

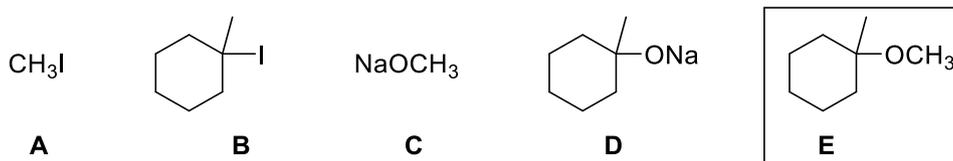


Nota: Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.

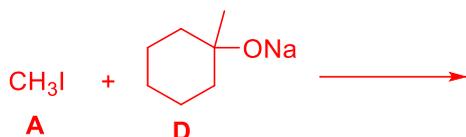
Problema 1. (22 Puntos) 100 marcas

Los halogenuros de alquilo son probablemente los compuestos más utilizados en la industria química. Su aplicación se extiende a, los polímeros, líquidos refrigerantes, extinguidores de fuego y todo el espectro de la química sintética, desde objetivo sintético hasta su uso como precursores en la obtención de alcoholes, éteres, tioles, alquenos, etc.

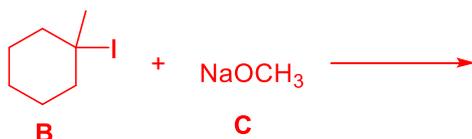
- 1.1- Supón que tienes los compuestos **A**, **B**, **C** y **D** a tu disposición. Usando estos compuestos, propón dos rutas diferentes para sintetizar al compuesto **E**. Indica cuál es más conveniente. Nota: no es necesario especificar las condiciones de reacción, sólo los reactivos utilizados. **40 marcas**



Ruta 1: **15 marcas**



Ruta 2: **15 marcas**



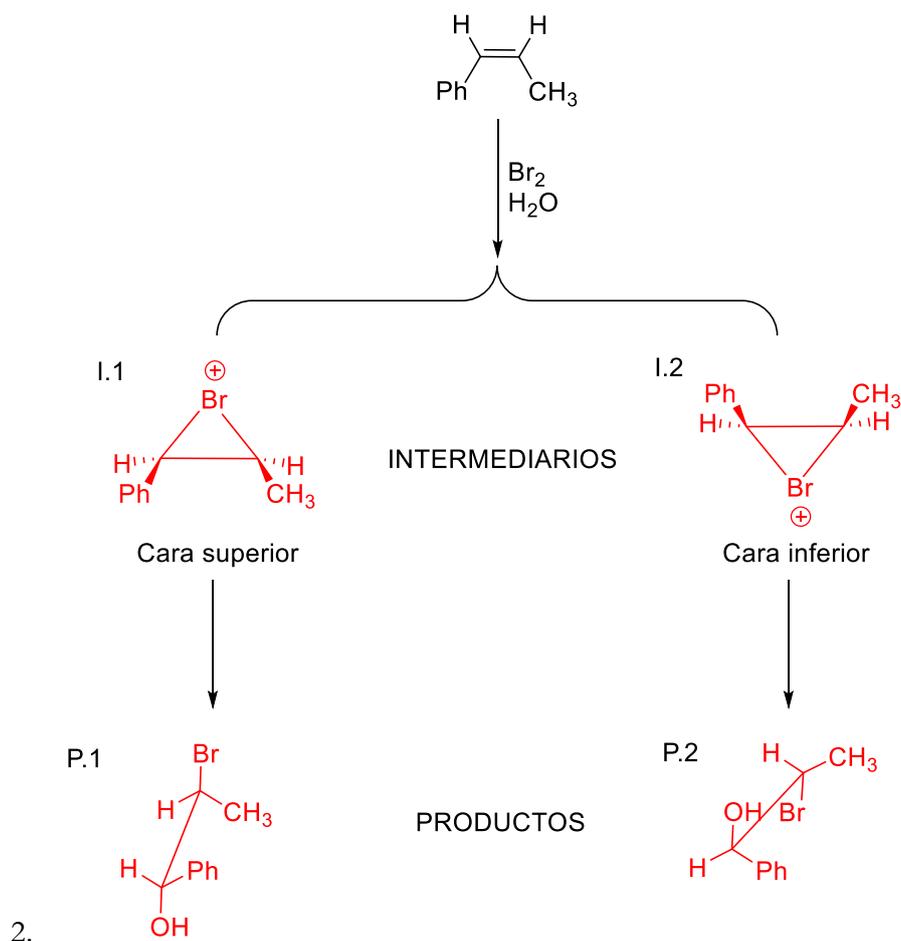
Ruta preferida:

