

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3
RESPUESTAS

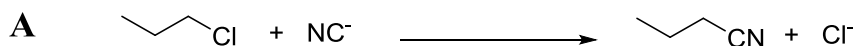
Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1 (20 Puntos)

A. Los mecanismos de reacción describen los pasos sucesivos a nivel molecular que tienen lugar en una reacción química. Las reacciones químicas pueden ser complejas y la existencia de reacciones competitivas complica la obtención de resultados. Entender los mecanismos que tienen lugar en los pasos de reacción elementales permite empezar a comprender cómo influir en el resultado global.

A- Responde a las siguientes preguntas acerca de los mecanismos de las reacciones **A** y **B**. Total: **8 pts.**



(a) Marca con una cruz el tipo de mecanismo por el que ocurre la reacción **A**: **1 pt.**

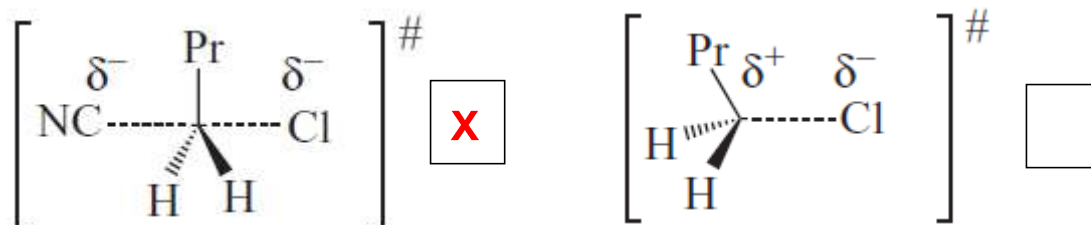
$\text{S}_{\text{N}}1$ ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$ ☒ $\text{E}1$ ☐ $\text{E}2$ ☐

(b) Indica cuál es la ecuación de velocidad del proceso **B**: **1 pts.**

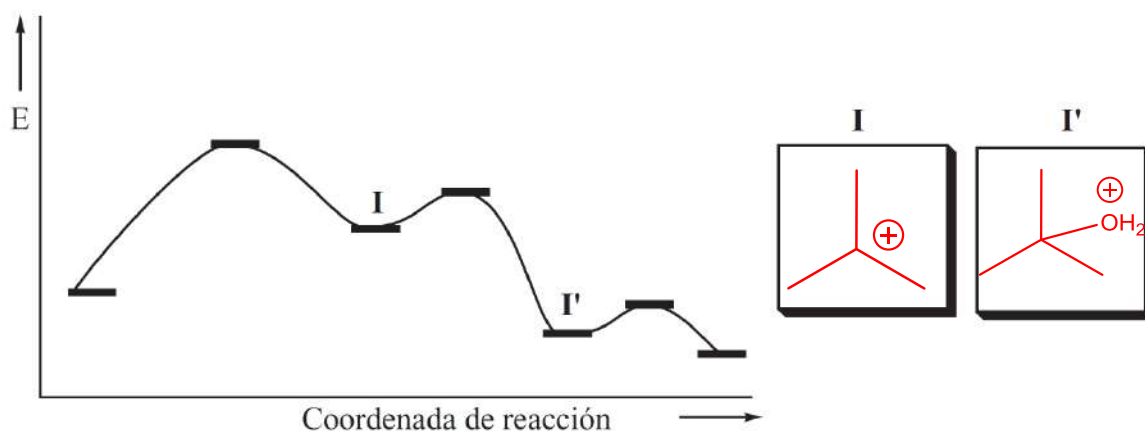
$V = k [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]$ ☐ $V = k [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ ☒

$V = k [\text{HO}^-]$ ☐ $V = k [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]^2$ ☐

(c) ¿Señala cuál de los siguientes esquemas representan mejor al estado de transición de la etapa determinante de la velocidad del proceso A? **2 pts**

