



Instrucciones

- Utilizá tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que necesites. Considerá **una cifra decimal** para las masas atómicas y moleculares.
- No olvides indicar los **estados de agregación** de los compuestos en todas tus ecuaciones químicas.
- En los ejercicios que así lo requieran, utilizá los **recuadros** proporcionados para mostrar tus cálculos y/o razonamientos. **No escribas en lápiz y no escribas fuera de los recuadros**. Tenés hojas borrador a tu disposición.
- Utilizá los valores de las constantes universales, equivalencias, y ecuaciones proporcionadas a continuación:

Constantes, Equivalencias y Ecuaciones que pueden resultarte de utilidad

Constantes y Equivalencias	Ecuaciones
$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\delta = m \times V^{-1}$ (definición de densidad)
$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$p \times V = n \times R \times T$ (gases ideales)
$0 \text{ }^\circ\text{C} \equiv 273,15 \text{ K}$	$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$ (Ley de Dalton)
$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ Torr} \equiv 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 1,013 \text{ bar}$	$p_i = p_T \times X_i$ (presión parcial del gas i)
$1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$X_i = n_i \times (n_{\text{totales}})^{-1}$ (fracción molar de i)
$1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$	$Q = n \times C_p \times \Delta T$ (calor de cambios de temperatura)
$1 \text{ hora} \equiv 3600 \text{ s}; 1 \text{ día} \equiv 24 \text{ horas}; 1 \text{ año} \equiv 365 \text{ días}$	$Q = n \times \Delta H_{\text{molar}}$ (calor de cambios de fase o reacción)
$1 \text{ m}^3 \equiv 1000 \text{ L}; 1 \text{ cm}^3 \equiv 1 \text{ mL}$	$\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ productos}] -$ $\text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ reactivos}]$
$1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g}; 1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$	$\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ reactivos}] -$ $\text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ productos}]$
	$q = i \times t$ (carga eléctrica)
	$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
	$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Introducción: La problemática del agua a nivel mundial y en nuestro país

Aproximadamente 2200 millones de personas en el mundo carecen de acceso a agua potable segura. La contaminación del agua es un factor clave en esta crisis: según la Organización de las Naciones Unidas, más del 80 % de las aguas residuales se vierten en el medio ambiente sin un tratamiento previo adecuado. Algunos de los contaminantes del agua más comunes en la actualidad son los microplásticos, pesticidas, productos farmacéuticos, y metales tóxicos.

El primer paso para lograr la protección de las fuentes de agua naturales es el tratamiento adecuado de los efluentes industriales (aguas descargadas por las industrias) y de las aguas residuales (aguas de uso



doméstico). Sin embargo, a menudo estos tratamientos no son suficientes o directamente no se llevan a cabo. En Argentina existen numerosos organismos, la mayoría perteneciente al Estado, encargados del saneamiento y la potabilización del agua para consumo.

Si bien nuestro país cuenta con numerosas fuentes de agua dulce, existen muchos problemas de contaminación. Por ejemplo, en La Pampa, Chaco y algunos sectores del conurbano bonaerense, se encuentran aguas contaminadas con arsénico (uno de los pocos casos en que la contaminación es de origen natural). Muchos ríos están contaminados con metales pesados y plaguicidas en todo el territorio nacional, debido a la falta de control y a las prácticas inadecuadas de las industrias y otros agentes.

A lo largo de este examen analizaremos algunas de estas cuestiones mediante **3 ejercicios**, cada uno dedicado a una temática distinta. El examen es extenso y tiene muchas preguntas; **¡no desesperes!** El objetivo es que respondas la mayor cantidad de preguntas que puedas. Los distintos ítems **no están relacionados entre sí**. Si una pregunta no te sale, no te detengas demasiado tiempo en ella; **continúa con la siguiente**, y podés volver a intentarlo más tarde.

Los ejercicios 1 y 2 contienen en su mayoría preguntas similares a las de las guías de ejercitación, mientras que el ejercicio 3 presenta temas nuevos y es más desafiante. No te intimides si encontrás compuestos químicos “extraños” o temas desconocidos. El examen te irá guiando en el aprendizaje de los conceptos nuevos. Lee atentamente los ejemplos y seguí las instrucciones. Tenés las herramientas para pensar estas preguntas. Confía en el trabajo que hiciste para llegar hasta acá. ¡Mucha suerte!

Ejercicio 1: Desinfección del agua y remoción de productos farmacéuticos (30 puntos)

La desinfección del agua para consumo consiste en la eliminación de organismos potencialmente patógenos como virus y bacterias, que pueden causar enfermedades como el cólera y la fiebre tifoidea. Las enfermedades asociadas al consumo de agua no apta representan un problema de salud pública muy importante en muchos países.