Ruta 1

Ruta 2

10 marcas

- 1.2- Representa la reacción del (Z)-1-fenilpropeno con $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ analizando por separado el ataque por ambas caras de la olefina. Indica la estructura de los intermediarios y los productos, señalando claramente la estereoquímica. **60 marcas: 12 marcas c/u (2 intermediarios, 2 productos, isomería);**



1.3 Indica la relación de isomería entre los productos P.1 y P.2:

Enantiómeros

Diastereómeros

Isómeros geométricos

Isómeros estructurales

No son isómeros

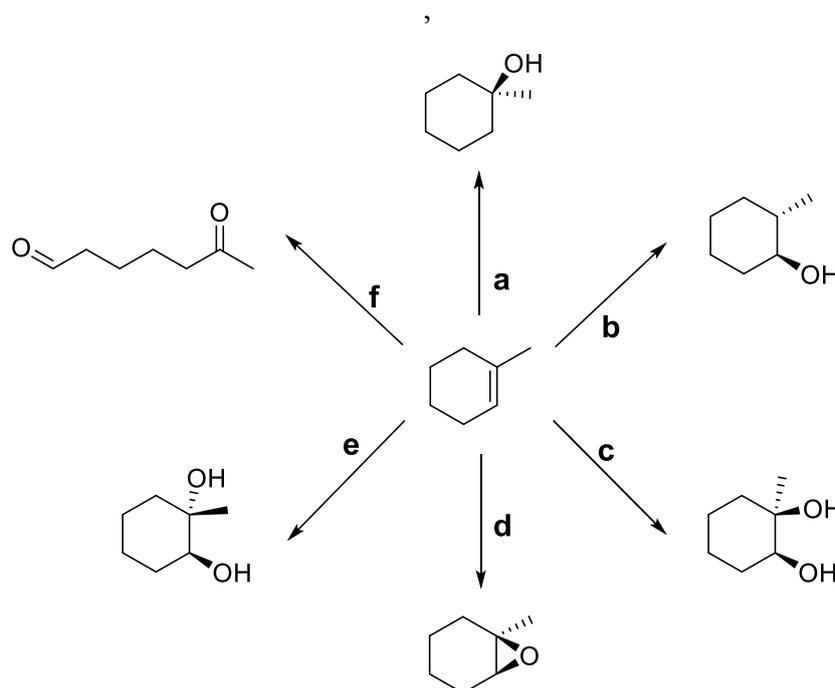
Problema 2. (22 Puntos) 100 marcas



La síntesis orgánica es la construcción planificada de moléculas orgánicas mediante reacciones químicas. Los reactivos y condiciones que cada una de estas reacciones necesitan han de ser considerados para dar un buen rendimiento y un producto puro con el menor trabajo posible. **12.5 marcas c/u**

2.1- Selecciona de entre la lista provista, todos los reactivos/condiciones de reacción que permitan llevar a cabo las transformaciones **a-d**. Algunos compuestos se obtienen como mezclas racémicas, aunque por simplicidad se indica sólo uno de los enantiómeros.

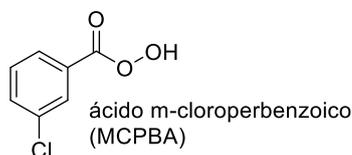
2.2- Marca con una cruz aquellos compuestos que se obtengan como mezclas racémicas.



	a	b	c	d	e	f
1. OsO ₄ ; 2. H ₂ S			X			
1. Hg(AcO) ₂ /H ₂ O; 2. NaBH ₄ /NaOH	X					
1. B ₂ H ₆ ; 2. H ₂ O ₂ /NaOH		X				
30% H ₂ SO ₄ en H ₂ O	X					
Ácido meta-cloroperbenzoico (MCPBA)					X	
KMnO ₄ /H ₂ O, frío			X			
1. MCPBA; 2. H ⁺ /H ₂ O				X		
1. O ₃ ; 2. Zn/AcOH						X
Mezcla racémica		X	X	X	X	