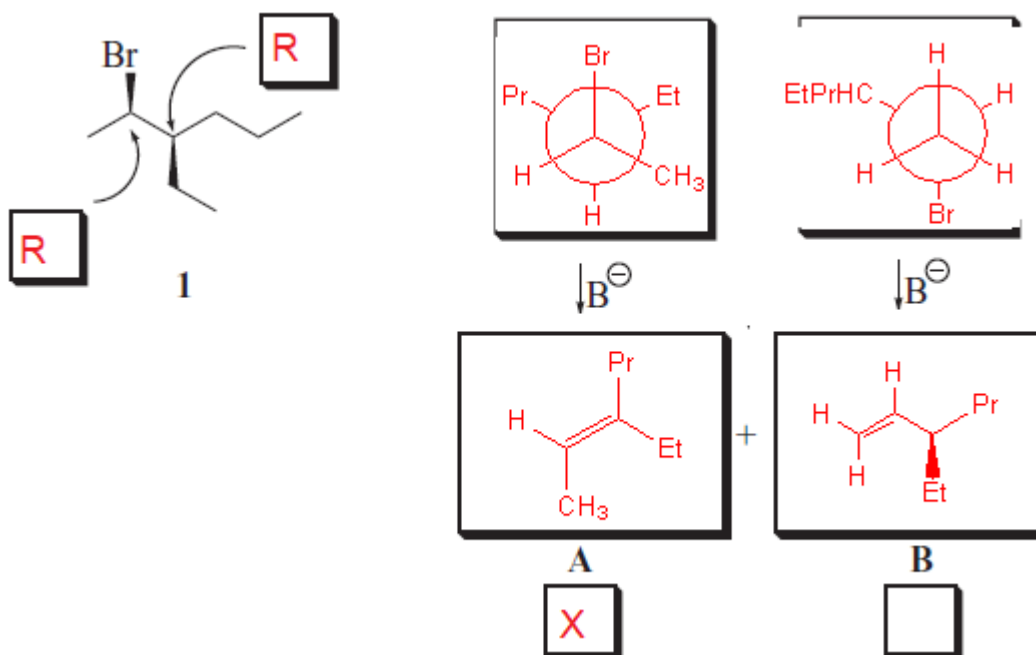


(d) Completa el diagrama energético de la reacción B indicando en los recuadros las estructuras de los intermediarios I y I'. **2 pts. cada uno**



B- El compuesto 1 reacciona con EtONa/EtOH para dar una mezcla de alquenos A y B. Total: **12 pts**