Existen numerosos métodos para lograr este objetivo, entre los que se encuentran la desinfección química y los métodos electrolíticos. En este ejercicio analizaremos estos dos métodos.

El método más común de desinfección química es la *cloración*. Esta consiste en agregar al agua *agentes blanqueadores*, como el cloro (Cl_2), el dióxido de cloro (ClO_2) y la cloramina (NH_2Cl).

En solución acuosa, el Cl_2 sufre una reacción de *desproporción*; esto significa que el mismo compuesto es al mismo tiempo el oxidante y el reductor.

(a) **Escribir una ecuación química** para la reacción del Cl_2 gaseoso en agua, dando como productos ácido hipocloroso (HClO) y ácido clorhídrico (HCl). No olvides incluir los estados de agregación.



Las principales especies responsables de la acción desinfectante son el Cl_2 y el HClO , que son poderosos agentes oxidantes que destruyen componentes vitales de los microorganismos, eliminándolos.

(b) **Escribir hemirreacciones** de reducción en medio ácido para estos dos compuestos, sabiendo que en ambos casos el producto de reducción es el ion cloruro (Cl^-).

Hemirreacción para el Cl_2 :

Hemirreacción para el HClO :

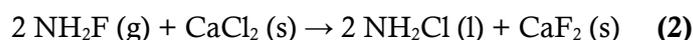
Uno de los principales problemas de la utilización del Cl_2 es que pueden formarse *subproductos* (productos de reacción no deseados) que, si exceden ciertos límites aceptables, son nocivos para la salud. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el *dibromoclorometano* (CHClBr_2). Por este motivo, a menudo se emplean otros agentes oxidantes que tienen menor tendencia a generar subproductos nocivos. Un ejemplo de estos compuestos es la *cloramina* (NH_2Cl).

(c) **Representar estructuras de Lewis** para el CHClBr_2 y la NH_2Cl .

CHClBr_2

NH_2Cl

La cloramina puede obtenerse a partir de las siguientes reacciones:



(d) Utilizando los datos de entalpías estándar de formación presentados a continuación, **calcular las variaciones de entalpía estándar** para ambas reacciones, e indicar cuál de las dos es más favorable



desde el punto de vista energético para obtener NH_2Cl (es decir, cuál libera más calor **por mol de NH_2Cl**):

Compuesto	NH_3 (g)	Cl_2 (g)	NH_2Cl (l)	NH_4Cl (s)	NH_2F (g)	CaCl_2 (s)	CaF_2 (s)
ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	-46,2	0,00	50,4	-315	-68,0	-796	-1220

ΔH° (reacción 1) = _____ kJ mol⁻¹

ΔH° (reacción 2) = _____ kJ mol⁻¹

La reacción más favorable es: _____ (indicar 1 o 2)

Otros tipos de contaminantes no biológicos, como los llamados *compuestos orgánicos persistentes*, se encuentran principalmente en aguas residuales. Estos tienden a acumularse en los ecosistemas y son peligrosos para la vida acuática. En los últimos años, se han desarrollado nuevos métodos para eliminar estos contaminantes de las aguas residuales, entre los que se encuentran los *Procesos avanzados de oxidación*. Estas técnicas tienen la ventaja de ser “verdes”, en el sentido de que logran la *mineralización*



de los contaminantes. En otras palabras, al oxidarse, se transforman en compuestos no contaminantes como el agua, CO_2 , y iones inorgánicos (nitratos, sulfatos, amonio, etc).

En un trabajo científico reciente se estudió la oxidación de 30 productos farmacéuticos encontrados en aguas residuales, incluyendo antibióticos, hormonas, antihistamínicos, antiinflamatorios, etc. Debido a que la composición de la muestra de agua es desconocida, no se pueden establecer las concentraciones exactas de los contaminantes, por lo que se trabaja con el *carbono orgánico total* (TOC, por sus siglas en inglés), que se expresa en **mg de C por cada L de agua**. Un valor alto de TOC indica elevada concentración de productos farmacéuticos. Al oxidarse, estos compuestos sufren el proceso de mineralización, por lo que el valor de TOC disminuye.

Una muestra de agua residual de **100 mL**, con un **TOC (inicial) = 93,3 mg L⁻¹**, se sometió a electrólisis aplicando una corriente de **0,030 A**, alcanzando un **TOC (final) = 10,6 mg L⁻¹** al cabo de **360 minutos**.

(e) Calcular la cantidad de moles de electrones totales que se emplearon en este proceso.

Respuesta: _____ moles de e⁻

Debido a que las concentraciones de los distintos productos en la mezcla es desconocida, no se puede establecer la estequiometría de las reacciones redox que tienen lugar durante la oxidación, por lo que el requerimiento de electrones de la muestra se expresa como **mmoles de electrones por cada mg de TOC**.

