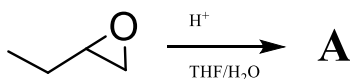




Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

### Ejercicio 1 (33 Puntos)

Es sabido que la apertura de un epóxido catalizada en medio ácido permite obtener fácilmente un intermediario carbocatiónico (**A**). Por ejemplo, se lleva a cabo la siguiente reacción:



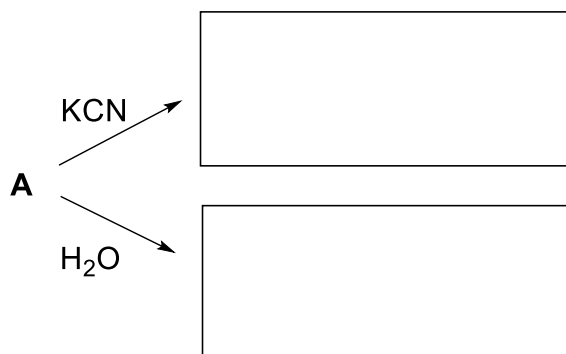
THF: tetrahidrofurano, un solvente polar aprótico

(a) Dibuje la estructura del intermediario **A**.

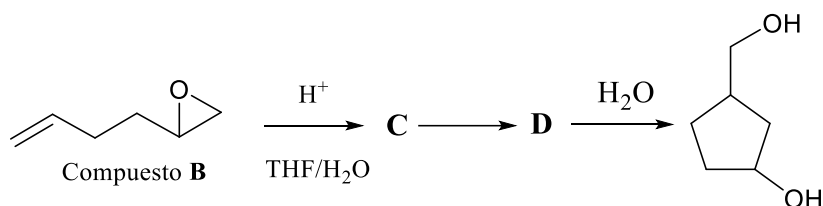


La presencia de un nucleófilo en el medio de reacción neutraliza al intermediario **A**.

(b) Dibuje los productos que se formarán en las siguientes reacciones.



Cuando en una dada molécula están presentes un epóxido y un alqueno, como por ejemplo en el compuesto **B**, ocurre rápidamente una ciclación intramolecular como se muestra a continuación.



Durante la ciclación intramolecular se forman dos intermediarios carbocatiónicos **C** y **D**.



(c) Dibuja las estructuras de los intermediarios carbocatiónicos **C** y **D**.

<b>C</b>	<b>D</b>
----------	----------

(d) En la transformación de **C** a **D**, el alqueno representa a:

(Marca con una X el recuadro correcto)

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

electrófilo

nucleófilo

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

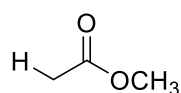
base fuerte

ácido de Lewis

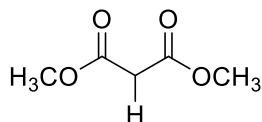
Supón que la reacción de ciclación intramolecular del compuesto **B** se realiza en presencia de un exceso de cianuro de potasio (KCN).

(e) ¿Qué producto final se obtendría? Dibújalo en el siguiente recuadro.

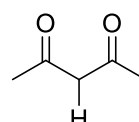
Los átomos de hidrógenos del grupo alquilo en posición alfa a un grupo carbonilo muestran una acidez inusual como se ilustra para los siguientes compuestos carbonílicos:



pKa = 25



pKa = 13.3



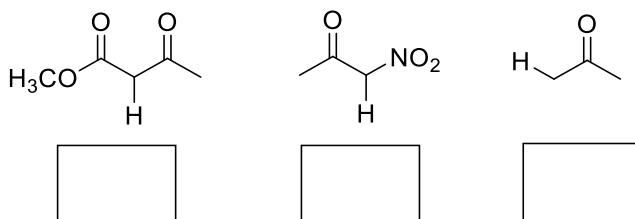
pKa = 8.9



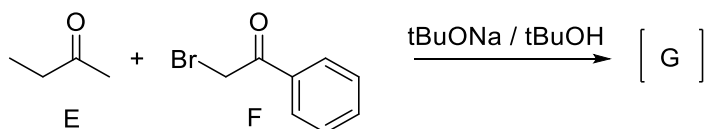
(f) Explique a qué se debe esta acidez ejemplificando con la 2,4-pentadiona.

Los compuestos que figuran a continuación tienen valores de  $pK_a$  de 7,5; 10,7 y 20.

(g) Asigne a cada compuesto el  $pK_a$  que le corresponde escribiendo el valor en el recuadro que figura debajo de la estructura:



Cuando se hacen reaccionar al compuesto **E** con el compuesto **F** en medio básico, dado por el reactivo  $t\text{BuONa}/t\text{BuOH}$ , uno de los dos compuestos se desprotona para dar el anión intermediario **G**.