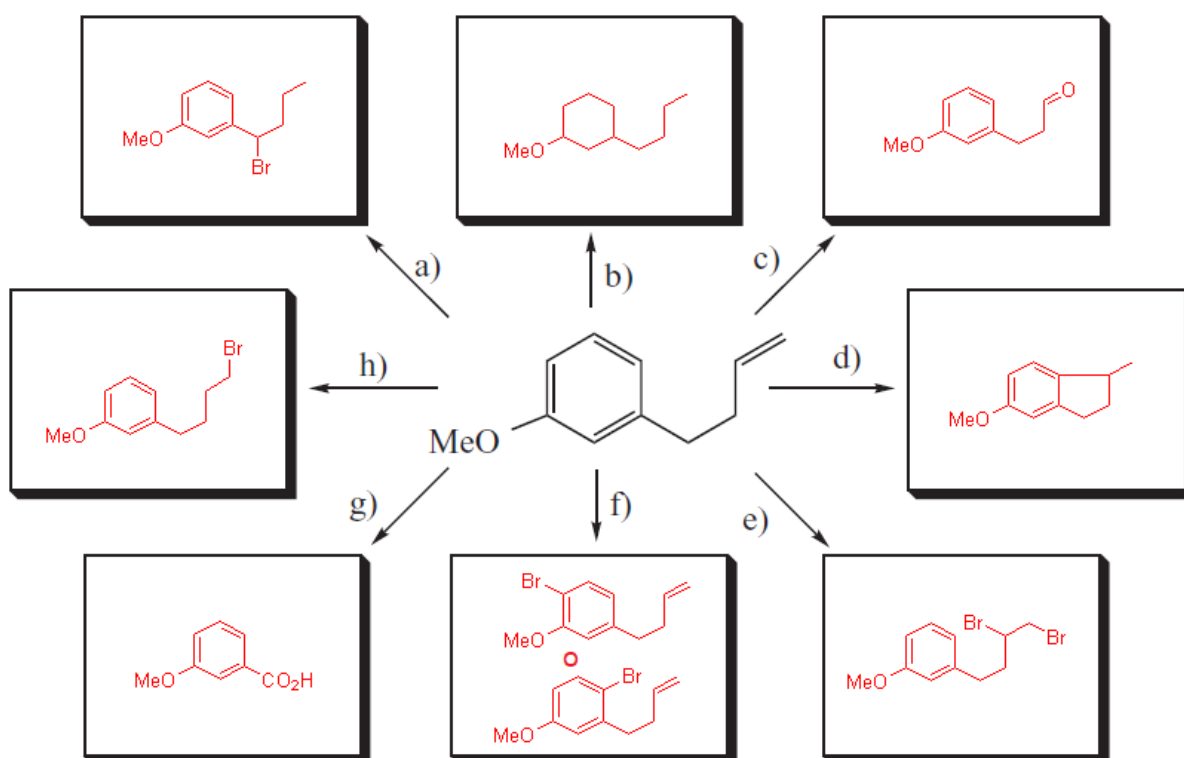
- Asigna la configuración de los carbonos 2 y 3. **1.5 pts cada uno**
- Dibuja la proyección de Newman a lo largo del enlace C₂-C₃ en la conformación más favorable para la reacción. **2 pts cada uno**
- Dibuja las estructuras de los productos A y B. **2 pts cada uno (A, 1 pt si la estereoquímica es la incorrecta; B, 1 pt si no pone estereoquímica en el C₃)**
- Marca con una cruz cuál es el producto mayoritario de la reacción. **1 pt**



Ejercicio 2 (45 Puntos)

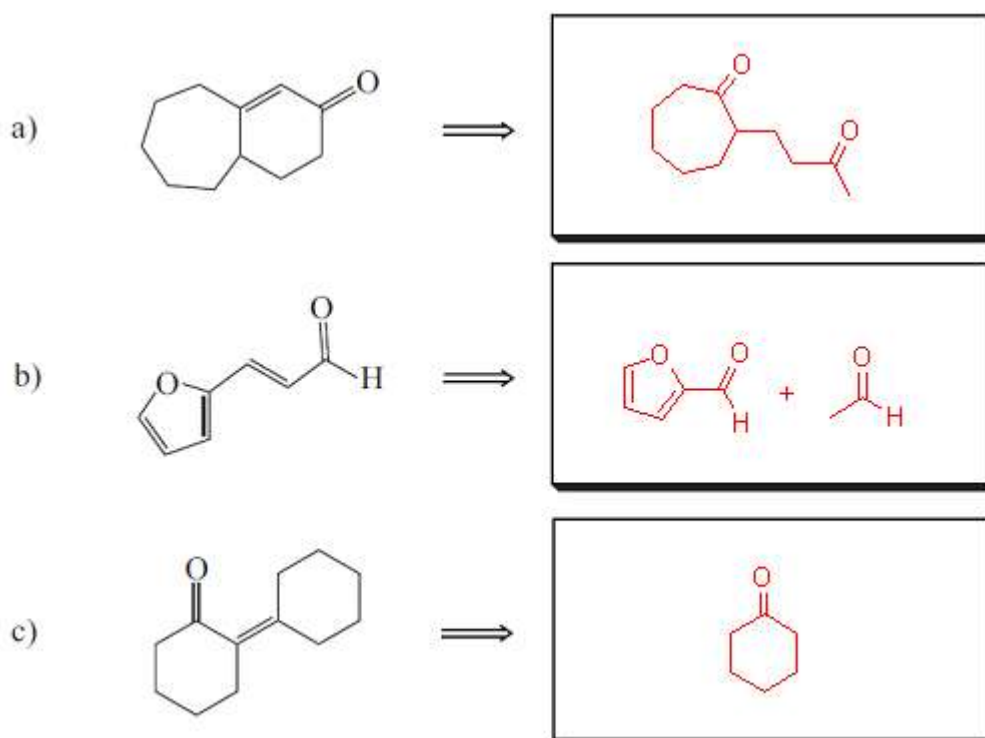
A. De emplearse solo como disolventes para la explotación del caucho, hace más de dos siglos, los compuestos aromáticos se han convertido hoy en día en uno de los elementos básicos en prácticamente todas las industrias relacionadas con la química, desde el sector farmacéutico y cosmetológico, hasta la generación de agroquímicos o polímeros de nueva generación. El conocimiento de las reacciones que involucran a este grupo funcional, tanto en el anillo como en las cadenas laterales, es de fundamental importancia para poder seguir desarrollando compuestos líderes en los distintos campos.