(f) Calcular el consumo de electrones de la muestra, expresado como la cantidad de milimoles de electrones que se emplearon por miligramo de TOC oxidado. Si no pudiste resolver el ítem (e), considerará $n = 6,72 \times 10^{-3}$ moles de e⁻.

Respuesta: _____ mmol de e⁻ (mg de TOC)⁻¹



Uno de los factores más determinantes en la implementación de estos métodos es el costo de la electricidad, que es un insumo caro en cualquier lugar del mundo. El consumo de energía eléctrica para un proceso de estas características, expresado **por litro de muestra de agua**, se calcula como:

$$\text{Consumo de energía} = (i \times E \times t) / (1000 \times V)$$

En esta ecuación, “*i*” es la intensidad de corriente (en **A**), “*E*” es el *potencial* de la celda electrolítica (que es un concepto que no necesitás conocer; en este caso es **E = 11,5 Volt**), “*t*” es el tiempo (en esta ecuación se expresa en **horas**) y “*V*” es el volumen de muestra tratada (en **L**). Cuando se utilizan estas unidades, el consumo de energía se expresa en *kilowatt hora por litro* (**kWh L⁻¹**), es decir, cuánta energía eléctrica (en kWh) se requiere para tratar 1 litro de agua contaminada.

(g) Calcular el costo mensual de la energía que se necesitaría para tratar **720 L diarios** de agua (el consumo promedio de un hogar de 4 habitantes en Argentina), sabiendo que un valor aproximado para el costo de 1 kWh de energía eléctrica en nuestro país es de **100 pesos**. Recordá que las condiciones son: **i = 0,030 A**, **E = 11,5 Volt**, **t = 360 minutos** y **V = 100 mL**. Considerá que 1 mes tiene 30 días.

Respuesta: _____ pesos



Ejercicio 2: Dureza del agua (30 puntos)

El “agua dura” es aquella que presenta un elevado contenido de minerales disueltos, principalmente carbonatos y sulfatos de magnesio y calcio. Esta se genera de manera natural, cuando los acuíferos entran en contacto con depósitos de minerales como la caliza (CaCO_3), el yeso (CaSO_4), y la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Como se trata de sales parcialmente solubles, el agua en circulación erosiona la roca y disuelve parte de estos minerales; este fenómeno se conoce como *lixiviación*.

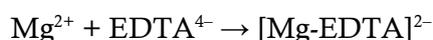
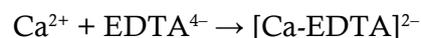
(a) **Indicar los estados de oxidación** de los tres elementos presentes en el CaSO_4 . No olvides incluir el signo (+ / -).

Estado de oxidación del Ca: Estado de oxidación del S: Estado de oxidación del O:

(b) **Escribir una ecuación química** que represente el proceso de disolución del carbonato de calcio en agua. No olvides incluir los estados de agregación.

En nuestro país se encuentran aguas duras en varias regiones, por ejemplo en partes de las provincias de Mendoza, Córdoba y Santa Fe. Pese a que normalmente no representa un riesgo para la salud, el agua dura puede traer numerosos problemas a nivel de infraestructura. Los carbonatos reaccionan con los detergentes en las cañerías, generando depósitos calcáreos (“sarro”).

La *dureza del agua* hace referencia al contenido total de ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) del agua. Para determinar las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} , se lleva a cabo una *titulación* utilizando el reactivo EDTA^{4-} . Las ecuaciones químicas para las reacciones que ocurren durante la titulación son las siguientes:



Para llevar a cabo la titulación, se toma una muestra de agua y se agrega *Negro de Eriocromo T (NET)*. Este compuesto funciona como *indicador del punto final* de la titulación. A continuación, se agrega a la muestra, de manera gradual, una solución de EDTA^{4-} de concentración conocida. A medida que avanza la titulación, el EDTA^{4-} agregado reacciona con el Ca^{2+} y con el Mg^{2+} según las ecuaciones químicas anteriores. Una vez que reaccionó el total del Ca^{2+} y del Mg^{2+} presente en la muestra, el NET, inicialmente de color rosa, cambia a color celeste, señalando el punto final de la titulación (es decir, el momento en que se agregó la cantidad exacta de EDTA^{4-} necesaria para reaccionar con el total del Ca^{2+} y del Mg^{2+} presente en la muestra).

Una muestra de **10,0 mL** de agua de red se tituló con una solución de EDTA^{4-} de concentración **$9,97 \times 10^{-3} \text{ M}$** . Se emplearon **10,4 mL** de esta solución hasta observarse el cambio de color del indicador.