(h) ¿Cuál será el compuesto más reactivo? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente casillero. Dibuja la estructura del intermediario aniónico **G** en el correspondiente casillero.

<b>E</b>		<b>G</b>
<b>F</b>		

El anión **G** es un nucleófilo adecuado para atacar al átomo de carbono más electrofílico presente en el otro reactante y dar el intermediario **H**



- (i) Dibuja en el correspondiente casillero la estructura del compuesto **H** e indica, con la ayuda de flechas, el movimiento de electrones en dicho proceso.

- (j) El intermediario **H** experimenta espontáneamente un ataque nucleofílico intramolecular. Dibuja, en el correspondiente casillero, la estructura del producto final **I** que se forma en esta etapa.



- (k) ¿Cuántos estereoisómeros tiene el compuesto **I**? Dibújalos en proyección de caballero en el correspondiente casillero.



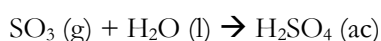
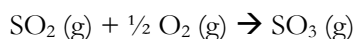
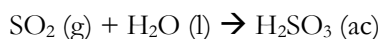
## Ejercicio 2 (34 Puntos)

La contaminación ambiental generada por la actividad humana es un problema que se intensificó a partir de la Revolución Industrial y del desarrollo de la producción en masa. Entre sus principales causas se destacan la quema de combustibles fósiles y el manejo inadecuado de residuos, ambos con efectos profundos y persistentes sobre los ecosistemas. Si no se toman medidas conscientes y sostenidas, corremos el riesgo de alcanzar un punto en el que los daños causados al ambiente sean difíciles de revertir.

Como científicos, y en particular como químicos, debemos desarrollar herramientas que permitan detectar, cuantificar y comprender esta problemática, a la vez que generamos evidencia clara y confiable que sustente la urgencia de actuar. Además, debemos aportar soluciones que permitan disminuir estos efectos y, a futuro, prevenirlos. En esta serie de ejercicios abordaremos algunos de estos desafíos desde la perspectiva de la química analítica.

### Parte A: Lluvia ácida

La lluvia ácida es una consecuencia directa de ciertas actividades humanas, especialmente aquellas vinculadas con la quema de combustibles fósiles. En zonas industriales o de alta densidad poblacional, esta combustión libera contaminantes como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Una vez en la atmósfera, estos gases se disuelven en diminutas gotas de agua y reaccionan químicamente, formando especies ácidas, que luego caen a la superficie terrestre. Por ejemplo, el dióxido de azufre puede seguir la siguiente secuencia de reacciones:



Para ser considerada como ácida, el pH del agua de lluvia debe ser menor a 5,60. Además de causar desequilibrios tanto en ecosistemas marítimos como terrestres, en entornos urbanos la lluvia ácida corroe materiales como el mármol, el cemento y ciertos metales.

En una zona boscosa cercana a un área industrial (**Zona I**) se recogieron 100 mL de agua de lluvia y se determinó la concentración de ácido sulfúrico:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ . En otra zona (**Zona II**) se determinó que además de ácido sulfúrico, el agua recogida contenía ácido sulfuroso, verificando que  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{H}_2\text{SO}_3] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ .



(a) Indicá si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F):

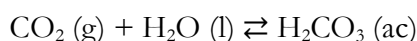
Datos: la primera disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es completa, mientras que su segunda disociación es parcial con  $K_{a2} = 2 \times 10^{-2}$ ;  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,90$ ;  $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 7,20$

1. El pH en la <b>Zona II</b> es prácticamente el mismo que en la <b>Zona I</b> , ya que los $\text{H}^+$ provenientes de la disociación del $\text{H}_2\text{SO}_3$ resultan despreciables frente a los del $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por tratarse de un ácido débil.	
2. La concentración de $\text{H}^+$ en la <b>Zona II</b> será aproximadamente el doble de la <b>Zona I</b> .	
3. La concentración de $\text{H}^+$ en la <b>Zona II</b> será aproximadamente 1,5 veces mayor que la de la <b>Zona I</b> .	
4. Las especies con concentración apreciable en la solución de la <b>Zona II</b> serán únicamente $\text{HSO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{H}^+$ .	
5. En la solución de la <b>Zona II</b> se verifica que $[\text{SO}_3^{2-}] \gg [\text{HSO}_3^-]$ y $[\text{SO}_4^{2-}] \gg [\text{HSO}_4^-]$ .	
6. La lluvia recogida en la <b>Zona II</b> puede considerarse como lluvia ácida.	

### Parte B: Acidificación Oceánica. El efecto del $\text{CO}_2$ .

El impacto de los gases contaminantes no se limita solamente a la formación de lluvia ácida. Uno de los casos más relevantes a nivel global es el del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), también liberado masivamente por la combustión producto de la actividad humana. Este gas no sólo es uno de los principales responsables del efecto invernadero y, por ende, del calentamiento global, sino que también tiene consecuencias importantes sobre los océanos.