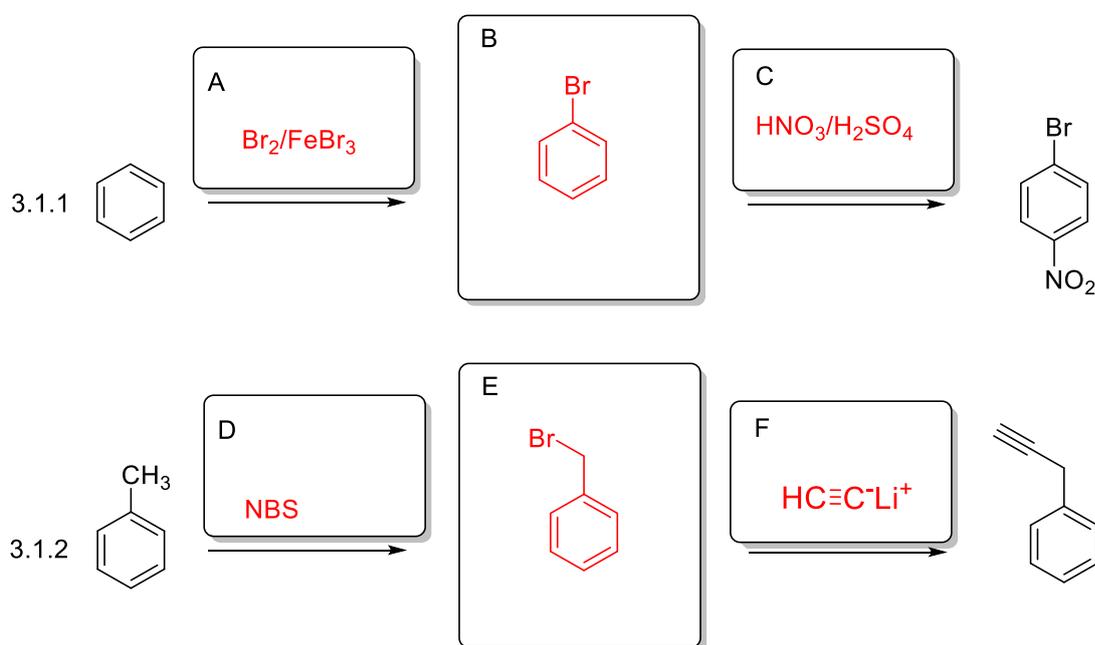
Nota:



Problema 3. (22 Puntos) 100 marcas

Al diseñar una síntesis de un determinado compuesto hay que tener en cuenta que lo que se pretende es obtener una muestra pura del producto que se desea, utilizando para ello el procedimiento que sea más eficaz y en todo momento el más conveniente. Para lograrlo hay que recurrir a aquellas reacciones que dan lugar de forma clara a un solo producto o que por lo menos sea mayoritario en gran medida y que después sea posible su separación de forma factible y sencilla, eludiendo en consecuencia aquellas reacciones que, aun siendo posibles, dan una mezcla de productos.

3.1- Completa la siguiente secuencia de reacción de manera de obtener el producto deseado: **50 marcas (25 marcas c/u, 8 marcas c/reactivo, 9 marcas orden correcto)**



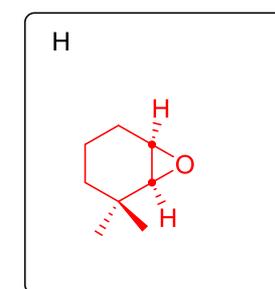
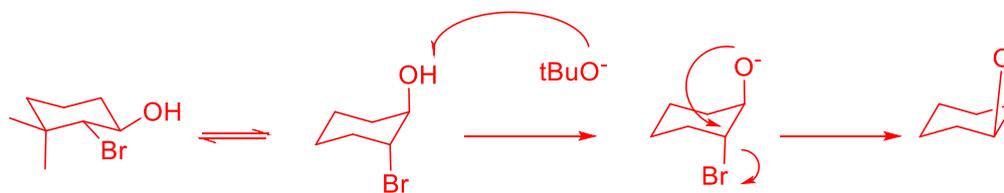
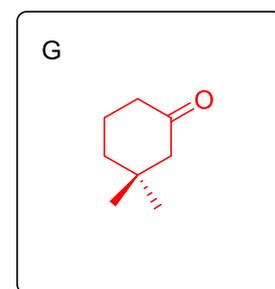
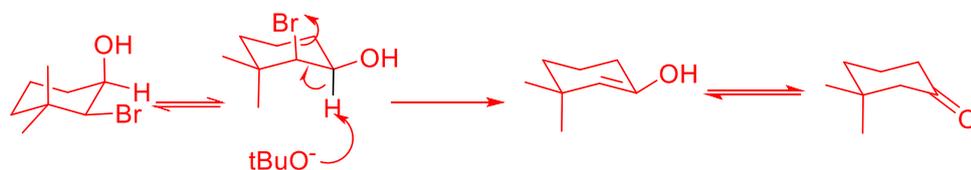
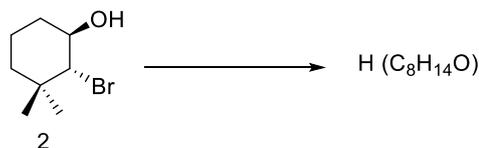
3.2- El compuesto (1R,2S)-3,3-dimetil-2-bromociclohexanol (**1**) y su isómero (1R,2R)-3,3-dimetil-2-bromociclohexanol (**2**) tratados con ter-butóxido de potasio dan respectivamente **G** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$) y su isómero **H**, que no son alcoholes. **G** da positivo el test de 2,4-dinitrofenilhidracina. Completa el esquema dibujando los dos conformeros silla de cada alcohol e indicando con flechas los mecanismos. **50 marcas (25 marcas c/u; 15 productos, 5 movimiento de e, 5 sillar)**

