XXV Comunidad de Madrid
27 al 29 de abril 2012
OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

# EXAMEN DE PROBLEMAS

## INSTRUCCIONES

1. Se presentan cuatro problemas para resolver en un tiempo máximo de **3 horas**.
2. Escribir el **código de alumno** en cada una de las hojas de los problemas. No deben existir ningún tipo de señal que identifique al alumno en las hojas de los problemas, con el fin de garantizar el anonimato.
3. Los apartados de los problemas deben resolverse en el espacio asignado.
4. Las soluciones deben escribirse en su recuadro correspondiente.
5. Tienen folios en blanco que pueden usarse para realizar operaciones y que NO deben entregarse al finalizar el examen.
6. No se permiten calculadoras programables ni Sistemas Periódicos.
7. Pueden usarse bolígrafos de tinta azul o negra.
8. NO SE PERMITE LA ENTRADA AL EXAMEN CON TELÉFONO MÓVIL U OTRO DISPOSITIVO ELECTRÓNICO.
9. Cada problema puntúa un máximo de diez puntos.
10. Suerte y a por los problemas.

XXV Comunidad de Madrid
27 al 29 de abril 2012
OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

# EXAMEN DE PROBLEMAS

CÓDIGO DEL ALUMNO: _____

## Identificación del Alumno:

Apellidos:_____

Nombre:_____

NIF: _____

Nombre del Centro Educativo: _____

Localidad: _____

Distrito Universitario: _____

Comunidad Autónoma: _____

Nota: No olvide transcribir el código de alumno a las hojas del examen.

## PROBLEMA nº 1: Aplicaciones del Cromo y del anión dicromato (2–).

## Parte A. Control de alcoholemia (5 puntos)

El etanol ingerido con las bebidas alcohólicas pasa a la sangre desde el estómago e intestino. La sangre se oxigena en los pulmones liberando dióxido de carbono y el etanol consumido con las bebidas y que se emiten en la espiración. La concentración de etanol en la sangre es unas 2000 veces más alta que en el aire espirado.
La detección de alcohol consiste en la reacción del etanol con dicromato de potasio [heptaoxidodicromato(VI) de dipotasio] en medio ácido, formándose ácido etanoico (acético), incoloro, e iones $Cr^{3+}$, de color verde. El aparato medidor (alcoholímetro) del etanol espirado por una persona consta de un globo de 1 L de volumen donde se produce la reacción anterior. La medida del alcohol espirado al soplar en el globo se basa en comparar la intensidad de esta coloración debida a los iones $Cr^{3+}$ producidos en la reacción anterior frente a otra disolución patrón, que se registra en un valor numérico referido a *gramos de alcohol por litro de sangre (g/L)*.

Datos de masas molares (g mol-1): H = 1; C = 12; O = 16; K = 39; Cr = 52

A.1 Escriba la reacción ajustada entre los aniones dicromato, en medio ácido, y el etanol: ( 1 punto):

2 x [$Cr_2O_7^{2-}$ + 14 $H^+$ + 6 $e^-$ →2 $Cr^{3+}$ + 7 $H_2O$ ]

3 x [$CH_3$-$CH_2OH$ +$H_2O$ → $CH_3$-COOH + 4 $e^-$ + 4$H^+$]

**Solución**: **2 $Cr_2O_7^{2-}$ + 16 $H^+$ + 3 $CH_3$-$CH_2OH$ → 4 $Cr^{3+}$+ 11 $H_2O$ + 3 $CH_3$-COOH**

**A.2 Determine, a partir de los cambios de estado de oxidación, cuál es el agente oxidante y cuál es el reductor: ( 1 punto)**

El estado de oxidación del Cr cambia de +6 a +3, intercambiando 3 electrones (gana) por cada cromo.
El estado de oxidación del C cambia de -2 a 0, intercambiando 2 electrones (pierde) por cada carbono.

**Solución**: El agente oxidante es el **anión dicromato** (2–) y el agente reductor el **etanol**.

**A.3 Indique el nombre y polaridad del electrodo (ánodo o cátodo) en el que se produce la oxidación y la reducción en una celda voltaica: (1 punto)**

La oxidación se produce en el ánodo (polo –) y la reducción en el cátodo (polo +).