Completa el siguiente esquema utilizando los reactivos que figuran a continuación. No es necesario indicar la estereoquímica de los productos. **4 pts cada uno. Total: 32 puntos**



Reactivos: a) 1. H_2/PtO_2 / 1 atm., 2. NBS; b) H_2/Ni / 25 atm., 250 °C; c) 1. O_3 , 2. $\text{S}(\text{CH}_3)_2$; d) H^+ catalítico; e) Br_2/CCl_4 ; f) Br_2 , FeBr_3 (1 equivalente); g) 1. $\text{KMnO}_4/\text{HO}^-$, calor; 2. H_3O^+ ; h) HBr , $h\nu$

B. Dibuja los precursores por condensación aldólica de los siguientes compuestos carbonílicos α,β -insaturados. **5 pts para a), 4 pts para b) y 4 pts para c). Total: 13 puntos.**



Ejercicio 3 (35 Puntos)

Parte A

Se cuenta en el laboratorio con tres soluciones (**A**, **B** y **C**) de distintas sustancias. La solución **A** contiene cloruro de amonio (NH_4Cl) en una concentración de 0,750 M. La solución **B** contiene ácido perclórico (HClO_4) y su pH es 3,50. Por último, la solución **C** contiene 2,000 g de ácido cloroacético (al que podrás llamar HClAc) en 250,0 mL de solución.

Datos: $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4,75$; $\text{pK}_a \text{HClAc} = 2,87$; $\text{pK}_w = 14$; $M_{\text{HClAc}} = 94,5 \text{ g/mol}$

- a) Escribe la/s reacción/es que pone/n de manifiesto el comportamiento del ácido cloroacético como ácido, y la expresión de su constante de acidez. **(1 punto)**

Reacción: $\text{HClAc}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{ClAc}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$ (0,5 puntos parciales)

O bien: $\text{HClAc}(aq) \rightleftharpoons \text{ClAc}^-(aq) + \text{H}^+(aq)$

Expresión de la constante de acidez: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]}$ (0,5 puntos parciales)

O bien: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]}$

- b) Ordena a las soluciones **A**, **B** y **C** según concentración molar de protones creciente. Debes presentar los cálculos que consideres necesarios para justificar tu respuesta y que la misma sea considerada como válida. **(6 puntos)**

Para responder este ítem, primero es necesario calcular la concentración molar de protones en cada una de las soluciones.

Solución **A**: $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,750 \text{ M}$

Dado que su K_a de $\text{NH}_4^+ = 5,62 \times 10^{-10}$ y, entonces, $K_a \times 1000 < [\text{NH}_4\text{Cl}]$ el NH_4^+ se disociará en menos del 1% y directamente la concentración molar de H^+ en esta solución se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{NH}_4\text{Cl}]} = \sqrt{5,62 \times 10^{-10} \times 0,750} = 2,05 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (2,5 \text{ puntos parciales})$$

(obviamente que se acepta como válida la resolución de la expresión cuadrática, que surge de no despreciar la disociación del NH_4^+)

Solución **B**: HClO_4 de $\text{pH} = 3,50$

Acá, la concentración molar de H^+ sale directamente de:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,50} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Solución **C**: 2,000 g de HClAc en 250,0 mL de solución

Primero calculamos la concentración molar de la solución:

$$[\text{HClAc}] = \frac{m}{M \times V} = \frac{2,000 \text{ g} \times \text{mol}}{94,5 \text{ g} \times 0,250 \text{ L}} = 8,47 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Acá, como K_a de $\text{HClAc} = 1,35 \times 10^{-3}$ entonces no se puede despreciar la disociación del HClAc . Para conocer la concentración molar de H^+ es necesario recurrir a los balances de masa y de carga, y resolver la expresión cuadrática en H^+ .