Los océanos actúan como un gran reservorio de  $\text{CO}_2$ , absorbiendo parte del exceso presente en la atmósfera y contribuyendo así a moderar su concentración. No obstante, cuando el  $\text{CO}_2$  se disuelve en agua, puede reaccionar y formar ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), generando una disminución del pH marino:



Este fenómeno, conocido como acidificación oceánica, altera los equilibrios químicos del agua de mar y sus ecosistemas. Por todos estos motivos, el Observatorio Mauna Loa, en Hawái, realiza mediciones mensuales de la concentración de dióxido de carbono en el aire desde 1958. En las últimas décadas, los registros arrojan un alarmante aumento de entre 2 y 2,5 ppm por año. La última medición de dióxido de carbono registrada arrojó un valor de 425 ppm. Esto quiere decir que, de cada 1 millón de moléculas presentes en el aire, 425 corresponden a  $\text{CO}_2$ .



(b) En sistemas abiertos, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (ac) proveniente de la disolución del  $\text{CO}_2$  puede considerarse aproximadamente constante. Calculá la concentración molar de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  disuelta en agua pura que se encuentra en equilibrio con el aire a una presión de 1 atm.

Datos: Constante de Henry del dióxido de carbono:  $K_H(\text{CO}_2) = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$   
Ley de Henry:  $[Y] = K_H(Y) \times P_Y$

$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$

(c) Calculá el pH del agua pura en esas condiciones (en equilibrio con el aire a una presión de 1 atm) y la concentración total de carbonato en solución ( $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Total}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ ).

Datos:  $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5 \times 10^{-11}$   
(Si no pudiste resolver el ítem anterior, podés suponer que  $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{Equilibrio}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ )

pH =           

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Total}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$



El agua de mar, a diferencia del agua pura, contiene una alta concentración de iones disueltos. Esta concentración se mide comúnmente en PSU (*Practical Salinity Unit*), que indica los gramos de sales disueltas por cada kilogramo de agua de mar. La salinidad promedio del océano es de aproximadamente 35 PSU. En la Tabla 1 se muestra el porcentaje que aportan algunos iones a la salinidad total, junto con sus concentraciones molares promedio:

Tabla 1. Porcentaje respecto de la salinidad total (35 PSU) y concentración molar promedio de algunos iones en el agua de mar.

Ion / Sistema	Porcentaje	Concentración
Na <sup>+</sup>	30,8 %	0,480 M
Cl <sup>-</sup>	55,3 %	0,559 M
Ca <sup>2+</sup>	1,18 %	1,06 x 10 <sup>-2</sup> M
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Total	0,41 %	2,41 x 10 <sup>-3</sup> M
B(OH) <sub>3</sub>	0,076 %	-

El ácido bórico (B(OH)<sub>3</sub>) puede reaccionar con el agua mediante una reacción de hidrólisis, generando el ion borato (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>). Aunque no son los más abundantes, los iones derivados del equilibrio del sistema carbonato y del ácido bórico juegan un papel crucial en la regulación del pH del agua de mar, que se mantiene en un valor aproximado de 8,1.

(d) Escribí la ecuación balanceada de la reacción de hidrólisis del ácido bórico.



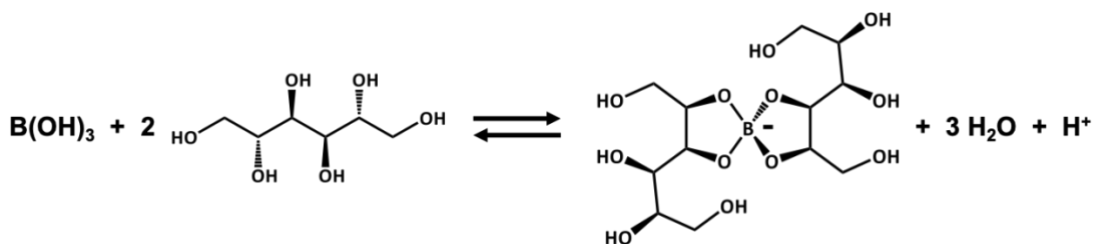
(e) Calcúlala concentración molar de ácido bórico y de borato en equilibrio presentes en el agua de mar.

Datos:  $\text{pH}_{\text{Agua de Mar}} = 8,1$ ;  $\text{Densidad}_{\text{Agua de mar}} = 1,025 \text{ g/mL}$   
 $M_r(\text{B}(\text{OH})_3) = 62 \text{ g/mol}$ ;  $K_a(\text{B}(\text{OH})_3) = 7,9 \times 10^{-10}$

$$[\text{B}(\text{OH})_3] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

La determinación de la concentración de ácido bórico en una solución mediante titulación directa no es sencilla y suele implicar un margen de error elevado. Por este motivo, se recurre a otros métodos. Uno de los más utilizados consiste en agregar un exceso de manitol, que reacciona con el ácido bórico formando ésteres de boratos y liberando protones. Luego, los protones liberados pueden titularse con una base fuerte.