**A.4 Calcule la cantidad (en mol) de etanol espirado por litro de aire cuando el alcoholímetro señala una lectura de 0,5 g/L. (1 punto)**

C(sangre) = n/V = 0,5/46/1 = 0,0109 mol/L
Al ser 2000 veces mayor la concentración en sangre que en aire, la concentración de etanol sería:
C(aire) = 0,0109/2000 = $5,45.10^{-6}$ mol/L

Solución: n **= $5,45.10^{-6}$ mol**

**A.5 Calcule qué masa (en mg) de dicromato de potasio reacciona cuando la lectura del alcoholímetro es 0,5 g/L de sangre. (1 punto)**

Según la estequiometria de la reacción: n(etanol)/3 = n($K_2Cr_2O_7$)/2
n($K_2Cr_2O_7$)= (2/3) n(etanol) = $3,63.10^{-6}$ mol
m = $3,63.10^{-6}$ mol x 294 $g.mol^{-1}$ = **1,07 mg**

**Solución: m= 1,07 mg**

## Parte B. Cromado de metales (5 puntos)

El recubrimiento electrolítico con cromo se usa para proteger las superficies metálicas de la corrosión, mejorar su resistencia, reducir su coeficiente de rozamiento e incluso se usa con fines ornamentales. El llamado *cromo duro* es un depósito electrolítico de espesor igual o mayor de 0,1 mm. El producto de partida se obtiene disolviendo trióxido de cromo en agua, en una concentración de 300 g/L, al que se añaden unos 2 g/L de ácido sulfúrico. Deben adoptarse normas de seguridad estrictas en este proceso porque el cromo hexavalente es extremadamente tóxico.

**B.1 Si se parte de un litro de la disolución anterior y admitiendo que la especie predominante es el anión dicromato [$2CrO_3 + H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2H^+$], calcule la concentración (en mol $L^{-1}$) de la disolución de dicromato obtenido. (1 punto)**

[$CrO_3$] = 300/100 = 3 M ;
Según la estequiometria: [$Cr_2O_7^{2-}$] = 3 / 2 = **1,5 M**
**Solución: 1,5 mol $L^{-1}$**

**B.2 Para realizar el depósito de cromo sobre una placa metálica, ésta se utiliza como uno de los electrodos y el otro electrodo es de grafito o plomo; indique el nombre de cada electrodo y su signo, y el proceso que se produce en cada uno (oxidación o reducción). (1 punto)**

El cátodo es la placa metálica (electrodo **–**), donde se produce la reducción.

El ánodo es el grafito o plomo (electrodo **+**), donde se produce la oxidación.

**B.3 Calcule la cantidad de electricidad (en C) necesaria para depositar sobre la placa metálica 10 g de cromo metal. (1 punto)**

Datos: $F$ = 96500 C mol $^{-1}$.

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12\ e^- \rightarrow 2Cr + 7H_2O$

Con 6 F se depositará 1 mol (52 g) de Cr metal

Para 10 g de Cr: n = 10 g/52 g mol$^{-1}$ = 0,192 mol de Cr,requieren:

0,192 mol x 6 x 96500 C/mol = **1,11 x 10$^5$ C**

**Solución: Q = 1,11 x 10$^5$ C**

**B.4 Si el rendimiento (eficacia) real del proceso es del 60%, determine el tiempo necesario para depositar esos 10 g de cromo sobre la placa metálica, al pasar una corriente de 50 A. (1 punto)**

Q= I * t; t = 1,11 x 10$^5$ C / 50 A = 2223 s

Según el rendimiento: 2223 x 100 / 60 = **3706 s**

**Solución: t = 3706 s**

**B.5 Calcule el espesor (en mm) del depósito de cromo sobre las caras de una placa metálica cuadrada de 7,5 cm de lado (el espesor es despreciable); ¿se ha obtenido cromo duro? (1 punto)**

Datos: densidad (Cr) = 7,2 g cm$^{-3}$.

En cada cara se depositarán 5 g;

El área de cada cara es 7,5$^2$ = 56,25 cm$^2$;

se habrá depositado 5 g/56,25 cm$^2$ = 0,0889 g/cm$^2$;

el espesor del depósito será: 0,0889g cm$^{-2}$/ 7,2 g cm$^{-3}$ = 0,0123 cm = **0,123 mm**

