cada respuesta correcta.**

| | |
|--|----------|
| I- El α_{max} de la especie $HMal^-$ es menor que 1 ya que la diferencia entre pK_{a1} y pK_{a2} es menor que 4. | V |
| II- La especie $HMal^-$ alcanza su máxima concentración si el pH se fija en 4,26. | V |
| III- En una solución donde $[H_2Mal]_{analitica} = 1 \times 10^{-5}$ M, la segunda disociación ácida del ácido malónico no ocurre de manera apreciable. | F |
| IV- Si se tiene una solución de ácido malónico de $pH = 2,8$, la concentración de H_2Mal es prácticamente igual a la de $HMal^-$. | V |



V- Si el pH de la solución se fija en un valor de 9, α_{H_2Mal} y α_{HMal^-} valen exactamente cero.

F

(c) A pH = 4,30 se observa que $\alpha_{HMal^-} = 0,9317$. Calcula, a ese pH, $\alpha_{Mal^{2-}}$ y α_{H_2Mal} . Expresa tus resultados con 4 cifras decimales. **8 marcas totales.**

Nuevamente hay que tener en cuenta los siguientes equilibrios:



Como $\alpha_{HMal^-} = 0,9317$,

entonces $\frac{[HMal^-]}{[H_2Mal]_{analitica}} = 0,9317$ y $[HMal^-] = 0,9317 \times [H_2Mal]_{analitica}$

(1 marca)

Reemplazando $[HMal^-]$ en K_{a_1} :

$$K_{a_1} = \frac{[H^+] \times 0,9317 \times [H_2Mal]_{analitica}}{[H_2Mal]}$$

Reordenando:

$$\alpha_{H_2Mal} = \frac{[H_2Mal]}{[H_2Mal]_{analitica}} = \frac{[H^+] \times 0,9317}{K_{a_1}}$$

(1 marca)

Además, como pH = 4,30, entonces $[H^+] = 5,01 \times 10^{-5}$ (1 marca)

$$\alpha_{H_2Mal} = \frac{[H_2Mal]}{[H_2Mal]_{analitica}} = \frac{5,01 \times 10^{-5} \times 0,9317}{1,48 \times 10^{-3}} = 0,0315$$

(1 marca por la expresión, 1 por el resultado correcto.)

Haciendo lo mismo para la expresión de K_{a_2} :

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][Mal^{2-}]}{0,9317 \times [H_2Mal]_{analitica}} = 2,04 \times 10^{-6} \quad (1 \text{ marca})$$

$$\alpha_{Mal^{2-}} = \frac{[Mal^{2-}]}{[H_2Mal]_{analitica}} = \frac{K_{a_2} \times 0,9317}{[H^+]} = \frac{2,04 \times 10^{-6} \times 0,9317}{5,01 \times 10^{-5}} = 0,0379$$

(1 marca por la expresión, 1 por el resultado correcto.)

$$\alpha_{Mal^{2-}} = \underline{\quad 0,0379 \quad}$$

$$\alpha_{H_2Mal} = \underline{\quad 0,0315 \quad}$$



(d) Marca con una "X" la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes: **9 marcas totales, 3 por cada respuesta correcta, cada respuesta incorrecta resta 3 marcas (el puntaje mínimo de este ítem es 0 puntos)**

| | |
|--|---|
| I- Es posible preparar un buffer basado en ácido malónico que regule el pH alrededor de 5,5. | X |
| II- Si una solución de ácido malónico se lleva a pH = 4,3 mediante el agregado de NaOH (s), la solución resultante será un excelente <i>buffer</i> . | |
| III- Si se agregan 0,01 moles de NaOH a 1 L de solución que contiene 0,01 moles de Na ₂ Mal el pH resultante será prácticamente 12. | X |
| IV- Si se titula una solución de ácido malónico que se encuentra inicialmente a pH = 4,26 con solución de NaOH, se observará un único salto de pH en la curva de titulación correspondiente. | X |
| V- Para conocer la concentración incógnita de una solución de NaHMal es indistinto, desde el punto de vista cuantitativo, emplear HCl o NaOH como titulantes. | |

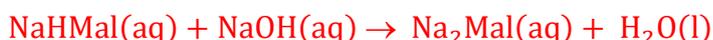
Deseas preparar una solución reguladora basada en ácido malónico, que regule el pH alrededor de 5,00.