(f) Calcúlala masa mínima de manitol que debe agregarse a 100,0 mL de una solución  $1 \times 10^{-3}$  M de ácido bórico, para que al menos el 50 % del mismo se encuentre formando el éster de borato.

Datos:  $M_r$  (Manitol) = 182 g/mol; Constante de equilibrio de la reacción:  $K_{Eq} = 3,2 \times 10^{-4}$

Masa Manitol = \_\_\_\_\_ g

Otra opción para realizar la cuantificación de ácido bórico consiste en recurrir a una titulación conductimétrica. Este tipo de análisis volumétrico se basa en medir la conductividad eléctrica de la solución titulada a medida que se agrega un reactivo titulante. La conductividad total de la solución puede calcularse como la suma de las conductividades molares de cada ion ( $\lambda_i^0$ ), multiplicadas por sus respectivas concentraciones  $[Ion_i]$ :

$$\text{Conductividad} = \sum_i \lambda_i^0 \times [Ion_i]$$

Para este sistema en particular, la conductividad de la solución en cualquier momento de la titulación puede calcularse como:

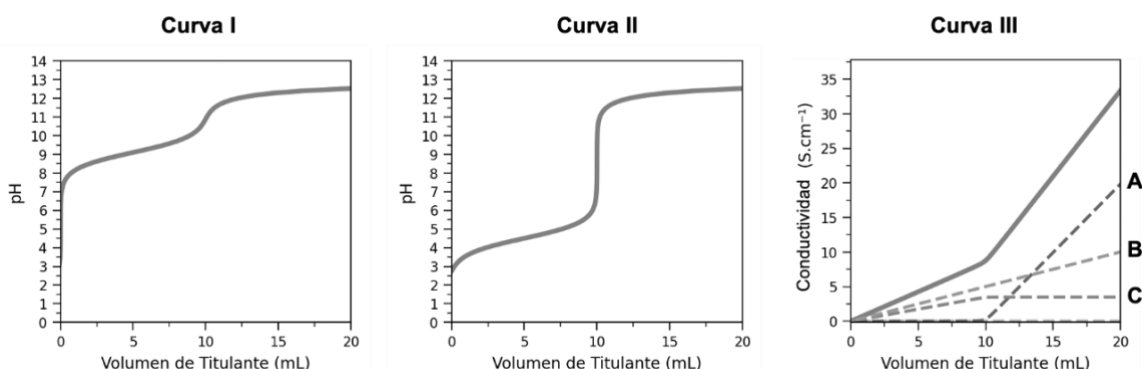
$$\text{Conductividad} = \lambda_{H^+}^0 \times [H^+] + \lambda_{OH^-}^0 \times [OH^-] + \lambda_{Na^+}^0 \times [Na^+] + \lambda_{B(OH)_4^-}^0 \times [B(OH)_4^-]$$

El valor de la conductividad molar ( $\lambda_i^0$ ) es característico de cada ion y puede asumirse que se mantiene constante a lo largo de toda la determinación. Sin embargo, su concentración varía según sea consumido o generado durante la reacción de titulación. Debido a estas variaciones, la conductividad total de la solución también varía, generando cambios en la pendiente de la curva, fundamentalmente en las cercanías del punto de equivalencia. A partir de esto, es posible determinar el punto final de la titulación y, en consecuencia, la concentración del analito.



A continuación, se muestran tres gráficos correspondientes a diferentes titulaciones:

- **Curva I:** pH vs. volumen de titulante agregado para la titulación de 10,00 mL de una solución de  $B(OH)_3$  0,100 M con NaOH 0,100 M.
- **Curva II:** pH vs. volumen de titulante agregado para la titulación de 10,00 mL de una solución de  $B(OH)_3$  0,100 M con exceso de manitol, titulada con NaOH 0,100 M.
- **Curva III:** Conductividad total vs. volumen de titulante agregado para la titulación de 10,00 mL de  $B(OH)_3$  0,100 M con NaOH 0,100 M. En este gráfico se muestra también en líneas punteadas la conductividad individual de tres iones que forman parte de esta titulación (curvas **A**, **B** y **C**).