**Solución**: espesor = **0,123 mm**

**Solución: SÍ** es cromo duro, al ser mayor que 0,1 mm

## PROBLEMA nº 2: Análisis del agua de un acuario.

La calidad del agua de un acuario para mantener con vida a los peces se puede observar analizando la concentración de iones cloruro. Para ello se realiza una valoración con nitrato de plata en presencia de cromato de potasio que permite detectar el punto final por un cambio de color. La concentración de iones cloruro necesaria para mantener con vida los peces de un acuario es de 8 ppm ( 1 ppm = 1 mg $L^{-1}$). Se realiza el análisis de los iones cloruro del agua de un acuario, tomando una muestra de agua de 50 mL, a la que se añaden unas gotas de disolución de cromato de potasio y se valora con nitrato de plata de concentración $1{,}64\cdot10^{-3}$ $mol\cdot L^{-1}$. Cuando se han añadido 16,16 mL de la disolución de nitrato de plata aparece un color rojo-naranja.

| Masa Molares, g $mol^{-1}$ | |
|---|---|
| Ácido láctico = 90 | Lactato sódico = 112 |
| Ácido acético = 60 | Acetato sódico = 82 |
| Dihidrógenofosfato sódico = 119,98 | Hidrógenofosfato disódico = 141,96 |
| Cloruro amónico = 53,5 | Amoniaco = 17,03 |
| Masa molar (Cl) = 35,5 | |
| Productos de Solubilidad: | Cromato de plata: $K_{ps}=1{,}00\cdot10^{-12}$<br>Cloruro de plata: $K_{ps}=1{,}78\cdot10^{-10}$ |

**2.1 Escriba las dos reacciones ajustadas de precipitación que tienen lugar al realizar el análisis de los iones cloruro, una con la especie valorante y otra con la responsable del cambio de color en el punto final de la valoración. Indique el orden en que se producen las reacciones: (1 punto)**

**Solución**:

1º $Cl^- + Ag^+ \leftrightarrows AgCl(s)$

2º $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrows Ag_2CrO_4(s)$ rojo

**2.2 ¿Cuál es la concentración molar de iones cloruro en la muestra**? (1 punto)

Reacción de valoración: $Cl^- + Ag^+ \leftrightarrows AgCl(s)$

$n(Cl^-) = n(Ag^+)$

$$\frac{16{,}16mL\cdot1{,}64\cdot10^{-3}mol\cdot L}{1.000mL}=2{,}650\cdot10^{-5}moles\ de\ Cl^-$$

**Solución**: n = **2,650 $10^{-5}$** moles de $Cl^-$

**2.3 ¿La muestra de agua contiene cantidad suficiente de iones cloruro para mantener vivos los peces del acuario? (1 punto)**

$$\left[Cl^-\right] = \frac{2,650 \cdot 10^{-5} moles}{50,0 \cdot 10^{-3} L} = 5,3 \cdot 10^{-4} moles \cdot L^{-1}$$

$$mg_{Cl^-} = 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot 35,5 \cdot 10^{3} = 18,8$$

$$ppm\, Cl^- = 18,8$$

**Solución: Si** contiene cantidad suficiente de *$Cl^-$ al ser mayor que 8 ppm*

**2.4 Si la concentración de cromato de potasio en el punto final de la valoración realizada es de 0,020 mol·L$^{-1}$. Calcula la concentración de iones cloruro en la disolución cuando se forma el precipitado rojo-naranja.** (2 puntos)

$$\left[CrO_4^{2-}\right]_{punto\ final} = 0,020 mol\, L^{-1}$$

$Ag_2CrO_4(s) \leftrightarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$ ; $K_{ps}=1,00 \cdot 10^{-12}$

$$1,00 \cdot 10^{-12} = \left[Ag^+\right]^2 \cdot 0,020$$

$$\left[Ag^+\right] = 7,07 \cdot 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$$

$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$ $K_{ps}=1,78 \cdot 10^{-10}$

$$1,78 \cdot 10^{-10} = 7,07 \cdot 10^{-6} \left[Cl^-\right]$$

$$\left[Cl^-\right] = 2,52 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

**Solución**: $[Cl^-]$ = **2,52 10$^{-5}$** mol L$^{-1}$

**2.5 Para que esta valoración funcione correctamente, la disolución que se quiere valorar debe ser neutra o ligeramente básica, para ello se utiliza una disolución reguladora que fije el pH deseado. Seleccione de la lista de disoluciones reguladoras contenidas en la tabla siguiente, aquella que haga posible mantener el pH de la disolución a un valor de 7,2. Escriba los cálculos que permiten justificar esa elección. (1 punto)**