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



34^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3N
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ



Problema 4. (34 Puntos) (107 marcas totales)

El mantenimiento de un pH estable en la sangre es fundamental para la supervivencia y el funcionamiento óptimo del organismo. La sangre debe mantenerse dentro de un rango de **pH entre 7,35 y 7,45**, y cualquier desviación fuera de este margen puede afectar gravemente la actividad enzimática, el metabolismo celular y los procesos vitales. Para evitar fluctuaciones drásticas del pH, el cuerpo utiliza varios **sistemas reguladores** que amortiguan los cambios en la concentración de protones. Entre los sistemas reguladores más importantes de la sangre se encuentran el **sistema ácido carbónico-bicarbonato-carbonato** y las proteínas que contienen **histidina**, como la hemoglobina. Estos sistemas trabajan en conjunto para equilibrar la producción y eliminación de ácidos y bases, manteniendo el pH en un rango saludable.

Primero vamos a estudiar el equilibrio ácido-base del ácido carbónico.

Datos del ácido carbónico (H₂CO₃):

pK_{a1} = 6,35; pK_{a2} = 10,33

Constante de Henry del CO₂ (k_H) = 3,3 x 10⁻² mol/L atm

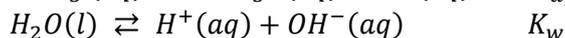
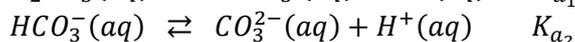
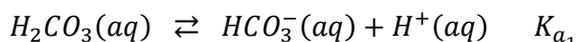
Presión parcial del CO₂ (pCO₂) en sangre = 45 mmHg

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



- (a) Si cuentas con una solución de H_2CO_3 cuya concentración analítica es 0,0150 M, determina el pH de la solución y las concentraciones molares de H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} en el equilibrio. (8 marcas)

En la solución están presentes los siguientes equilibrios:



Dado que se espera pH ácido, podemos suponer que la segunda disociación del H_2CO_3 y que la autoprotólisis del agua no juegan un rol importante en el pH de la solución. De esta manera nos quedamos con la primera disociación del H_2CO_3 para realizar los cálculos.

$$[H_2CO_3]_{total} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] = 0,0150 M$$

Luego, teniendo en cuenta solo la primera disociación del H_2CO_3 se tiene que $[HCO_3^-] = [H^+]$ y, entonces, $[H_2CO_3] = 0,0150 M - [H^+]$

Reemplazando en la expresión de K_{a_1} obtenemos una expresión cuadrática en $[H^+]$:

$$K_{a_1} = 4,47 \times 10^{-7} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{[H^+]^2}{0,0150 - [H^+]}$$

De resolverla, se obtiene que: $[H^+] = 8,17 \times 10^{-5} M$ y, por lo tanto, **pH = 4,09**.