(g) Marcá con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s:

1. En todos los casos el volumen gastado de titulante hasta alcanzar el punto de equivalencia es el mismo, ya que depende de la relación estequiométrica entre el ácido bórico y el hidróxido de sodio.	
2. La titulación directa de $B(OH)_3$ con NaOH ( <b>Curva I</b> ) no puede realizarse utilizando un indicador visual para detectar el punto final, ya que el salto de pH es muy pequeño y poco abrupto, lo que genera un alto error en la determinación.	
3. En La titulación de $B(OH)_3$ + Manitol con NaOH ( <b>Curva II</b> ) se puede utilizar verde de bromocresol como indicador para detectar el punto final (Rango de Viraje: 3,8 – 5,4).	
4. En La titulación de $B(OH)_3$ + Manitol con NaOH ( <b>Curva II</b> ) se puede utilizar azul de timol como indicador para detectar el punto final (Rango de Viraje: 8,0 – 9,6).	
5. En La titulación de $B(OH)_3$ + Manitol con NaOH ( <b>Curva II</b> ) se puede utilizar timolftaleína como indicador para detectar el punto final (Rango de Viraje: 9,3 – 10,5).	
6. En la titulación conductimétrica ( <b>Curva III</b> ), la curva <b>A</b> corresponde a la conductividad del $B(OH)_4^-$ , ya que su concentración comienza a aumentar de manera apreciable a un pH lo suficientemente básico, luego del punto de equivalencia.	
7. En la titulación conductimétrica ( <b>Curva III</b> ), la curva <b>B</b> corresponde a la conductividad del $Na^+$ , ya que su concentración aumenta constantemente durante toda la titulación, a medida que se agrega titulante.	
8. En la titulación conductimétrica ( <b>Curva III</b> ), la curva <b>C</b> corresponde a la conductividad del $OH^-$ , ya que luego del punto de equivalencia el pH prácticamente deja de aumentar, por lo que $[OH^-]$ se mantiene relativamente constante.	



Uno de los ecosistemas más afectados por la acidificación oceánica es el de los organismos que dependen del carbonato para formar estructuras calcáreas, como los corales y los moluscos. A medida que el pH del océano disminuye, la disponibilidad de iones carbonato se reduce, lo que dificulta la formación de aragonita, una forma cristalina del carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), fundamental para la construcción de sus esqueletos.

(h) Calcúlala solubilidad del carbonato de calcio en una solución acuosa regulada a pH 8,1.

Datos:  $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5 \times 10^{-11}$ ;  $K_{ps}(\text{CaCO}_3 \text{ Aragonita}) = 1 \times 10^{-9}$

$S_{\text{CaCO}_3}(\text{pH} = 8,1) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$

Para evaluar la posibilidad de calcificación en ambientes marinos, se utiliza un parámetro denominado  *saturación de aragonita*  ( $\Omega_{\text{Aragonita}}$ ). Esta magnitud indica si el agua de mar favorece la precipitación o la disolución de la aragonita. Cuando  $\Omega_{\text{Aragonita}} < 3$ , los corales comienzan a sufrir estrés ya que no pueden calcificar eficientemente, mientras que si  $\Omega_{\text{Aragonita}} < 1$ , la situación se vuelve crítica ya que sus estructuras calcáreas comienzan a disolverse.

$$\Omega_{\text{Aragonita}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{ps}(\text{CaCO}_3 \text{ Aragonita})}$$



(i) Calculá a partir de que pH se cumple que  $\Omega_{\text{Aragonita}} < 1$  en el agua de mar.

Datos:  $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5 \times 10^{-11}$ ;  $K_{ps}(\text{CaCO}_3 \text{ Aragonita}) = 1 \times 10^{-9}$   
Utilizá los datos de la Tabla 1 que consideres necesarios.

pH = \_\_\_\_\_

**Parte C: Contaminación por Metales Pesados. El caso del Hg.**

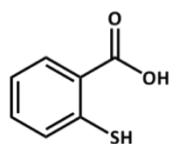
Otro tipo de contaminación oceánica proviene del vertido de desechos industriales, especialmente de metales pesados. Uno de los principales contaminantes es el mercurio. En el ambiente acuático, el mercurio inorgánico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) puede ser transformado por bacterias en metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ). Este compuesto altamente tóxico es soluble en lípidos, por lo que se acumula en los tejidos de los organismos acuáticos, como los peces. A medida que los peces grandes se alimentan de peces pequeños, la



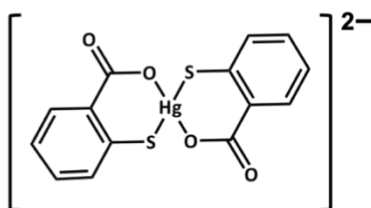
concentración de mercurio aumenta progresivamente (fenómeno conocido como biomagnificación). Cuando los seres humanos consumen estos peces contaminados, el mercurio puede acumularse en el cuerpo y provocar daños en el sistema nervioso, los riñones y afectar el desarrollo fetal.