| TABLA: Disoluciones reguladoras | |
|---|---|
| DISOLUCIÓN | $K_a$ |
| Ácido láctico 0,1 mol·L$^{-1}$ / Lactato sódico 0,1 mol·L$^{-1}$ | 1,4·10$^{-4}$ |
| Ácido acético 0,1 mol·L$^{-1}$ / Acetato sódico 0,1 mol·L$^{-1}$ | 1,8·10$^{-5}$ |
| Dihidrógenofosfato sódico 0,1 mol·L$^{-1}$ / Hidrógenofosfato disódico 0,1 mol·L$^{-1}$ | 6,2·10$^{-8}$ |
| Cloruro amónico 0,1 mol·L$^{-1}$ / Amoniaco 0,1 mol·L$^{-1}$ | 5,6·10$^{-10}$ |

Las disoluciones reguladoras tienen una máxima capacidad de regulación cuando pH=p$K_a$. Por tanto, la disolución elegida es $NaH_2PO_4/Na_2HPO_4$ ya que su p$K_a$=-log [6,2·10$^{-8}$]=7,2.

$$K_a = \frac{\left[HPO_4^{2-}\right]\left[H^+\right]}{\left[H_2PO_4^-\right]} =$$

$$6,2 \cdot 10^{-8} = \frac{0,1 molL^{-1}\left[H^+\right]}{0,1 molL^{-1}}$$

$$pH = 7,2$$

**Solución**: $NaH_2PO_4/Na_2HPO_4$

**2.6 Utilizando la disolución reguladora elegida, calcule la masa en gramos, de ácido débil y de base conjugada que se necesitan disolver en agua destilada para preparar 500 mL de una disolución de pH=7,2. (1 punto)**

Masa de $NaH_2PO_4/Na_2HPO_4$ en 500mL:

$NaH_2PO_4$ y $Na_2HPO_4$; 0,1 moles / 1000 mL * 500mL = 0,05 moles de cada espécie.

La masa sería: m ($NaH_2PO_4$) = 0,05 moles * 119,98 g mol$^{-1}$ = **6,0 g**

m ($Na_2HPO_4$) = 0,05 moles * 141,96 g mol$^{-1}$ = **7,1 g**

**2.7 Para determinar la concentración de iones cloruro en otra muestra de agua, se utiliza el método de Volhard. Este método consiste en añadir un exceso de nitrato de plata a la muestra y el exceso de ión $Ag^+$ se valora con una disolución patrón de KSCN (tiocianato de potasio). El punto final se detecta por la formación del ión $FeSCN^{2+}$ de color rojo-parduzco. Si se añaden 50 mL de nitrato de plata $1{,}29\cdot10^{-3}$ mol·L$^{-1}$ a la muestra de agua y el exceso requiere 27,46 mL de KSCN $1{,}41\cdot10^{-3}$ mol·L$^{-1}$ para su valoración, calcule la concentración de iones cloruro en la muestra de agua. (3 puntos)**

Método de Volhard: muestra + $Ag^+_{exceso}$. La reacción es la siguiente:

$$Ag^+_{exceso} + SCN^- \leftrightarrows Ag\,SCN(s)$$

Y la valoración con el indicador es: $Fe^{3+} + SCN^- \leftrightarrows FeSCN^{2+}$ (rojo)

$$moles\ de\ Ag^+\ añadidos = 0{,}05L \cdot 1{,}29\cdot10^{-3} mol\cdot L^{-1} = 6{,}45\cdot10^{-5}$$

$$moles\ \ de\ Ag^+ que\, quedan = 27{,}46\cdot10^{-3} L \cdot 1{,}41\cdot10^{-3} mol\cdot L^{-1} = 3{,}87\cdot10^{-5}$$

$$moles\ \ de\ Cl^- en\, muestra = 6{,}45\cdot10^{-5} - 3{,}87\cdot10^{-5} = 2{,}58\cdot10^{-5}$$

$$\left[Cl^-\right] = \frac{2{,}58\cdot10^{-5} moles}{50{,}0\cdot10^{-3} L} = 5{,}16\cdot10^{-4} moles\cdot L^{-1}$$

**Solución**: $[Cl^-]$ = **5,16 10$^{-4}$** mol L$^{-1}$

## PROBLEMA nº 3: Estudio del equilibrio del fosgeno.

El gas fosgeno ($COCl_2$) es un importante componente químico industrial utilizado para hacer plásticos, tinturas, fármacos y pesticidas. En bajas concentraciones tiene un olor agradable como a heno recién cortado o maíz verde. Sin embargo, a altas concentraciones y temperatura ambiente es un gas venenoso. El fosgeno fue utilizado ampliamente durante la Primera Guerra Mundial como un agente asfixiante.