(c) **Calcular la cantidad de moles** de EDTA^{4-} empleados en la titulación.

Respuesta: _____ mol de EDTA^{4-}

(d) **Calcular la concentración molar** de $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ en la muestra de agua de 10,0 mL. Si no pudiste resolver el ítem (c), considerará que se emplearon $1,04 \times 10^{-4}$ mol de EDTA^{4-} .

Respuesta: _____ M de $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$

La dureza del agua se expresa como “**mg de CaCO_3 por cada L de agua**”. Para realizar este cálculo, se considera que el total de moles de $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ presentes en la muestra corresponden a Ca^{2+} , y se calcula la masa de CaCO_3 (en mg) que habrá en 1 L de muestra. El Código Alimentario Argentino establece una dureza máxima de **400 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$** para que el agua sea potable.

(e) **Calcular la dureza total** de la muestra de agua, en **mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$** , e indicar si es apta para el consumo. Si no pudiste resolver el ítem (d), considerará que $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = 1,04 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Respuesta: _____ mg $\text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$

¿El agua es apta? (indicar sí o no): _____



Existen dos tipos de dureza del agua: la *dureza temporaria* y la *dureza permanente*. Las aguas que presentan dureza temporaria son ricas en aniones bicarbonato (HCO_3^-), mientras que las aguas que presentan dureza permanente están enriquecidas en aniones cloruro y sulfato. La dureza temporaria es menos perjudicial, ya que puede eliminarse hirviendo el agua. Al hervir el agua, se libera CO_2 gaseoso al aire, lo que resulta en la precipitación de especies como el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y el mismo CaCO_3 , que pueden eliminarse del agua por filtración.

(f) **Escribir ecuaciones químicas** que representen la precipitación de Ca(OH)_2 y de CaCO_3 a partir de un agua que presenta dureza temporaria. No olvides incluir los estados de agregación.

Ecuación para el Ca(OH)_2 :

Ecuación para el CaCO_3 :

Ejercicio 3: Cromo hexavalente en agua (40 puntos)

En muchos acuíferos de la provincia de Buenos Aires se vierten efluentes industriales con grandes cantidades de cromo (VI), o *cromo hexavalente*, proveniente de industrias trabajan con metales. El Cr (VI), al contrario que el Cr (III), que es inocuo, causa serios problemas de salud como dermatitis, gastroenteritis y cáncer, por lo que representa un serio problema de contaminación del agua.

A lo largo de este ejercicio analizaremos un método para determinar la concentración de Cr (VI) en agua, el cual está basado en la *absorción de luz*. Dado que este se encuentra en una *matriz* compleja, que contiene muchas otras especies (por ejemplo, el agua de un río), es necesario realizar un tratamiento previo de la muestra para separar el Cr (VI).

El primer paso de este método consiste en llevar a cabo una reacción entre el Cr (VI) presente en la muestra de agua de río y la *difenilcarbazida* ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$). Este compuesto reacciona de manera muy *selectiva* con el Cr (VI) (esto significa que prácticamente no reacciona con otras especies). La reacción es una reacción redox en la cual el Cr (VI) se reduce a Cr (III), oxidando la difenilcarbazida a *difenilcarbazona* ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$).

(a) **Escribir las ecuaciones** correspondientes a la hemirreacción de reducción y a la ecuación redox global para el proceso descrito. Tené en cuenta que la misma se lleva a cabo en solución acuosa ácida, donde las especies predominantes de Cr (VI) y Cr (III) son el anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y el catión Cr^{3+} respectivamente.

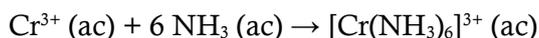
Hemirreacción de oxidación: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$



Hemirreacción de reducción:

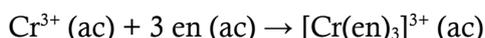
Ecuación global:

A continuación ocurre una reacción de *complejación* entre el Cr^{3+} y la difenilcarbazona. En este tipo de reacción química se forma un *compuesto de coordinación*, o *complejo*, que consiste en un catión metálico enlazado a un número variable de otras moléculas, a las que llamamos *ligandos*. Por ejemplo, el Cr^{3+} forma con el amoníaco un compuesto de coordinación *hexacoordinado*, lo que significa que el catión central se encuentra unido a 6 átomos (cada uno perteneciente a una molécula de NH_3):



Para este tipo de ecuaciones químicas aplican los mismos principios que conocemos (conservación de la masa, de la carga, etc.). Los corchetes en el producto indican que todo lo que se encuentra en su interior es una misma especie, cuya carga total se coloca afuera.