BM: $[\text{HClAc}]_{\text{total}} = 8,47 \times 10^{-2} \text{ M} = [\text{HClAc}] + [\text{ClAc}^-]$

BQ: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClAc}^-]$, y como se espera un pH bastante menor que 7, entonces $[\text{OH}^-]$ es despreciable y el BQ nos queda: $[\text{H}^+] = [\text{ClAc}^-]$.

Reemplazando esto último en BM: $[\text{HClAc}] = 8,47 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{H}^+]$

Luego, planteamos la expresión de la constante de acidez y reemplazamos por las expresiones que encontramos arriba, para que la única incógnita sea $[\text{H}^+]$:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]} = 1,35 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{8,47 \times 10^{-2} - [\text{H}^+]}$$

Al resolver la expresión cuadrática obtenemos que $[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ **(2,5 puntos parciales)**

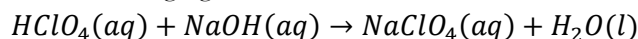
De esta manera, según concentración molar de protones creciente:

Solución A < Solución B < Solución C **(0,5 puntos parciales)**

- c) Si a 50,0 mL de la solución **B** se le agregan 25,0 mL de solución de NaOH $7,50 \times 10^{-4} \text{ M}$, determina el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **(3 puntos)**

La solución **B** corresponde a HClO_4 de $\text{pH} = 3,50$. Como se trata de un ácido fuerte, entonces:

$[\text{HClO}_4] = 10^{-\text{pH}} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ M}$. Al agregar solución de NaOH ocurre una reacción de neutralización:



Para conocer el pH de la solución resultante, primero debemos conocer las concentraciones molares de HClO_4 y de NaOH corregidas por la dilución efectuada:

$$[\text{HClO}_4]_{\text{dil}} = \frac{[\text{HClO}_4]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HClO}_4}}{V_{\text{total}}} = \frac{3,16 \times 10^{-4} \text{ M} \times 50,0 \text{ mL}}{75,0 \text{ mL}} = 2,11 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}} = \frac{7,50 \times 10^{-4} \text{ M} \times 25,0 \text{ mL}}{75,0 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Como $[\text{HClO}_4]_{\text{dil}} < [\text{NaOH}]_{\text{dil}}$ y como la reacción de neutralización es completa, entonces el pH será básico y estará dado por el exceso de NaOH agregado:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{dil}} - [\text{HClO}_4]_{\text{dil}} = 3,90 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Luego: } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 2,56 \times 10^{-10} \text{ M} \quad \text{y, entonces: } \text{pH} = 9,59 \quad (2 \text{ puntos parciales})$$

d) Indica si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) en los recuadros correspondientes: **(2,5 puntos: 0,5 por cada respuesta asignada correctamente)**

1. Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones **A**, **B** y **C** la concentración molar de ClAc^- en el equilibrio será despreciable frente a la de HClAc .
2. Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones **A** y **B**, el grado de disociación del HClO_4 no se ve modificado.
3. Si se agrega cloroacetato de sodio a la solución **C** hasta que $[\text{HClAc}] = [\text{ClAc}^-]$, el pH de la solución resultante será aproximadamente 2,87.
4. Es posible preparar una solución reguladora de $\text{pH} \sim 9$ agregando NaOH(s) a la solución **A**.
5. Si a 100,0 mL de la solución **B** se le agrega NaOH (s) hasta que $n_{\text{HClO}_4} = n_{\text{NaOH}}$ se obtiene una solución reguladora de $\text{pH} = 7,00$.