La reacción de disociación del fosgeno abajo indicada tiene un valor de la constante de equilibrio $K_p$ = 22,0 a 298 K. La reacción se inicia cuando se añade $COCl_2$ a un recipiente y posteriormente se alcanza el equilibrio. La presión total en equilibrio es 6,90 atm.

$$COCl_2\,(g) \rightleftarrows CO\,(g) + Cl_2\,(g)$$

| Tabla 1. | $COCl_2(g)$ | $CO(g)$ | $Cl_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| $S^0_f$ (298 K) /J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$ | 283,5 | 197,7 | 223,1 |

| Datos | R = 8,314 J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$ = 0,082 atm·L·mol$^{-1}$·K$^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|
| Masas Molares (g·mol$^{-1}$) | C = 12 | O = 16 | Cl = 35,5 |

**3.1 Calcule las presiones parciales de $COCl_2$ y CO en equilibrio. (2 puntos)**

| | $COCl_2(g)$ | $\leftrightarrows$ | $CO(g)$ | + | $Cl_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I(atm) | $\left(p_{COCl_2}\right)_0$ | | 0 | | 0 |
| c(atm) | - x | | + x | | + x |
| E(atm) | $\left(p_{COCl_2}\right)_0$-x | | x | | x |

$$K_p = 22{,}0 = \frac{x^2}{\left(p_{COCl_2}\right)_0 - x}$$

Para obtener el valor de x necesitamos $\left(p_{COCl_2}\right)_0$ en función de x

Sabemos que la presión total en el equilibrio es 6,90 atm, y que:

$$\left(p_T\right)_{eq} = \sum_i \left(p_i\right)_{eq} \Rightarrow 6{,}90atm = \left(p_{COCl_2}\right)_{eq} + \left(p_{CO}\right)_{eq} + \left(p_{Cl_2}\right)_{eq} = \left(p_{COCL_2}\right)_0 - x + x + x$$

$$6{,}90atm = \left(p_{COCL_2}\right)_0 + x \Rightarrow \left(p_{COCL_2}\right)_0 = 6{,}90atm - x$$

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_p = 22{,}0 = \frac{x^2}{6{,}90 - x - x} \Rightarrow x^2 = 22{,}0\left(6{,}90 - 2x\right) = 151{,}8 - 44x$$

$$x^2 + 44{,}0x - 151{,}8 = 0$$

Resolvemos la ecuación de segundo grado:

$x = 3{,}2atm$ . Se obtiene también un valor de x negativo pero no tiene sentido pues una presión no puede ser negativa.

$$\left(p_{CO}\right)_{eq} = \left(p_{Cl_2}\right)_{eq} = x = 3{,}2atm$$

$$\left(p_{COCl_2}\right)_{eq} = \left(p_T\right)_{eq} - \left(p_{CO}\right)_{eq} - \left(p_{Cl_2}\right)_{eq} = \left(6{,}90 - 3{,}2 - 3{,}2\right)atm = 0{,}5atm$$

Soluciones:

$P_{CO}$ = $P_{Cl2}$ = x = **3,2 atm**

$P_{COCl2}$ = $P_T$ - $P_{CO}$ - $P_{Cl2}$ = **0,5 atm**

**3.2 Calcule la fracción molar de $Cl_2$ en equilibrio. (1 punto)**

Para obtener la fracción molar de $Cl_2$ en equilibrio utilizamos:

$$\left(p_{Cl_2}\right)_{eq} = \left(p_T\right)_{eq}.\left(x_{CL_2}\right)_{eq} \Rightarrow \left(x_{Cl_2}\right)_{eq} = \frac{\left(p_{Cl_2}\right)_{eq}}{\left(p_T\right)_{eq}} = \frac{3{,}2atm}{6{,}90atm} = 0{,}46$$

**Solución**: $\boxed{\left(x_{Cl_2}\right)_{eq} = 0{,}46}$

**3.3 Calcule el grado de disociación del $COCl_2$. (1 punto)**

El grado de disociación se define como la cantidad de sustancia disociada entre la cantidad de sustancia inicial.

$$\alpha_{COCl_2} = \frac{x}{\left(p_{COCl_2}\right)_0}$$

Como hemos determinado en el apartado a) $\left(p_{COCl_2}\right)_0 = (6{,}90 - x)atm)$