(e) ¿Cuál es el par ácido base involucrado en la regulación del buffer? **2 marcas**

El buffer estará basado en [HMal⁻] y [Mal²⁻]

(f) Calcula el volumen de solución de NaOH 1 M que debes agregar a 200 mL de solución de ácido malónico de concentración analítica 0,025 M para obtener una solución reguladora de pH 5,00. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **12 marcas totales.**

Al agregar NaOH a la solución de ácido malónico se producen las siguientes reacciones:





Planteando la ecuación de Henderson-Hasselbalch para soluciones reguladoras:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{Mal}^{2-}]}{[\text{HMal}^-]}\right) = 5,00 = 5,69 + \log\left(\frac{[\text{Mal}^{2-}]}{[\text{HMal}^-]}\right) \quad (1 \text{ marca por planteo})$$

Entonces, en la solución final tiene que cumplirse que:

$$\log\left(\frac{[\text{Mal}^{2-}]}{[\text{HMal}^-]}\right) = \log\left(\frac{\text{mol Mal}^{2-}}{\text{mol HMal}^-}\right) = -0,69 \quad (1 \text{ marca})$$

$$\frac{\text{mol Mal}^{2-}}{\text{mol HMal}^-} = 0,204 \text{ es decir, } n_{\text{Mal}^{2-}} = 0,204 \times n_{\text{HMal}^-} \quad (1 \text{ marca por resultado})$$

$$\text{Además, } n_{\text{H}_2\text{Mal}} + n_{\text{HMal}^-} + n_{\text{Mal}^{2-}} = 0,025\text{M} \times 200 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Una vez preparada la solución de $\text{pH} = 5,00$, $[\text{H}_2\text{Mal}]$ será despreciable quedando:

$$n_{\text{HMal}^-} + n_{\text{Mal}^{2-}} = 0,025\text{M} \times 200 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(3 marcas, 1 por planteo, 1 por desprecio y 1 por el resultado correcto)

Reemplazando:

$$n_{\text{HMal}^-} + 0,204 \times n_{\text{HMal}^-} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ marca})$$

$$n_{\text{HMal}^-} = 4,15 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ marca})$$

$$n_{\text{Mal}^{2-}} = 8,47 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (1 \text{ marca})$$

Para obtener la solución reguladora, entonces, necesito neutralizar todo el H_2Mal ($5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) y parte del HMal^- ($8,47 \times 10^{-4} \text{ mol}$). Entonces, los moles de NaOH que necesito son:

$$n_{\text{NaOH}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} + 8,47 \times 10^{-4} \text{ mol} = 5,85 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ marca})$$

Como se cuenta con una solución 1 M, el volumen que debo agregar es:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{1 \text{ M}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} = \frac{5,85 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ M}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} = 5,85 \text{ mL}$$

(2 marcas, 1 por planteo y 1 por el resultado correcto)

$$V_{\text{NaOH}} = \underline{\quad 5,85 \quad} \text{ mL}$$



- (g) Si ahora cuentas con 0,5 L de una solución donde inicialmente $[\text{HMal}^-] = [\text{Mal}^{2-}] = 0,05 \text{ M}$, determina el número de moles de HCl que deberás agregar para que el pH disminuya en 0,05 unidades. Puedes suponer que el volumen no cambia por el agregado de HCl.

9 marcas totales

Como $[\text{Mal}^{2-}] = [\text{HMal}^-]$, entonces estamos a $\text{pH} = \text{pK}_a \text{HMal}^- = 5,69$ (1 marca)

Cuando le agregue el HCl necesario, entonces el pH final será de 5,64. Utilizo la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular la relación entre $[\text{Mal}^{2-}]$ y $[\text{HMal}^-]$ en la solución final:

$$5,64 = 5,69 + \log\left(\frac{[\text{Mal}^{2-}]}{[\text{HMal}^-]}\right)$$

$$\frac{[\text{Mal}^{2-}]}{[\text{HMal}^-]} = 0,8913 \quad [\text{Mal}^{2-}] = 0,8913 \times [\text{HMal}^-]$$

(2 marcas, 1 por planteo y 1 por resultado).

Por otro lado, planteando el balance de masa:

$$[\text{Mal}^{2-}] + [\text{HMal}^-] = 2 \times 0,05\text{M} = 0,10\text{M} \quad (1 \text{ marca})$$

Reemplazando:

$$0,8913 \times [\text{HMal}^-] + [\text{HMal}^-] = 0,10\text{M} \quad (0,5 \text{ marca})$$

$$[\text{HMal}^-] = \frac{0,10\text{M}}{(0,8913+1)} = 5,29 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (0,5 \text{ marca})$$

Entonces,

$$[\text{Mal}^{2-}] = 0,8913 \times [\text{HMal}^-] = 4,71 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (1 \text{ marca})$$

Luego, $[\text{HMal}^-]_{\text{final}} = [\text{HMal}^-]_{\text{inicial}} + [\text{HCl}]_{\text{agregado}}$ y $[\text{Mal}^{2-}]_{\text{final}} = [\text{Mal}^{2-}]_{\text{inicial}} - [\text{HCl}]_{\text{agregado}}$.