I

C

C

C

I

e) Si a 25,0 mL de la solución **A** se le agrega igual volumen de una solución de NaOH 0,100 M, ¿cuál es el pH de la solución resultante? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **(5 puntos)**

La solución **A** corresponde a NH_4Cl 0,750 M.

Al agregar solución de NaOH ocurre una reacción de neutralización:



Para conocer el pH de la solución resultante, primero debemos conocer las concentraciones molares de NH_4Cl y de NaOH corregidas por la dilución efectuada:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,750 \text{ M} \times 25,0 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} = 0,375 \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,100 \text{ M} \times 25,0 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} = 0,050 \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Como la reacción de neutralización es completa, y como la concentración molar de NaOH agregada es menor a la de NH_4Cl , se puede plantear lo siguiente:

$$[\text{NH}_3] = [\text{NaOH}]_{\text{dil}} = 0,050 \text{ M} \quad (1 \text{ punto parcial})$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{dil}} - [\text{NaOH}]_{\text{dil}} = 0,325 \text{ M} \quad (1 \text{ punto parcial})$$

Dado que $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 0,154$ la solución resultante es una solución reguladora basada en NH_3 y NH_4^+ y el pH será cercano al pK_a del NH_4^+ (9,25). Como además, en estas condiciones, tanto la concentración de H^+ como la de OH^- serán despreciables frente a las de Na^+ , NH_3 , NH_4^+ y Cl^- , entonces las concentraciones de NH_3 y de NH_4^+ en el equilibrio serán las calculadas anteriormente (son despreciables los procesos de hidrólisis). En otras palabras, es válida la ecuación de Henderson en estas condiciones.

De esta manera, del planteo de la ecuación de Henderson, es posible obtener el pH de la solución:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = 9,25 + \log \left(\frac{0,050 \text{ M}}{0,325 \text{ M}} \right) = 8,44 \quad (2 \text{ puntos parciales})$$

Si ahora a 100,0 mL de una solución de NH_4Cl 0,0250 M le agregas un dado volumen, V , de solución de ácido cloroacético de idéntica concentración, se verifica que el pH de la solución mezcla es 2,70.

- f) Calcula las siguientes relaciones de concentraciones: $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ y $[\text{ClAc}^-]/[\text{HClAc}]$.
(1 punto)

El pH de la solución mezcla es 2,70. Entonces, se sabe que $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$

Luego, al plantear la expresión de la constante de acidez para cada ácido presente, es posible obtener las relaciones de concentraciones que se piden:

$$K_{a \text{ HClAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]} = 1,35 \times 10^{-3} \Rightarrow \frac{[\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]} = \frac{1,35 \times 10^{-3}}{2,00 \times 10^{-3}} = 0,675 \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$K_{a \text{ NH}_4^+} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,62 \times 10^{-10} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{5,62 \times 10^{-10}}{2,00 \times 10^{-3}} = 2,81 \times 10^{-7} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

- g) Determina V . Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. (5 puntos)

La resolución del ítem anterior sirve para darnos cuenta de que en la solución mezcla es posible despreciar la hidrólisis del NH_4^+ . De todas maneras, era evidente esta conclusión: la solución mezcla tiene $\text{pH} = 2,70$ y la pK_a del NH_4^+ es 9,25. Es decir, a $\text{pH} = 2,70$ la concentración de NH_3 es despreciable frente a la de NH_4^+ . En el caso del HClAc , tanto la concentración de HClAc en el equilibrio como la de ClAc^- serán apreciables. Planteemos los BM del sistema:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,0250 \text{ M} \times 100,0 \text{ mL}}{100,0 \text{ mL} + V} = [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$[\text{HClAc}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{HClAc}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HClAc}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,0250 \text{ M} \times V}{100,0 \text{ mL} + V} = [\text{HClAc}] + [\text{ClAc}^-] \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Como el NH_4^+ no hidroliza, entonces solo debemos tener en cuenta el equilibrio ácido-base del HClAc para resolver este ítem. Esto nos dice que la concentración de H^+ de la solución mezcla estará dada únicamente por la disociación del HClAc , por lo tanto, en el equilibrio: $[\text{ClAc}^-] = [\text{H}^+] = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$. (1 punto parcial)