Por lo tanto:

$\left(p_{COCl_2}\right)_0 = (6{,}90 - 3{,}2)atm) = 3{,}7atm$ ; $\alpha_{COCl_2} = \frac{3{,}2atm}{3{,}7atm} = 0{,}86$

Expresado en tanto por ciento sería: $\alpha_{COCl_2} = 86\%$

**Solución**: $\boxed{\alpha_{COCl_2} = 86\%}$

**3.4 Calcule el valor de la variación de la entalpía estándar para la reacción a 298 K. (2 punto)**

Para obtener $\Delta H_r^0(298K)$ utilizamos la expresión: $\Delta G_r^0(298K) = \Delta H_r^0(298K) - T\Delta S_r^0(298K)$

$\Delta G_r^0(298K)$ puede ser obtenida como: $\Delta G_r^0 = -RT\ln K_p$

y $\Delta S_r^0(298K)$ como: $\Delta S_r^0 = \sum_i n_i S_r^0(i) - \sum_j n_j S_r^0(j)$

Donde "i" se refiere a productos y "j" a reactivos.

$$\Delta G_r^0 = -8{,}314J.K^{-1}.mol^{-1}.298K.\ln 22{,}0 = -7{,}66kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta S_r^0 = (223{,}1 + 197{,}7 - 283{,}5)J.mol^{-1}.K^{-1} = 137{,}3J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta G_r^0 + T\Delta S_r^0 = -7{,}66kJ.mol^{-1} + 298K.137{,}3J.mol^{-1}.K^{-1}.\frac{1kJ}{10^3 J}$$

$$\Delta H_r^0 = (-7{,}66 + 40{,}9)kJ.mol^{-1} = 33{,}2kJ.mol^{-1}$$

Solución: $\Delta H_r^0 = 33{,}2kJ.mol^{-1}$

**3.5 Sin usar los datos en la Tabla 1, ¿podría predecir el signo de la variación de entropía estándar de la reacción? (1 punto)**

$\Delta S_r^0$ tiene que ser positivo porque aumenta el número de moles gaseosos al pasar de reactivos a productos y por lo tanto aumenta el desorden $\Rightarrow \Delta S_r^0 > 0$

**3.6 Si se aumenta la temperatura del sistema, ¿hacia dónde se desplazaría el equilibrio? (1 punto)**

Como la reacción es endotérmica, al aumentar la temperatura se favorece la reacción en el sentido en el que está escrita, por lo tanto al aumentar la temperatura el equilibrio se desplazará hacia los productos.

**3.7 En un recipiente de 1 L se introducen 2,0 g de $COCl_2$(g), 2,9 g de $Cl_2$(g) y 5,6 g de CO(g) a 298 K, ¿qué conclusión se puede extraer acerca de la dirección de la reacción bajo estas condiciones? (2 puntos)**

Para saber hacia dónde evolucionará la reacción necesitamos calcular el cociente de reacción $Q_p$ y compararlo con la constante de equilibrio, $K_p$.

$m_{COCl_2} = 2{,}0g \qquad M_{COCl_2} = (12+16+2.35{,}5)g.mol^{-1} = 99g.mol^{-1}$

$m_{Cl_2} = 2{,}9g \qquad M_{Cl_2} = 71g.mol^{-1}$

$m_{CO} = 5{,}6g \qquad M_{CO} = 28g.mol^{-1}$

Calculamos la cantidad de sustancia, en mol.

$$n_{COCl_2} = \frac{2{,}0g}{99g.mol^{-1}} = 0{,}020mol \; ; \; n_{Cl_2} = \frac{2{,}9g}{71g.mol^{-1}} = 0{,}041mol \; ; \; n_{CO} = \frac{5{,}6g}{28g.mol^{-1}} = 0{,}20mol$$

Ahora convertimos los moles a presiones utilizando la ecuación de los gases ideales pV=nRT

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow p_{COCl_2} = \frac{0{,}020mol.0{,}082atm.L.mol^{-1}.K^{-1}.298K}{1L} = 0{,}50atm$$