(se llega al mismo resultado suponiendo también despreciable a $[HCO_3^-]$, y calculando entonces a la concentración de $[H^+]$ a partir de la siguiente expresión: $[H^+] = \sqrt{[H_2CO_3]_{total} \times K_{a_1}}$)

Luego, como $[HCO_3^-] = [H^+]$, entonces: **$[HCO_3^-] = 8,17 \times 10^{-5} M$**

Y como $[H_2CO_3] = 0,0150 M - [H^+]$, entonces: **$[H_2CO_3] = 1,49 \times 10^{-2} M$**

Como $[CO_3^{2-}]$ fue despreciada en el balance de masa (al despreciar la segunda disociación ácida del H_2CO_3), para determinar su concentración es necesario recurrir a la expresión de K_{a_2} :

$$K_{a_2} = 4,68 \times 10^{-11} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}. \text{ Como } [HCO_3^-] = [H^+] \text{ entonces } [CO_3^{2-}] = 4,68 \times 10^{-11} M$$

pH = 4,09 (3 marcas)

$[H_2CO_3] = 1,49 \times 10^{-2} M$ (1 marca)

$[HCO_3^-] = 8,17 \times 10^{-5} M$ (1 marca)

$[CO_3^{2-}] = 4,68 \times 10^{-11} M$ (3 marcas)

- (b) Calcula la concentración molar de H_2CO_3 en equilibrio en la sangre.

Recuerda que $[H_2CO_3] = pCO_2 \times k_H$ y que $760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$. (2 marcas)



A partir de la ley de Henry puede calcularse directamente $[H_2CO_3]$:

$$[H_2CO_3] = pCO_2 \times k_H = \frac{45 \text{ mmHg} \times \text{atm}}{760 \text{ mmHg}} \times 3,3 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{atm}} = 1,95 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[H_2CO_3] = \underline{\quad 1,95 \times 10^{-3} \quad} \text{ M}$$

- (c) Sabiendo que en sangre la concentración molar de HCO_3^- vale 0,0220 M y teniendo en cuenta tu resultado del ítem (b), calcula el pH. Si no pudiste resolver el ítem (b) puedes suponer que $[H_2CO_3] = 2,20 \times 10^{-3} \text{ M}$. **(3 marcas)**

Dado que en la sangre $[HCO_3^-] = 0,0220 \text{ M}$ y del ítem (b) se sabe que $[H_2CO_3] = 1,95 \times 10^{-3} \text{ M}$ se puede calcular directamente $[H^+]$ a partir de la expresión de K_{a_1} :

$$K_{a_1} = 4,47 \times 10^{-7} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \therefore [H^+] = \frac{4,47 \times 10^{-7} \times 1,95 \times 10^{-3}}{0,0220} = 3,96 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Y, entonces, **pH = 7,40**.

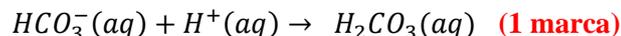
(con $[H_2CO_3] = 2,20 \times 10^{-3} \text{ M}$ se obtiene que $[H^+] = 4,47 \times 10^{-8} \text{ M}$ y pH = 7,35)

$$\text{pH} = \underline{\quad 7,40 \quad}$$

- (d) Imagina que ocurre un episodio de acidosis metabólica en el cual el pH de la sangre disminuye a un valor de 7,20. Suponiendo que esta acidosis ocurre por el agregado de HCl, calcula la cantidad (moles) de HCl que fueron agregados, sin cambio de volumen, a 1 L de sangre. **(9 marcas)**



A partir de la información brindada al principio de este problema sobre el pH normal de la sangre y, además, habiendo resuelto el ítem anterior, es posible deducir que estamos en presencia de una solución reguladora basada en H_2CO_3/HCO_3^- . En esta situación, y mediante el agregado de HCl, ocurrirá la siguiente reacción:



Si por el agregado de HCl el pH disminuye a 7,20 se sigue teniendo una solución reguladora basada en H_2CO_3/HCO_3^- . Por lo tanto, las nuevas concentraciones de H_2CO_3 y de HCO_3^- se pueden expresar como:

$$[H_2CO_3]_{final} = [H_2CO_3]_{inicial} + [HCl]_{agregado} = 1,95 \times 10^{-3} M + n_{HCl}/1 L \quad (1,5 \text{ marcas})$$

$$[HCO_3^-]_{final} = [HCO_3^-]_{inicial} - [HCl]_{agregado} = 0,0220 M - n_{HCl}/1 L \quad (1,5 \text{ marcas})$$

Dado que el pH_{final} es conocido, directamente a partir de la expresión de la ecuación de Henderson será posible obtener n_{HCl} :

