

Oposición 2015.

Alicante.

Ejercicio N° 5.-

Se desea separar cuantitativamente los cationes calcio y estroncio de una disolución que es $0,01\text{ M}$ en cada uno de los cationes, mediante adición de NaOH a un litro de disolución. Indicar en qué intervalo de pH tendrá lugar dicha separación.

Datos: K_{ps} a 25°C son:

$$K_{ps} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$$

$$K_{ps} [\text{Sr}(\text{OH})_2] = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}^3$$

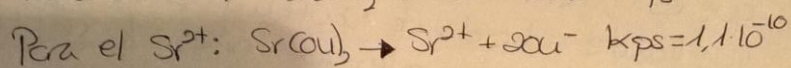
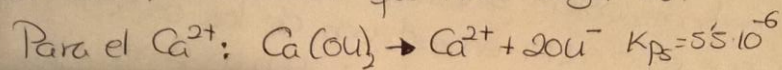
Precipitación fraccionada: técnica en la que 2 o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante un reactivo \Rightarrow un ion precipita mientras que los otros permanecen en disolución.

Para que esto suceda, es necesario que exista una diferencia significativa en la solubilidad de las sustancias a separar (diferencia significativa en sus valores de K_{ps}).

El valor de K_{ps} nos permite la solubilidad de un compuesto \Rightarrow cuanto menor sea su valor, menos

soluble será el compuesto. Esto nos lleva a poder deducir qué catión precipitará antes: el que tenga menor valor de K_{ps} .

Cuando poseemos Ca^{2+} y Sr^{2+} en contacto con NaOH , la reacción que tiene lugar es:



Para que precipite el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el $\text{Sr}(\text{OH})_2$ debe cumplirse que:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \geq K_{ps} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \geq 5,5 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \geq K_{ps} \Rightarrow [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \geq 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Calculamos los respectivos $[\text{OH}^-]$ para que se produzcan los precipitados. ($[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Sr}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$)

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 5,5 \cdot 10^{-4} \rightarrow [\text{OH}^-] = 0,023 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\lg(\text{OH}^-) = 1,63$$

$$\text{pH} \geq 12,37.$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,1 \cdot 10^{-8} \rightarrow [\text{OH}^-] = 1,05 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\lg(\text{OH}^-) = 3,97$$

$$\text{pH} > 10,03$$

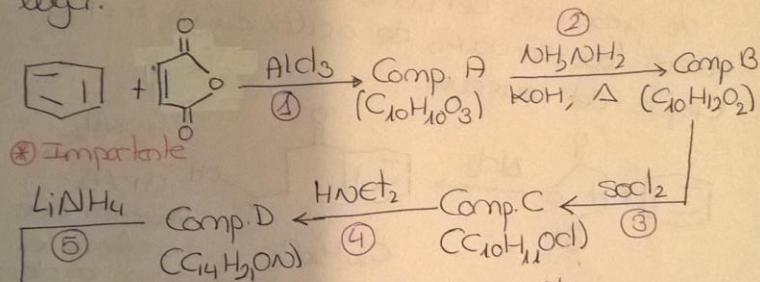
A un $\text{pH} \geq 10,03$ comienza a precipitar el SrCO_3 mientras que el Ca^{2+} permanece en disolución. Este comenzará a precipitar a $\text{pH} \geq 12,37$.

Por tanto, en el intervalo $10,03 \leq \text{pH} \leq 12,37$ se pueden separar los cationes.

• Ejercicio N°4.

Nota: Falta desarrollar de forma detallada cada una de las reacciones.

Completar la siguiente secuencia de síntesis indicando en cada paso la reacción que tiene lugar.



* Importante

- ① Acilación Friedel Crafts.
 ② Reacción de Wolff Kishner

③ Sustitución de un grupo OH por un $\text{Cl} \Rightarrow$ obtención de un haluro de ácido.

④ Reacción de sustitución \Rightarrow Formación de la amina.

⑤ Reducción de la amida a amina.

*Importante: El benceno tiene un sextete de e^- completos para sí mismo y, como consecuencia, posee una alta E de resonancia \Rightarrow \uparrow estabilidad y no participa en reacciones térmicas de Diels-Alder.

La presencia del anillo insaturado, que se adiciona a bajas T y es muy buen dienófilo, nos llevaría a pensar en una reacción de D.A., pero tenemos que tener en cuenta que el benceno es ierte como dieno.

La presencia del ácido de Lewis ($AlCl_3$) favorecerá los reacciones de acilación de Friedel-Crafts del benceno.