La estrategia para cuantificar mercurio en aguas costeras consiste en oxidar el metilmercurio utilizando un oxidante fuerte, como ácido nítrico concentrado y caliente, con el objetivo de transformarlo en ion  $\text{Hg}^{2+}$ . Luego, se forma un complejo con ligandos selectivos para este metal. A continuación, se realiza una extracción con un solvente orgánico inmiscible con el agua, como el tolueno. Una vez aislado el complejo en la fase orgánica, se puede cuantificar el mercurio mediante algún método analítico apropiado.

Uno de los primeros métodos desarrollados utilizaba cloruro como ligando, el cual forma un complejo con  $\text{Hg}^{2+}$  de estequiometría metal:ligando 1:4. El principal problema de utilizar cloruros como ligandos es que forman complejos con muchos metales, por lo que la selectividad hacia el mercurio es baja. Por lo tanto, se recurrió al empleo de otras moléculas más específicas. Un ligando sencillo y ampliamente utilizado con este fin es el ácido tiosalicílico ( $\text{H}_2\text{TSA}$ ). El ácido tiosalicílico es un ácido diprótico. Cuando se encuentra completamente desprotonado ( $\text{TSA}^{2-}$ ) puede formar complejos con el mercurio de estequiometría metal:ligando 1:2.



**Ligando**



**Complejo**



(j) Se toma una muestra de 10,00 mL que contiene una concentración total de mercurio:  $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{Total}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Se sigue el protocolo previamente descrito, agregando 10,00 mL de una solución de  $\text{H}_2\text{TSA}$   $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ , ajustada a pH 10,5. Calcúlala concentración de mercurio libre ( $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{Libre}}$ ) una vez alcanzado el equilibrio.

Datos:  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{TSA}, \text{ácido carboxílico}) = 3,6$ ;  $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{TSA}, \text{tiofenol}) = 8,2$ ;  $K_f([\text{Hg}(\text{TSA})_2^{2-}]) = 3 \times 10^{33}$   
Podés considerar volúmenes aditivos.

$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{Libre}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$

Si se trabaja a pH ácido, el ligando tiende a permanecer protonado, lo que reduce su capacidad de coordinar con el metal. Esto se traduce en una disminución aparente de su afinidad por el metal. Por este motivo, en la práctica no se utiliza la constante de formación termodinámica ( $K_f$ ) sino la constante de formación condicional o efectiva ( $K_f'$ ), que depende del pH. Esta constante condicional se define como:

$$K_f' = \alpha_{\text{TSA}^{2-}} \times K_f$$

donde  $\alpha_{\text{TSA}^{2-}}$  es la fracción del ligando en su forma completamente desprotonada, que se calcula como:

$$\alpha_{\text{TSA}^{2-}} = \frac{[\text{TSA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{TSA}]_{\text{Total}}}$$



(k) Si una solución de ácido tiosalicílico se encuentra regulada a pH 6, calculá el valor de  $\alpha_{\text{TSA}^{2-}}$  y la constante de formación condicional del complejo con mercurio ( $K_f'$ ) a ese pH.

Datos:  $pK_{a1}$  ( $\text{H}_2\text{TSA}$ , ácido carboxílico) = 3,6;  $pK_{a2}$  ( $\text{H}_2\text{TSA}$ , tiofenol) = 8,2;  $K_f$  ( $[\text{Hg}(\text{TSA})_2]^{2-}$ ) =  $3 \times 10^{33}$

$$\alpha_{\text{TSA}^{2-}} (\text{pH} = 6) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$K_f' (\text{Hg}(\text{TSA})_2^{2-}) (\text{pH} = 6) = \underline{\hspace{2cm}}$$

El ligando  $\text{H}_2\text{TSA}$  es una muy buena opción para cuantificar  $\text{Hg}^{2+}$ , ya que, si bien puede formar complejos con otros metales como  $[\text{Zn}(\text{TSA})_2]^{2-}$  o  $\text{Cu}(\text{TSA})$ , su afinidad por esos metales es mucho menor comparada con la que presenta hacia el mercurio.

(l) Ordená las siguientes soluciones de acuerdo con su  $p\text{Metal}$  decreciente completando con la letra de cada solución en el recuadro correspondiente:

**Solución A:**  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{TSA})_2]$  en concentración 0,01 M, regulada a pH 10,5.

**Solución B:**  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{TSA})_2]$  en concentración 0,01 M, con  $\text{KCl}$  0,01 M, regulada a pH 10,5.

**Solución C:**  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{TSA})_2]$  en concentración 0,01 M, regulada a pH 8,2.

**Solución D:**  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{TSA})_2]$  en concentración 0,01 M, regulada a pH 10,5.