Por ejemplo, para HMal^- : $5,29 \times 10^{-2} \text{ M} = 5 \times 10^{-2} \text{ M} + [\text{HCl}]_{\text{agregado}}$ (1 marca)

$\Rightarrow [\text{HCl}]_{\text{agregado}} = 2,9 \times 10^{-3} \text{ M}$. (1 marca)

$$n_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ L} \times ([\text{HCl}]_{\text{agregado}}) = 0,5 \text{ L} \times (2,9 \times 10^{-3} \text{ M}) = 1,45 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ marca})$$

$$n_{\text{HCl}} = \underline{\quad 1,45 \times 10^{-3} \quad} \text{ mol}$$

Finalmente, deseas conocer la concentración de ácido malónico (H_2Mal) presente en una muestra incógnita. Sabes que es el único compuesto ácido presente en la muestra, y por lo tanto decides hacer una titulación ácido-base.



- (h) Escribe la reacción global que tiene lugar durante la titulación de la solución de ácido malónico con NaOH, si se utiliza púrpura de cresol como indicador (intervalo de viraje: pH = 7,6 – 9,2). **2 marcas**

Cuando vire este indicador, se habrán titulado los dos protones del ácido malónico, entonces:



- (i) Si para titular 50,0 mL de solución gastas 23,2 mL de solución de NaOH 0,05 M ($f = 0,9726$) hasta observar el viraje del púrpura de cresol, calcula la concentración molar del ácido en la muestra. **4 marcas totales**

Teniendo en cuenta el diagrama de especiación del H_2Mal , podemos saber que el púrpura de cresol virará cuando se hayan titulado los dos protones ácidos. (1 marca)

Calculamos los moles de NaOH gastados:

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \times [\text{NaOH}] \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times f = 23,2 \text{ mL} \times 0,05 \text{ M} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 0,9726 \\ = 1,13 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(1 marca)

Estos moles corresponden entonces al doble de los moles de ácido titulado, por lo tanto:

$$n_{\text{H}_2\text{Mal}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{2} = 5,65 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (1 \text{ marca})$$

La concentración de la muestra incógnita es, entonces:

$$[\text{H}_2\text{Mal}]_{\text{muestra}} = 5,65 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{1}{50,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} = 1,13 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(1 marca)

$$[\text{H}_2\text{Mal}]_{\text{incógnita}} = \underline{\quad 1,13 \times 10^{-2} \quad} \text{ M}$$

- (j) ¿Qué especie(s) provenientes del ácido malónico predomina(n) en solución en el punto final de la titulación anterior? **1 marca**

Observando el diagrama de especiación, puede afirmarse que a ese pH la única especie que predomina es Mal^{2-} .



Parte B

La plata forma sales muy poco solubles con la mayoría de los haluros. Además, tiene la propiedad de poder formar compuestos de coordinación (complejos) con distintos ligandos. En particular, el tratamiento de minerales con cianuro es una forma de extraer este metal precioso de los yacimientos mineros, debido a la favorable formación del anión complejo dicianoargentato (I) ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $K_f = 1 \times 10^{22}$). Este proceso se realiza en medio fuertemente básico para evitar la formación de cianuro de hidrógeno, HCN ($\text{p}K_a = 9,2$), que es un gas altamente tóxico. En toda esta parte del examen podrás suponer que se trabaja a un pH lo suficientemente básico y que, de esta manera, la hidrólisis del anión cianuro será despreciable.

(k) Teniendo en cuenta que el valor de $\text{p}K_{\text{ps}}$ para el AgI es 16,08, calcula la solubilidad molar de dicha sal en agua pura. **3 marcas**

El equilibrio a estudiar es:



y $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$.