Del mismo modo se obtienen $p_{CO}$ y $p_{Cl_2}$:

$$p_{Cl_2} = \frac{0{,}041mol.0{,}082atm.L.mol^{-1}.K^{-1}.298K}{1L} = 1{,}0atm \; ;$$

$$p_{CO} = \frac{0{,}20mol.0{,}082atm.L.mol^{-1}.K^{-1}.298K}{1L} = 4{,}9atm$$

El cociente de reacción será: $Q_p = \frac{4{,}9.1{,}0}{0{,}50} = 9{,}8$

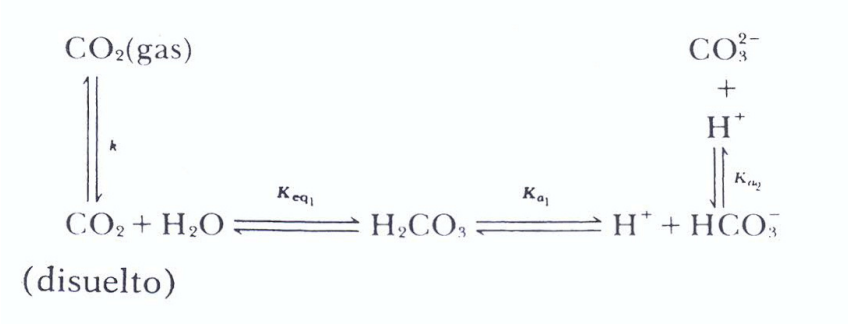
**Como $Q_p < K_p$ para alcanzar el equilibrio la reacción en estas condiciones evolucionará hacia la formación de productos.**

## PROBLEMA nº 4: Regulación del pH en la sangre.

La sangre es el fluido que transporta los gases de la respiración, los nutrientes y los productos de deshecho entre los diversos órganos y tejidos. El pH de la sangre se mantiene alrededor de 7,4 con una fluctuación mínima de tan sólo una décima de pH. Las alteraciones de la concentración de $H^+$ se atenúan gracias a los sistemas de amortiguación o regulación del organismo, que son de suma importancia para los seres vivos. Uno de los principales amortiguadores fisiológicos, junto con el fosfato, las proteínas o la hemoglobina es el sistema $HCO_3^-/CO_2$. Como la producción diaria de ión hidrógeno ($H^+$) en el organismo humano es enorme (entre 10000 y 15000 mmoles), los pulmones y los riñones participan también de manera fundamental en la regulación del equilibrio ácido-base.

La gran mayoría de esta producción de $H^+$ procede de la disociación del ácido carbónico resultante del dióxido de carbono del metabolismo celular y del agua.

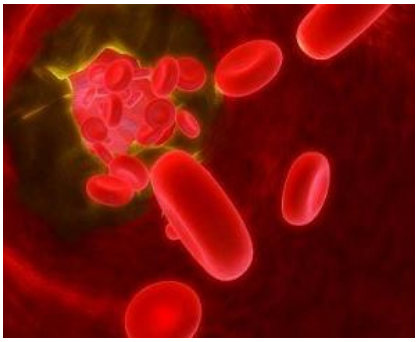
Los equilibrios presentes en el plasma sanguíneo se resumen en el esquema siguiente




El $CO_2$ gaseoso se encuentra en equilibrio con el $CO_2$ disuelto en agua o en el plasma sanguíneo, y su comportamiento se rige por la ley de Henry ($k = 2{,}26\ 10^{-7}$ mol $L^{-1}$ $Pa^{-1}$)

El $CO_2$ de la sangre se combina con los fluidos acuosos del organismo para formar $H_2CO_3$, el cuál esta a su vez ionizado en $HCO_3^-$ y $H^+$. Además, el plasma sanguíneo contiene una concentración total de carbonato (suma de $[HCO_3^-]$ y de $[CO_2]$) de $2{,}52 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$.

<u>DATOS</u>: $pK_{a1}$ ($H_2CO_3$ / $HCO_3^-$) = 6, 1



**1. Calcule la concentración en mol $L^{-1}$ de dióxido de carbono disuelto, si la presión parcial del $CO_2$ es de 5,332 kPa. (1 punto)**

Aplicando la ley de Henry; $[CO_2] = k\ P_{CO2}$ = **$1{,}2\ 10^{-3}$ M**

**2. ¿Cuál es la relación entre las concentraciones de ión hidrógenocarbonato y de dióxido de carbono ($[HCO_3^-]$ / $[CO_2]$) en un sistema amortiguado o regulado a un pH = 7,4 como el de la sangre? (1 punto)**

$$CO_2\ (aq) + H_2O \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$$

El pH de un sistema amortiguado se calcula, según el equilibrio anterior, de la siguiente manera:

pH = pK + log ($[HCO_3^-]$ / $[CO_2]$) ; pH=7,4; pK=6,1

**Solución: ($[HCO_3^-]$ / $[CO_2]$) = 20**

**3. Calcule la concentración en mol $L^{-1}$ de cada componente, $HCO_3^-$ y $CO_2$, del sistema amortiguado o regulado, como el de la sangre, a un pH = 7,4. (1 punto)**