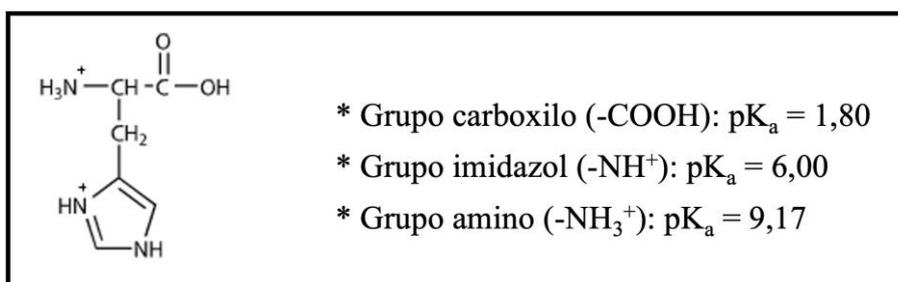
$$pH = 7,20 = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right) = 6,35 + \log\left(\frac{0,0220 M - n_{HCl}/1 L}{1,95 \times 10^{-3} M + n_{HCl}/1 L}\right) \quad (2 \text{ marcas})$$

Despejando se obtiene que $n_{HCl} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (o $7,96 \times 10^{-4} \text{ mol}$ si usan $[H_2CO_3]_{inicial} = 2,20 \times 10^{-3} M$)

$$n_{HCl} = \underline{\quad 1,01 \times 10^{-3} \quad} \text{ mol} \quad (3 \text{ marcas})$$

La **histidina** es un aminoácido esencial en el organismo humano y desempeña un papel clave en varios procesos biológicos y especialmente, como se comentó más arriba, en la **regulación del pH sanguíneo** y en la función de las proteínas.

La histidina completamente protonada (a la que podrás llamar H_3His^{2+}) tiene la siguiente estructura química y valores de pK_a :



Este conjunto de pK_a 's convierte a la histidina en un sistema versátil como regulador del pH en sistemas biológicos. Proteínas como la hemoglobina, que transporta oxígeno en la sangre, contienen residuos de histidina. Estos residuos juegan un papel clave en la capacidad de la hemoglobina para unir oxígeno de manera dependiente del pH, lo que permite la liberación de oxígeno en los tejidos que lo necesitan, y en la captación en los pulmones. Esto es crucial para el transporte eficiente de oxígeno y dióxido de carbono, procesos que influyen directamente en la regulación del pH sanguíneo.



- (e) Indica, para el rango de pH de la sangre, en qué forma se encuentra cada uno de los grupos funcionales de la histidina. Coloca la palabra “protonada” cuando dicha forma sea la mayoritaria, “desprotonada” cuando dicha forma sea la mayoritaria, o “protonada/desprotonada” cuando ambas formas se encuentren en proporción apreciable al pH sanguíneo. **(6 marcas)**

Grupo carboxilo : _____ desprotonada _____ **(2 marcas)**

Grupo imidazol : _____ protonada/desprotonada _____ **(2 marcas)**

Grupo amino : _____ protonada _____ **(2 marcas)**

- (f) Considera que el pH de la sangre ha bajado a 7,20 debido a un trastorno respiratorio. ¿Cuál es el grupo funcional de la histidina que se verá afectado principalmente por este cambio de pH? Escribe tu respuesta en el siguiente recuadro. **(2 marcas)**

Grupo : _____ imidazol _____

El **punto isoeléctrico (pI)** de un aminoácido es el valor de pH en el cual presenta una carga neta igual a cero.

- (g) Teniendo en cuenta la estructura química de la histidina y sus valores de pK_a , ¿cuál es el valor aproximado del pI de dicho aminoácido?

Marca con una “X” tu respuesta en el recuadro correspondiente: **(4 marcas)**

pI \approx 1,80

pI \approx 3,90

pI \approx 6,00

pI \approx 7,60

pI \approx 9,17

Se desean preparar 100,0 mL una solución reguladora de pH = 6,25 basada en histidina. Para ello partes de 50,0 mL de una solución de este aminoácido en la forma HHis de concentración 0,0500 M y le agregas solución de HCl 0,150 M.

- (h) Indica cuál es el par ácido-base de la histidina que regulará a pH = 6,25 y determina la relación de concentraciones $[base] / [ácido]$, donde $[base]$ corresponde a la concentración de la especie de la histidina que actúa como base en la solución reguladora, mientras que $[ácido]$ a la que actúa como el ácido. **(4 marcas)**



Dado que el $\text{pH} = 6,25$ y que, para la histidina $\text{p}K_{a_2} = 6,00$, el **par ácido-base** que regulará el pH será $\text{H}_2\text{His}^+/\text{HHis}$ (es decir, el grupo imidazol protonado/desprotonado).