El amoníaco es un ligando *monodentado*; esto significa que se une al catión central por un solo átomo (en este caso, el N). Existen, sin embargo, ligandos *polidentados*; en estos casos, la misma molécula se une al átomo central por más de un átomo. Por ejemplo, un compuesto relacionado al amoníaco es la *etilendiamina* ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Este compuesto presenta dos átomos de N por los cuales puede unirse al catión central. De esta manera, para ocupar las 6 posiciones de coordinación del compuesto hexacoordinado de Cr^{3+} correspondiente, se requieren solamente 3 ligandos. Dado que la fórmula química de los ligandos puede ser compleja, a menudo se utilizan formas abreviadas para escribir las ecuaciones químicas. Por ejemplo, la etilendiamina suele denominarse simplemente “**en**”, por lo que la ecuación es:



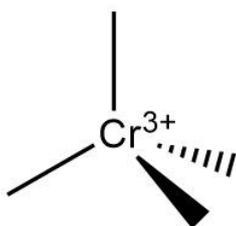
(b) Considerando que la difenilcarbazona (que a partir de ahora llamaremos “**dif**”) es un ligando *tridentado* (es decir, que presenta 3 átomos que se unen al catión central), **escribir una ecuación química** que represente la obtención de su complejo hexacoordinado con Cr^{3+} .



A menudo, el solvente también puede actuar como ligando. Por ejemplo, el agua puede unirse al Cr^{3+} a través de su átomo de O. Además, no siempre los complejos contienen un solo tipo de ligando. De hecho, en realidad, el complejo que se forma luego de la reacción redox del ítem (a) no es el que representamos en el ítem (b), ya que contiene un solo ligando dif.

(c) **Escribir la fórmula química** del compuesto hexacoordinado “mixto” de Cr^{3+} , que tiene como ligandos H_2O y una sola molécula de dif.

A continuación, analizaremos la geometría molecular de estos compuestos hexacoordinados de Cr^{3+} . Los compuestos de coordinación pueden presentar geometrías un poco más complicadas que las que solemos estudiar; sin embargo, podemos aplicar las mismas reglas básicas de la TRePEV para analizar las distintas posibilidades. Para ello, utilizaremos la siguiente representación (ilustrada para un compuesto con geometría molecular tetraédrica, con ángulos de enlace de $109,5^\circ$):



En esta figura:



Representa un enlace con un átomo que se encuentra **en el plano de la hoja**.

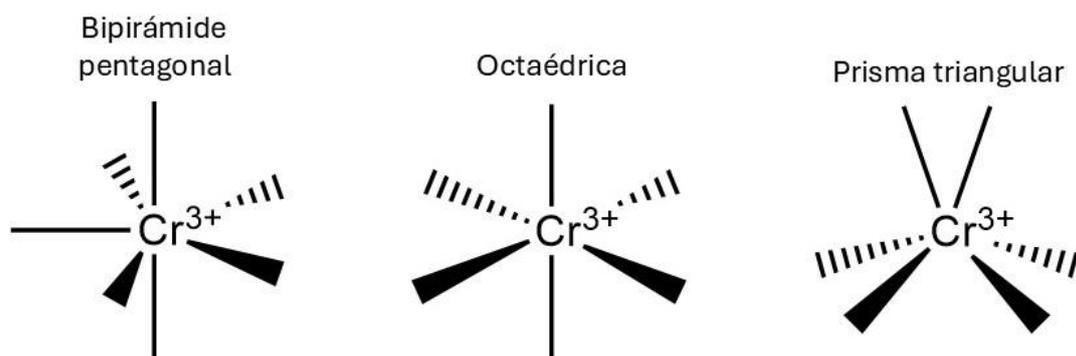


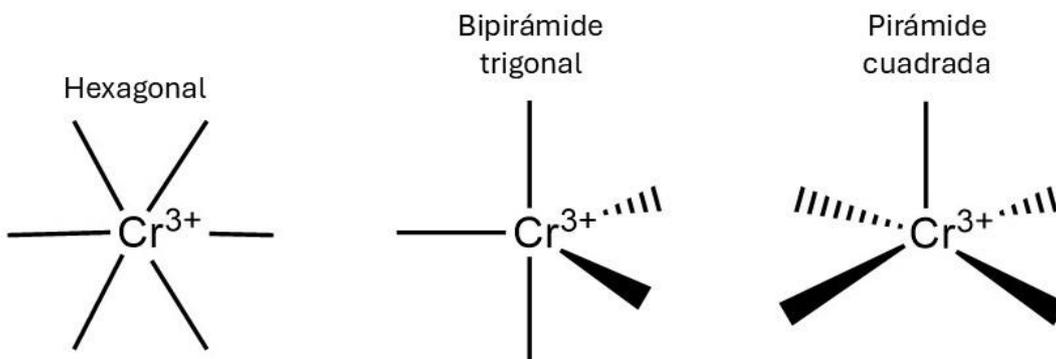
Representa un enlace que se encuentra **hacia el frente del plano de la hoja** (es decir, apuntando hacia vos).