Teniendo en cuenta los datos de los apartados anteriores, se calculan las concentraciones:

**($[HCO_3^-]$ / $[CO_2]$) = 20**

**($[HCO_3^-]$ + $[CO_2]$)** = $2{,}52 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$

**Se resuelve el sistema, y la solución es:**

**$[HCO_3^-]$ = $2{,}4\ 10^{-2}$ M** **$[CO_2]$ = $1{,}2\ 10^{-3}$ M**

**4. Calcule el pH del sistema anterior, si se añade una concentración de $H^+$ de $10^{-2}$ mol $L^{-1}$, en unas condiciones en las que el dióxido de carbono generado al restablecerse el equilibrio <u>no se libere en forma de gas</u>. (2 puntos)**

(nota: si no ha conseguido calcular la concentración de $CO_2$ en el apartado anterior, puede usar como dato el resultado del apartado 1)

$$CO_2\ (aq) + H_2O \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$$

Al aumentar la concentración de protones el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, y las concentraciones quedarían:

$[HCO_3^-]$ = $2{,}4\ 10^{-2}$ M - 0,01 = 0,014; $[CO_2]$ = $1{,}2\ 10^{-3}$ M + 0,01 = 0,0112

Y el pH del sistema amortiguador: pH = pK + log ($[HCO_3^-]$ / $[CO_2]$) ; siendo, pK = 6,1

Solución: **pH = 6,2**

**5. Calcule el pH del sistema inicial, si se añade una concentración de $H^+$ de $10^{-2}$ mol $L^{-1}$, en unas condiciones en las que el dióxido de carbono generado al restablecerse el equilibrio <u>se pudiera liberar en forma de gas</u> (debido al proceso de espiración), manteniéndose constante la concentración de [$CO_2$] del sistema inicial. (2 puntos)**

(nota: si no ha conseguido calcular la concentración de $CO_2$ en el apartado 3, puede usar como dato el resultado del apartado 1)

$$CO_2\ (aq) + H_2O \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$$

[$HCO_3^-$] = 2,4 $10^{-2}$ M - 0,01 = 0,014 M

[$CO_2$] = 1,2 $10^{-3}$ M = 0,0012 M; al ser constante, y liberarse en forma de gas según el equilibrio.

$$CO_2\ (aq) \leftrightarrows CO_2\ (g)$$

El pH del sistema amortiguado es: pH = pK + log ([$HCO_3^-$] / [$CO_2$])

**Solución**: **pH = 7,16**

**6**. **En el metabolismo, las personas generan dióxido de carbono que favorece el aumento de la concentración de ión $H^+$ en la sangre. Indique como contribuye el sistema amortiguador $HCO_3^-$/$CO_2$, para mantener el pH de la sangre a un valor de 7,4 y conseguir que la concentración de $CO_2$ se mantenga constante. (2 puntos)**

**Solución**:

Según el apartado 3, cuando el sistema es cerrado y no se libera dióxido de carbono en forma de gas, el pH se vuelve más ácido y aumenta la concentración de $CO_2$.

Y según el apartado 4, cuando el sistema es abierto y se libera dióxido de carbono en forma de gas, por la espiración, el equilibrio se desplaza hacia la producción de $CO_2$ (g), que se produce en los alveolos pulmonares, así se consigue mantener constante la concentración de dióxido de carbono y por tanto el pH del sistema.

**7. Si una persona realiza un ejercicio físico la presión parcial de dióxido de carbono aumenta debido al metabolismo. Calcule la concentración en mol $L^{-1}$ de dióxido de carbono disuelto, si la presión parcial del $CO_2$ se cuadruplica en las condiciones de ejercicio físico, e indique cómo el organismo actúa para reducir la concentración de dióxido y evitar la fatiga. (1 punto)**

[$CO_2$] = 4 x 1,2 $10^{-3}$ = 4,8 $10^{-3}$ M

Aumentando el volumen de aire en la respiración (aumenta la frecuencia en la respiración en el ejercicio físico), con ello aumento el volumen total de aire espirado y logramos que la concentración de $CO_2$ disminuya.