**Solución E:**  $\text{Cu}(\text{TSA})$  en concentración 0,01 M, regulada a pH 10,5.

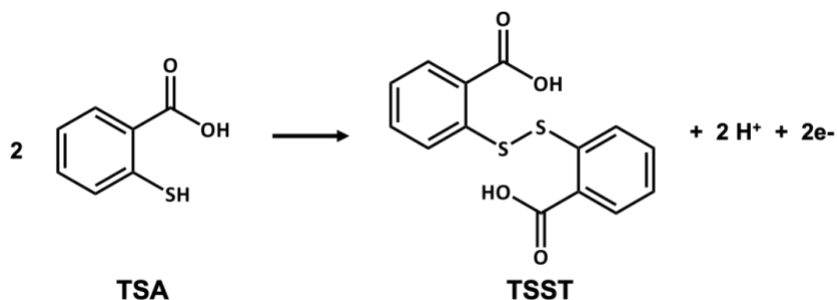
Datos: De forma análoga al pH, el  $p\text{Metal}$  se define como:  $-\log [\text{Metal}]_{\text{Libre}}$

$pK_{a1}$  ( $\text{H}_2\text{TSA}$ , ácido carboxílico) = 3,6;  $pK_{a2}$  ( $\text{H}_2\text{TSA}$ , tiofenol) = 8,2

$K_f$  ( $[\text{Hg}(\text{TSA})_2]^{2-}$ ) =  $3 \times 10^{33}$ ;  $K_f$  ( $[\text{Zn}(\text{TSA})_2]^{2-}$ ) =  $K_f$  ( $\text{Cu}(\text{TSA})$ ) =  $1 \times 10^{11}$



Para cuantificar el  $H_2TSA$  en exceso, puede recurrirse a una titulación redox, aprovechando la capacidad del ácido tiosalicílico para oxidarse. En este tipo de análisis, el titulante más utilizado es el  $I_2$ , que actúa como agente oxidante, reduciéndose a  $I^-$ .



(m) Escribí la ecuación redox correctamente balanceada que ocurre entre el  $I_2$  y el ácido tiosalicílico.

(n) En un determinado procedimiento, se tomaron 5,00 mL de una solución de  $Hg^{2+}$  0,010 M, a la que se le agregaron 20,00 mL de una solución de  $H_2TSA$  0,010 M regulada a un pH adecuado. Luego, se cuantificó el exceso de ligando mediante una titulación con  $I_2$   $5 \times 10^{-3}$  M. Calculá el volumen de solución de  $I_2$  que se gastará en esta titulación. Podés considerar volúmenes aditivos.

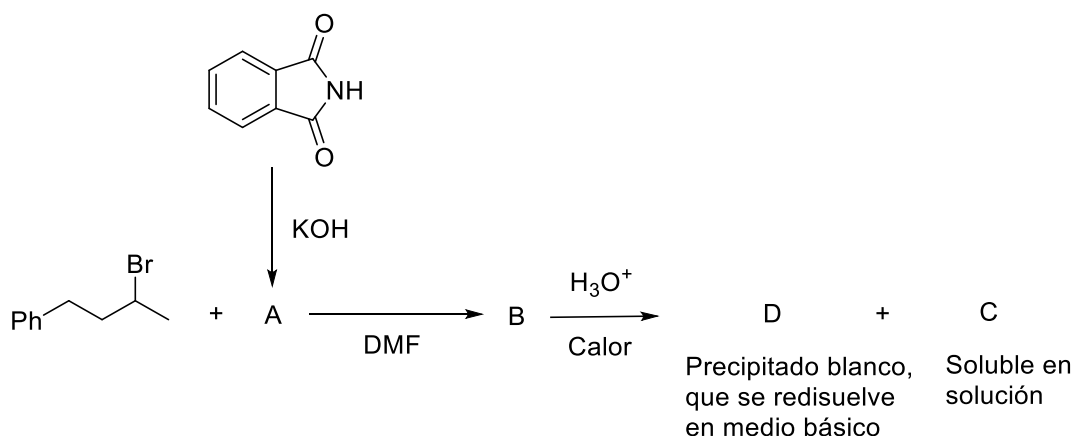
$V_{\text{Solución}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mL}$



### Ejercicio 3 (33 Puntos)

La síntesis de aminas primarias se lleva a cabo eficientemente a partir de un halogenuro de alquilo adecuado mediante el método de Gabriel. Para ello se usan ftalimidas, las cuales son compuestos que tienen propiedades ácido – base y que en medio ácido fuerte y calor se hidrolizan tal cual se muestra en el siguiente esquema:

Para ilustrar el método de Gabriel, se llevó a cabo la siguiente secuencia de reacciones:



(a) Dibuja las estructuras de los compuestos **A** – **D** en los correspondientes recuadros.