Representa un enlace que se encuentra **hacia atrás del plano de la hoja** (es decir, apuntando en dirección opuesta a vos).

En la siguiente figura se muestran algunas geometrías “candidatas” para el caso de un compuesto hexacoordinado de Cr^{3+} (*continúa en la página siguiente*):



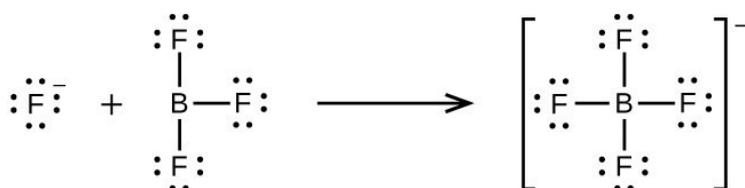


(d) A partir del análisis de las figuras y de los ángulos de enlace presentados en la siguiente tabla, **indicar cuál es la geometría molecular óptima** según la TRePEV para un **compuesto hexacoordinado** de Cr^{3+} .

Geometría	Bipirámide pentagonal	Octaédrica	Prisma triangular	Hexagonal	Bipirámide trigonal	Pirámide cuadrada
Ángulos de enlace	72°, 90°, 144°, 180°	90°, 180°	90°, 120°	60°, 120°, 180°	90°, 120°, 180°	90°, 180°

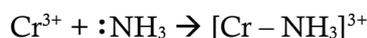
Marcá con una X el casillero debajo de la opción que consideres correcta.

Las reacciones de obtención de complejos son un ejemplo de reacciones *ácido-base de Lewis*. Una *base de Lewis* es un compuesto que aporta un par de electrones, mientras que un *ácido de Lewis* es una especie deficiente en electrones. Por ejemplo, en la siguiente reacción química:



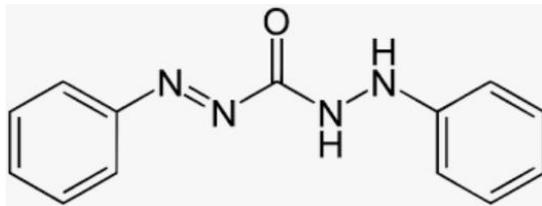
el F^- es la base de Lewis, mientras que el BF_3 es el ácido de Lewis. Observar que la formación de un nuevo enlace permite que el B alcance ocho electrones, cumpliendo así la regla del octeto.

Si bien la química de los compuestos de coordinación es más compleja, se pueden aplicar algunos de estos mismos principios. En las reacciones de obtención de complejos, el catión metálico se comporta como ácido de Lewis, mientras que el ligando se comporta como base de Lewis. Por ejemplo, la siguiente ecuación representa la formación de uno de los seis enlaces Cr-N presentes en el compuesto $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:





(e) Teniendo en cuenta la estructura de la difenilcarbazona mostrada a continuación, **indicar todos los átomos** que tienen la capacidad de formar un enlace con el Cr^{3+} :



Observaciones:

- En los anillos, los vértices corresponden a átomos de C unidos a un átomo de H por un enlace simple.
- En los grupos NH existe un enlace simple entre el N y el H.
- La figura no es una estructura de Lewis completa. Sólo se muestran el tipo y número de enlaces.
- Podés dibujar en la estructura de la difenilcarbazona.

Átomo	C del anillo	H del anillo	N (del N = N)	C (del C = O)	O	N (del N - H)	H (del N - H)
¿Puede unirse al Cr^{3+} ?							

Indicá Sí / No en cada casillero.

Volvemos ahora a la determinación de Cr (VI) en agua. Antes de trabajar con una muestra de aguas naturales, es necesario desarrollar un protocolo de trabajo utilizando una muestra de concentración conocida. Para ello, se preparó una mezcla de reacción a partir de **20 mL** de una solución acuosa **$6,67 \times 10^{-4}$ M** de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (una sal de Cr (VI) soluble en agua). Dado que la reacción requiere de medio ácido, se agregaron además **2,50 mL** de ácido sulfúrico (H_2SO_4) **0,500 M**. Se agregó finalmente **1,00 mL** de solución $20,0 \text{ g L}^{-1}$ de SDS (veremos más adelante para qué sirve este compuesto).