Luego, a partir de la ecuación de Henderson, por ejemplo, es posible obtener la relación de concentraciones pedida:

$$\text{pH} = 6,25 = \text{p}K_{a_2} + \log\left(\frac{[\text{HHis}]}{[\text{H}_2\text{His}^+]}\right) \quad \therefore 10^{0,25} = \mathbf{1,78} = \frac{[\text{HHis}]}{[\text{H}_2\text{His}^+]}$$

Par ácido-base : _____ $\text{H}_2\text{His}^+/\text{HHis}$ _____ **(1 marca)**

[base] / [ácido] = _____ **1,78** _____ **(3 marcas)**

- (i) Determina el volumen de la solución de HCl $0,150 \text{ M}$ que deberás agregarle a $50,0 \text{ mL}$ de la solución de HHis $0,0500 \text{ M}$ para preparar los $100,0 \text{ mL}$ de la solución reguladora requerida. **(10 marcas)**

Al agregarle HCl a una solución de HHis para preparar la solución reguladora ocurre la siguiente reacción:



A partir de la reacción anterior, se sabe que: $[\text{HCl}]_{\text{agregado}} = [\text{H}_2\text{His}^+] = \frac{[\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,150 \text{ M} \times V_{\text{HCl}}}{100 \text{ mL}}$ **(2 marcas)**

También se sabe que:

$$[\text{HHis}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{His}^+] + [\text{HHis}] = \frac{[\text{HHis}] \times V_{\text{HHis}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,0500 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 0,0250 \text{ M} \quad \mathbf{(1 \text{ marca})}$$

Por último, del ítem anterior vimos que a $\text{pH} = 6,25$: $[\text{HHis}] = 1,78 \times [\text{H}_2\text{His}^+]$

Reemplazando esta última expresión en el balance de masa de la histidina, tenemos que:

$$[\text{HHis}]_{\text{total}} = 0,0250 \text{ M} = 2,78 \times [\text{H}_2\text{His}^+] = \frac{2,78 \times 0,150 \text{ M} \times V_{\text{HCl}}}{100 \text{ mL}} \quad \mathbf{(4 \text{ marcas})}$$

Y despejando obtenemos que $V_{\text{HCl}} = \mathbf{6,00 \text{ mL}}$ **(2 marcas)**

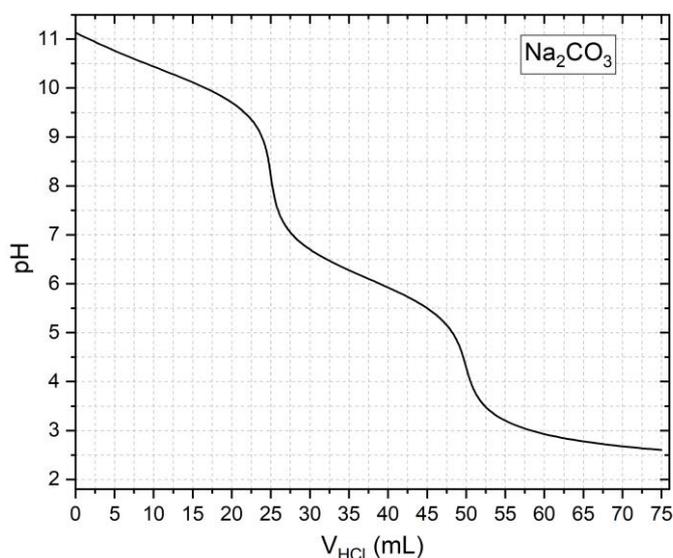
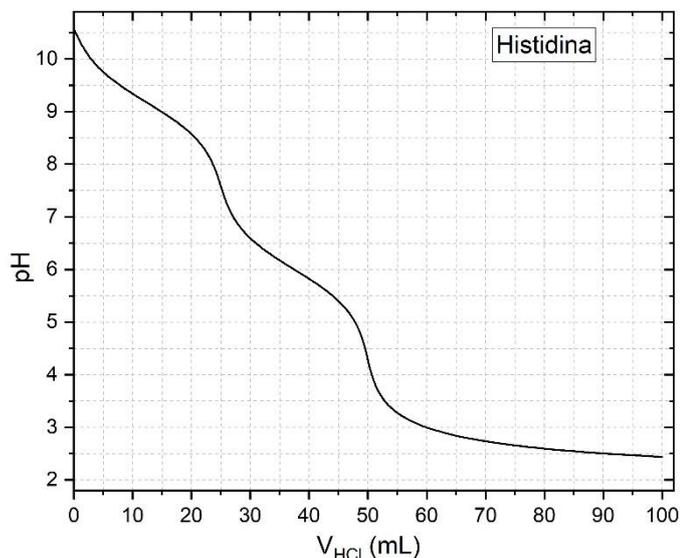
$$V_{\text{HCl}} = \underline{\quad 6,00 \quad} \text{ mL}$$

A continuación, se presentan las curvas de titulación ácido-base de $25,00 \text{ mL}$ de soluciones de histidina $0,0100 \text{ M}$ completamente desprotonada (izquierda) y de carbonato de sodio $0,0100 \text{ M}$ (derecha). En ambos casos se empleó solución de HCl $0,0100 \text{ M}$ como titulante.