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

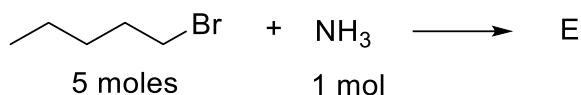
(b) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **A** a **B**? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente casillero.

i) SN<sub>1</sub>       iii) Adición electrofílica       ii) SN<sub>2</sub>

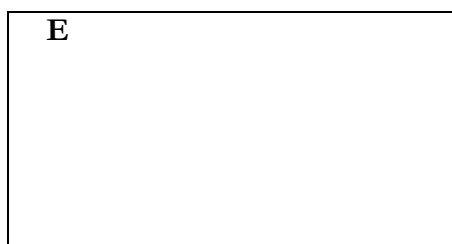
iv) E<sub>1</sub>       v) SNA



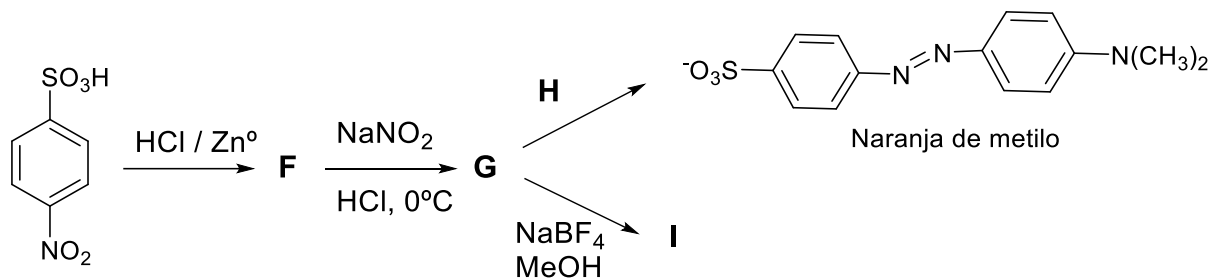
Los halogenuros de alquilo también reaccionan con amoníaco, pero, dependiendo de la estequiometría de los reactantes, los productos que se forman son diferentes.



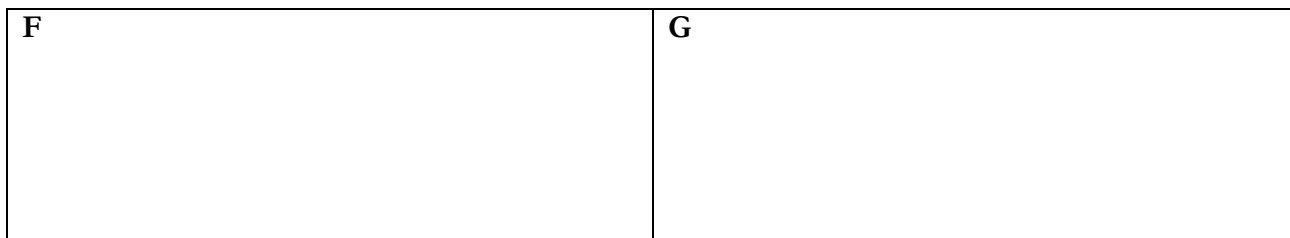
(c) Dibuja la estructura del compuesto **E** en el correspondiente casillero.



Las sales de bencendiazonio son intermediarios útiles para la síntesis de colorantes diazoicos y, por ejemplo, para la síntesis de halogenuros de arilo. Con el objeto de ilustrar la versatilidad de estos compuestos, se realizaron las siguientes reacciones:



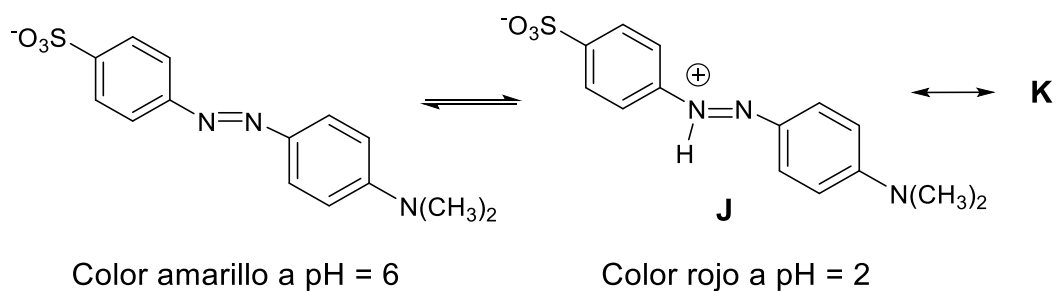
(d) Dibuja las estructuras de los compuestos **F – I** en los correspondientes recuadros.





<b>H</b>	<b>I</b>
----------	----------

El naranja de metilo es un colorante diazoico que se utiliza en química analítica como indicador ácido – base. El rango de valores de pH donde se produce el cambio de color del indicador es entre 3 y 4,4.



(e) Dibuja la estructura resonante del compuesto **K** en el correspondiente recuadro

<b>K</b>
----------