(f) **Calcular el pH** de la solución preparada. Considerá que los volúmenes son aditivos, es decir, que el volumen de la solución final es igual a la suma de los volúmenes de las tres soluciones utilizadas para prepararla. El único reactivo que afecta el pH es el H_2SO_4 .

pH = _____



Para llevar a cabo la reacción redox del ítem (a) entre el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y la **difenilcarbazida**, se agregó **1,00 mL** de solución de **difenilcarbazida** $4,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ a la solución anterior.

(g) Considerando que la reacción redox tiene un rendimiento del **100 %**, **calcular las concentraciones molares** de los dos productos: **difenilcarbazona** ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ o **dif**) y Cr^{3+} . Si no pudiste resolver el ítem (a), considerará que cada 3 moles de difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) reacciona 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
Nuevamente, considerará que todos los volúmenes son aditivos.

$$[\text{Cr}^{3+}] = \text{_____ M}$$

$$[\text{dif}] = \text{_____ M}$$

Como vimos en el ítem (c), los dos productos de esta reacción, Cr^{3+} y dif, forman un complejo que presenta un mol de dif por cada mol de Cr^{3+} . Lo representaremos como **Cr^{3+} -dif**.

(h) **Calcular la cantidad de moles** que se forman del complejo **Cr^{3+} -dif**. Considerará que la reacción de obtención del complejo tiene un rendimiento del **100 %**. Si no pudiste resolver el ítem (g), considerará $[\text{Cr}^{3+}] = 1,08 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{dif}] = 1,63 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Respuesta: _____ moles



Este complejo presenta un color púrpura-rojizo muy característico. Dado que el color de una sustancia está relacionado con su capacidad para absorber luz, su coloración intensa lo hace ideal para el análisis por *absorciometría*, es decir, la determinación de cuánta luz absorbe. Previamente, es necesario separar el complejo de la mezcla acuosa de reacción. Para ello, se lleva a cabo una *extracción líquido-líquido*. Este método consiste en agregar a la mezcla acuosa de reacción un solvente no polar; dado que los dos solventes no se mezclan debido a su diferencia de polaridad, se separan dos fases (de la misma manera que ocurre al intentar mezclar agua con aceite). Como el complejo tiene carga (positiva), es soluble en agua, por lo que inicialmente se encuentra disuelto en la mezcla acuosa de reacción. El SDS agregado previamente a esta mezcla reacciona con el complejo, formando un compuesto neutro, que al no tener carga es más afín a la fase no polar. Así, el complejo “se traslada” de la mezcla acuosa de reacción a la fase no polar.

La mezcla acuosa de reacción obtenida en el ítem (h), que consta de **24,5 mL** de solución acuosa del complejo Cr^{3+} -dif, se puso en contacto con **3,00 mL** de un solvente no polar. Los experimentos mostraron que el **88 %** del complejo presente en la muestra pasa a la fase no polar.

(i) Calcular la concentración molar del complejo Cr^{3+} -dif en la fase no polar. Si no pudiste resolver el ítem (h), considerará que hay $2,65 \times 10^{-5}$ mol de complejo en la mezcla acuosa de reacción.

Respuesta: _____ M

Para poder realizar el análisis por absorción de luz, se llevó a cabo una dilución tomando **1 mL** de esta fase no polar, completando hasta un volumen de **1000 mL** con el solvente.

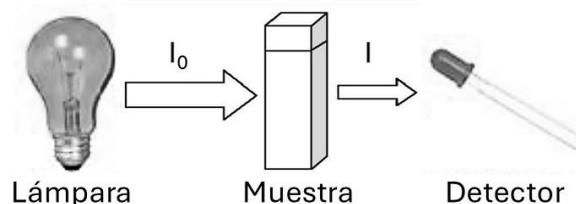
(j) Calcular la concentración molar del complejo Cr^{3+} -dif en esta solución diluida. Si no pudiste resolver el ítem (i), considerará $[\text{Cr}^{3+}\text{-dif}] = 7,77 \times 10^{-3}$ M.

Respuesta: _____ M



A continuación se llevó a cabo el análisis por absorción de luz de esta muestra. Cuando un haz de luz incide sobre la muestra parte de la luz ingresa en la materia y la atraviesa. A este haz de luz se lo denomina *luz transmitida*. A su vez, dependiendo de las características del material en cuestión, la luz transmitida puede ser *absorbida* en mayor o menor medida. Por ejemplo, imaginá que prepararás un café muy fuerte, en una taza de vidrio incoloro. Si colocás la taza de manera que la luz ingrese por un lado y observás desde el lado opuesto (es decir, observás “a trasluz”, a través del café), la taza se verá muy oscura y el café aparecerá negro. Esto se debe a que, al estar muy concentrado, el café absorbe prácticamente toda la luz que ingresa a la taza, por lo que muy poca luz llega a tus ojos; nuestro cerebro interpreta esto como “negro” (ausencia de luz). En otras palabras, la luz “se pierde” en el camino. Por el contrario, si prepararás un café mucho más diluido, llegará algo de luz a tus ojos, e incluso esto te permitirá apreciar el color del café.