Por lo tanto, la solubilidad de la sal, S:

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] \quad (1 \text{ marca parcial})$$

Entonces:

$$K_{\text{ps}} = S^2 \quad \text{y} \quad S = \sqrt{K_{\text{ps}}} \quad (1 \text{ marca parcial})$$

$$\text{p}K_{\text{ps}} = -\log(K_{\text{ps}})$$

$$K_{\text{ps}} = 10^{-\text{p}K_{\text{ps}}}$$

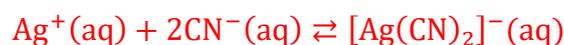
$$K_{\text{ps}} = 10^{-16,08} = 8,32 \times 10^{-17}$$

Entonces, $S = \sqrt{8,32 \times 10^{-17}} = 9,12 \times 10^{-9} \text{ M}$ (1 marca parcial por resultado correcto)

$$S_{\text{AgI}} = \underline{\quad 9,12 \times 10^{-9} \quad} \text{ M}$$

(l) Si luego intentas disolver AgI(s) en una solución de KCN, observas que la concentración molar de I^- en la solución saturada aumenta 5000 veces con respecto a la observada en agua pura. Calcula la concentración molar de Ag^+ en el equilibrio en estas condiciones. **6 marcas**

En presencia de cianuro, al equilibrio anterior se le agrega el de formación del complejo:



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$$



Como resultado de esto, $[I^-]$ es 5000 veces que la calculada en el ítem anterior, entonces:

$$[I^-] = 5000 \times 9,12 \times 10^{-9} M = 4,56 \times 10^{-5} M \quad (2 \text{ puntos parciales})$$

Reemplazando en la expresión de K_{ps} :

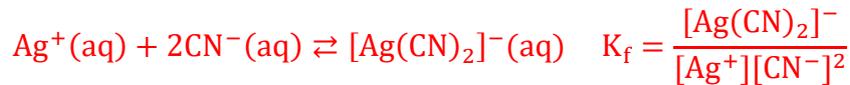
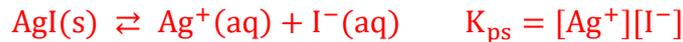
$$K_{ps} = [Ag^+][I^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{8,32 \times 10^{-17}}{4,56 \times 10^{-5} M} = 1,82 \times 10^{-12} M$$

(2 puntos parciales por la expresión, 2 puntos parciales adicionales por el resultado correcto)

$$[Ag^+] = \underline{\quad 1,82 \times 10^{-12} \quad} M$$

(m) Si ahora tienes una solución saturada de $AgI(s)$ en KCN donde $[Ag^+] = 4,00 \times 10^{-12} M$, calcula la concentración molar de CN^- libre en el equilibrio. **9 marcas**



Ahora, la solubilidad del AgI se expresa de la siguiente manera:

$$S = [I^-] = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-] \quad (1 \text{ punto parcial})$$

Como vale K_{ps} , es posible conocer la concentración de yoduro, sabiendo que $[Ag^+] = 4 \times 10^{-12} M$:

$$[I^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{8,32 \times 10^{-17}}{4 \times 10^{-12}} = 2,08 \times 10^{-5} M \quad (2 \text{ puntos parciales})$$

Luego:

$$[I^-] = 2,08 \times 10^{-5} M = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-] = [Ag(CN)_2^-] = K_f \times [Ag^+][CN^-]^2$$

(porque la concentración de Ag^+ es despreciable!) (2 puntos parciales)

Todos los datos necesarios son conocidos, menos $[CN^-]$. Reordenando se puede despejar su concentración molar.

$$[CN^-] = \sqrt{\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+] K_f}} = \sqrt{\frac{2,08 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-12} \times 1 \times 10^{22}}} = 2,28 \times 10^{-8} M$$

(2 puntos parciales por la expresión; 2 puntos parciales adicionales por el resultado correcto)

$$[CN^-] = \underline{\quad 2,28 \times 10^{-8} \quad} M$$



(n) Marca con una "X" la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes: **6 marcas totales, 3 por cada respuesta correcta, cada respuesta incorrecta resta 3 marcas (el puntaje mínimo de este ítem es de 0 puntos)**

| | |
|---|---|
| I- La solubilidad del AgI en presencia de KCN es mayor un <i>buffer</i> de pH = 9 que en un <i>buffer</i> de pH = 11. | |
| II- Sin importar la concentración de $[\text{CN}^-]$ ni el pH de la solución, la solubilidad del AgI siempre será menor que la de AgCl ($K_{ps} \text{AgCl} = 1,77 \times 10^{-10}$). | X |
| III- En una solución saturada de AgI en KCN, la concentración molar de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ en el equilibrio será prácticamente igual a la de I ⁻ . | X |
| IV- Si se agrega KCN (s) a una solución saturada de AgI a un pH lo suficientemente básico, la concentración molar de CN^- libre corresponderá exactamente al KCN agregado. | |