Para conocer la concentración molar de HClAc en el equilibrio recurrimos a la expresión de la constante de acidez de este ácido:

$$K_{a\text{ HClAc}} = \frac{[H^+][ClAc^-]}{[HClAc]} = 1,35 \times 10^{-3} = \frac{(2,00 \times 10^{-3})^2}{[HClAc]} \Rightarrow [HClAc] = 2,96 \times 10^{-3} M \text{ (1 punto parcial)}$$

Entonces:

$$\frac{0,0250 M \times V}{100,0 \text{ mL} + V} = [HClAc] + [ClAc^-] = 2,00 \times 10^{-3} M + 2,96 \times 10^{-3} M = 4,96 \times 10^{-3} M$$

Nos queda, entonces, una expresión donde la única incógnita es V. Despejándola, obtenemos que:

$$V = 24,8 \text{ mL. (2 puntos parciales)}$$

Se cuenta en el laboratorio con una solución basada en NH_3/NH_4Cl , de la cual se conoce que $[NH_3] = 0,480 M$ y que $[NH_4^+] = 0,270 M$.

- h) Si a 100 mL de dicha solución se le agregan 5 milimoles de HCl (sin cambio de volumen), determina la variación de pH ($\Delta pH = pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}}$) que se produce. **(4,5 puntos)**

Primero calculamos el pH_{inicial} . Como $[NH_3]/[NH_4^+] = 1,778$ entonces tenemos una solución reguladora y el pH será cercano a la pK_a del NH_4^+ (9,25). Dado el pH esperado y la alta concentración de las especies que componen la solución reguladora, entonces para calcular el pH_{inicial} podemos usar la ecuación de Henderson:

$$pH_{\text{inicial}} = pK_a + \log \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) = 9,25 + \log \left(\frac{0,480 M}{0,270 M} \right) = 9,50 \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

Al agregar HCl a esta solución, ocurrirá la siguiente reacción: $NH_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$
La concentración de HCl agregada será:

$$[HCl]_{\text{agregada}} = \frac{n_{HCl}}{V_{sc}} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 L} = 0,050 M \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

Comparando con $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$ de la solución original, se deduce que se seguirá teniendo una solución reguladora, y que entonces el pH seguirá siendo cercano a la pK_a del NH_4^+ (9,25). De esta manera, $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$ en la solución final se pueden calcular de la siguiente manera:

$$[NH_3]_{\text{final}} = [NH_3]_{\text{inicial}} - [HCl]_{\text{agregada}} = 0,430 M \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

$$[NH_4^+]_{\text{final}} = [NH_4^+]_{\text{inicial}} + [HCl]_{\text{agregada}} = 0,320 M \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

Como $[NH_3]/[NH_4^+] = 1,344$ efectivamente seguimos teniendo una solución reguladora y, entonces, el pH_{final} se puede calcular empleando la ecuación de Henderson:

$$pH_{\text{final}} = pK_a + \log \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) = 9,25 + \log \left(\frac{0,430 M}{0,320 M} \right) = 9,38 \text{ (1 punto parcial)}$$

$$\text{Luego, } \Delta pH = pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}} = -0,12$$

(1,5 puntos parciales ; asignar solo 0,5 puntos si no se tiene en cuenta el signo negativo)

Parte B

$$\text{Datos: } K_{ps} \text{ BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps} \text{ PbSO}_4 = 6,3 \times 10^{-7}$$

(puedes suponer despreciable la hidrólisis del SO_4^{2-} para todos los cálculos que debas realizar)

- i) Se agregan 1×10^{-3} moles de $BaSO_4$ sólido a 100,0 mL de agua destilada. Determina la concentración de Ba^{2+} y de SO_4^{2-} que tendrá la solución resultante. Puedes suponer que el agregado del sólido no modifica el volumen de la solución. **(4 puntos)**