La *absorciometría* consiste en medir la luz absorbida por una muestra utilizando un dispositivo denominado espectrofotómetro. Un esquema simplificado de este tipo de dispositivo es el siguiente:



La muestra se coloca en un recipiente translúcido (es decir, que permite pasar la luz) denominado *cubeta*. Se hace incidir sobre la misma un haz de luz que presenta cierta intensidad (denominada I_0 en la figura). Debido a la presencia del compuesto, que absorbe parte de la luz, la intensidad del haz de luz de salida (denominado I en la figura) es menor. A partir de los valores de I_0 e I se puede calcular una propiedad de la muestra denominada *absorbancia (A)*:

$$A = -\log(I / I_0)$$

(k) Si se coloca en la cubeta un compuesto que no absorbe luz (por ejemplo, agua), toda la luz se transmite a través de la muestra, ya que $I = I_0$ (toda la luz que ingresa a la muestra llega al detector).

Calcular el valor de A en ese caso.

A = _____



El valor de A es muy importante ya que se encuentra directamente relacionado con la concentración de un compuesto en solución, por lo que permite determinar cuánto hay de ese compuesto en la muestra. La ecuación que relaciona estas dos variables se conoce como **Ley de Lambert-Beer**:

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

En esta ecuación, " A " es la **absorbancia** (que no tiene unidades), " ε " es una constante que se conoce como **absortividad molar**, " l " es el **paso óptico**, que es la distancia que debe recorrer la luz a través de la muestra (expresada en **cm**), y " C " es la concentración (expresada en **molaridad**). Por lo tanto, si medimos la absorbancia de una solución y conocemos " ε " y " l ", podemos determinar su concentración utilizando esta ecuación. El problema radica en que es necesario conocer el valor de " ε ", que es característico de cada compuesto. Por este motivo es que, antes de determinar la concentración de Cr (VI) en una muestra de aguas naturales, trabajamos primero con una solución de concentración conocida del complejo (la solución del ítem (j)). Dado que sabemos la concentración del complejo **Cr³⁺-dif** en esta solución, podemos determinar su valor de " ε "; este proceso se conoce como *calibración*.

(I) Utilizando la Ley de Lambert-Beer, **calcular la absortividad molar " ε "** para el complejo **Cr³⁺-dif**, sabiendo que $A = 0,345$ y que $l = 1 \text{ cm}$. ¿Cuáles son sus **unidades**? Recordá que la absorbancia no tiene unidades. Si no pudiste resolver el ítem (j), considerá $[\text{Cr}^{3+}\text{-dif}] = 7,77 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Valor de ε : _____

Unidades de ε : _____

Ahora que conocemos el valor de " ε " podemos determinar la concentración de Cr (VI) en una muestra de aguas naturales. El Acta Nacional sobre desechos tóxicos N° 24051 y la Organización Mundial de la Salud establecen un límite máximo tolerable de $2,00 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ de Cr (VI) para la protección de la vida acuática, y de $5,00 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ para el agua de consumo.

Una muestra de **20 mL** de agua tomada de un efluente de una industria que vierte residuos de Cr (VI) en la cuenca Matanza-Riachuelo fue sometida a un protocolo similar al descrito anteriormente. En resumen:

- 1) El total del **Cr (VI)** presente en la muestra se transforma en **Cr³⁺**.
- 2) El total del **Cr³⁺** se transforma en el complejo **Cr³⁺-dif**.
- 3) El **88 %** del complejo **Cr³⁺-dif** se extrae en **3 mL** de solvente no polar.



4) Se preparó una dilución de la solución anterior tomando **0,1 mL** de la fase no polar y llevando a **1 L** con solvente. (**Ojo que no es la misma dilución de antes**).

5) Se determinó la absorbancia de **1 mL** de esta muestra, obteniéndose **A = 0,752**.

(m) Determinar si la muestra de agua cumple con las especificaciones. ¿Es apta para consumo? ¿Es compatible con la vida acuática según la reglamentación? Datos: $\epsilon = 4,44 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$; $l = 1 \text{ cm}$.

[Cr (VI)] = _____ g L⁻¹

¿Es apta para consumo? (indicar sí o no): _____

¿Es compatible con la vida acuática? (indicar sí o no): _____

En la charla de este año de Nivel 1 veremos un ejemplo de un método de “biorremediación” de aguas contaminadas por Cr (VI) desarrollado por investigadoras argentinas del CONICET.