Primero calculamos las concentraciones molares totales de Ba^{2+} y de SO_4^{2-} :

$$[Ba^{2+}]_{total} = \frac{n BaSO_4}{V} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 1 \times 10^{-2} M$$

$$[SO_4^{2-}]_{total} = \frac{n BaSO_4}{V} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 1 \times 10^{-2} M \quad (0,5 \text{ puntos parciales por ambas expresiones})$$

Al agregar $BaSO_4(s)$ al agua, y por tratarse de una sal insoluble, puede darse el siguiente equilibrio de solubilidad: $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad K_{ps} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$

Para saber si precipitará $BaSO_4(s)$ en estas condiciones podemos calcular el siguiente producto iónico, y comparar su valor con el de K_{ps} :

$$[Ba^{2+}]_{total} \times [SO_4^{2-}]_{total} = 1 \times 10^{-4} \gg K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$$

Esto nos indica que obtendremos una solución saturada de $BaSO_4$. Entonces, las concentraciones molares de Ba^{2+} y de SO_4^{2-} en dicha solución estarán dadas por la solubilidad del $BaSO_4$ (S).

$$[Ba^{2+}]_{sc} = [SO_4^{2-}]_{sc} = S \quad (1,5 \text{ puntos parciales})$$

$$\text{Reemplazando en la expresión de } K_{ps}: K_{ps} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} = S^2$$

Y resolviendo se obtiene que: $S = 1,05 \times 10^{-5} M$. (1 punto parcial)

Finalmente:

$$[Ba^{2+}] = 1,05 \times 10^{-5} M \quad (0,5 \text{ puntos parciales}) \text{ y } [SO_4^{2-}] = 1,05 \times 10^{-5} M \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

- j) Indica si la siguiente afirmación es correcta o incorrecta, justificando tu respuesta con los cálculos que consideres convenientes: “Si se agrega $Na_2SO_4(s)$ a una solución donde $[Pb^{2+}] = 1000 \times [Ba^{2+}]$ se observa que el primer sólido que precipita es el $PbSO_4$ ”. Ten en cuenta que es necesario justificar adecuadamente tu respuesta para obtener el puntaje asignado a este ítem. (3 puntos)

Vamos a calcular cuál de las dos sales precipitará con la menor concentración de SO_4^{2-} agregada, sabiendo que en la solución se cumple que $[Pb^{2+}] = 1000 \times [Ba^{2+}]$.

$$K_{ps BaSO_4} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} = 1,1 \times 10^{-10} \quad (\text{eq. 1})$$

$$K_{ps PbSO_4} = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{PbSO_4} = 6,3 \times 10^{-7} \quad (\text{eq. 2})$$

Donde $[SO_4^{2-}]_{BaSO_4}$ corresponde a la concentración molar de SO_4^{2-} necesaria en solución para que comience a precipitar $BaSO_4$, mientras que $[SO_4^{2-}]_{PbSO_4}$ corresponde a la concentración molar de SO_4^{2-} en solución para que comience a precipitar $PbSO_4$.

Luego, como $[Pb^{2+}] = 1000 \times [Ba^{2+}]$ reemplazamos esto en la expresión de K_{ps} del $PbSO_4$:

$$K_{ps PbSO_4} = 1000 \times [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{PbSO_4} = 6,3 \times 10^{-7} \quad (\text{eq. 3})$$

Si ahora hacemos (eq. 3 / eq. 1):

$$\frac{6,3 \times 10^{-7}}{1,1 \times 10^{-10}} = 5727,27 = \frac{1000 \times [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{PbSO_4}}{[Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{BaSO_4}}$$

$$\text{Si simplificamos y reordenamos, obtenemos que: } 5,727 \times [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} = [SO_4^{2-}]_{PbSO_4}$$

Esto nos dice que se necesita una concentración mayor de SO_4^{2-} en solución para que comience a precipitar $PbSO_4$ en estas condiciones.

Por lo tanto, la afirmación es **incorrecta**. (3 puntos si se llega a esta conclusión, realizando una justificación con cálculos. Si parte de suponer alguna concentración inicial para uno de los cationes, se sugiere asignar 1,5 puntos en caso de llegar a la conclusión correcta).