34^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3N
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ



- (j) Marca con una “X” las opciones que consideres correctas en los recuadros correspondientes:
(9 marcas totales: 3 marcas por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 3 marcas, siendo 0 (cero) el puntaje mínimo de este ítem)

1. La curva de titulación ácido-base de la histidina presenta 2 puntos de equivalencia ya que en estas condiciones experimentales no es posible protonar completamente a su grupo amino.	
2. Si a la solución de histidina se la lleva primero a pH = 4 y luego se la titula con solución de NaOH 0,0100 M se observará un único punto de equivalencia.	X
3. Si se titula a la solución de histidina completamente desprotonada utilizando naranja de metilo como indicador (rango de viraje 3,1 – 4,4) se cumplirá que $n_{\text{histidina}} = 2 n_{\text{HCl}}$.	
4. En la curva de titulación de la histidina, en el rango $5 \text{ mL} < V_{\text{HCl}} < 20 \text{ mL}$ se tiene una solución reguladora basada en el grupo amino de dicho aminoácido.	X
5. Si la titulación de la solución de Na_2CO_3 se detiene cuando se han agregado 35 mL de la solución de HCl se obtendrá una solución reguladora basada en $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$.	X
6. Si se tiene una solución de NaHCO_3 de concentración 0,0100 M y se la titula con NaOH de idéntica concentración, se observará un punto de equivalencia en la curva de titulación.	
7. Como los puntos de equivalencia de las titulaciones de histidina y de Na_2CO_3 tienen pH muy similares, no será posible cuantificar ambas sustancias presentes en una solución mezcla mediante titulaciones ácido-base con solución de HCl.	



Cuando una solución presenta más de un sistema que puede regular el pH, el poder regulador (β) de dicha solución se puede expresar de la siguiente manera:

$$\beta = 2,303 \times \left([H^+] + [OH^-] + \sum_{i=1}^n \frac{K_{a,i}[H^+]C_{i,total}}{(K_{a,i} + [H^+])^2} \right)$$

Donde $[H^+]$ = concentración molar de H^+ en la solución; $[OH^-]$ = concentración molar de OH^- en la solución; $K_{a,i}$ = constante de acidez de la especie “i”; $C_{i,total}$ = concentración molar total de la especie “i” en solución.

Nota adicional: $\sum_{i=1}^n \frac{K_{a,i}[H^+]C_{i,total}}{(K_{a,i} + [H^+])^2}$ corresponde a la sumatoria de cada uno de los sistemas de pares ácido-base conjugados presentes en la solución.

Imagina ahora que tienes una solución fisiológica que contiene histidina en concentración total 0,0100 M, bicarbonato de sodio en concentración 0,0220 M y ácido carbónico en concentración $2,20 \times 10^{-3}$ M.

(k) Calcula el pH y, a continuación, el poder regulador (β) de la solución fisiológica. **(15 marcas)**

Dado que conocemos $[H_2CO_3]$ y $[HCO_3^-]$ en la solución fisiológica, podemos obtener su pH directamente a partir de la ecuación de Henderson que vincula ambas concentraciones:

$$pH = pK_{a_1} + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \right) = 6,35 + \log \left(\frac{0,0220 \text{ M}}{2,20 \times 10^{-3} \text{ M}} \right) = 7,35 \quad \text{(2 marcas)}$$

A este pH los pares ácido-base que contribuirán al poder regulador de la solución serán H_2CO_3/HCO_3^- ($pK_{a_1} = 6,35$), $H_2His^+/HHis$ ($pK_{a_2} = 6,00$) y $HHis/HHis^-$ ($pK_{a_3} = 9,17$). **(1,5 marcas: 0,5 marcas por cada par)**

Por otro lado, $[His]_{total} = 0,0100 \text{ M}$ **(0,5 marcas)** y $[H_2CO_3]_{total} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] = 0,0242 \text{ M}$ **(1 marca)**

El poder regulador, entonces, tendrá la siguiente expresión:

$$\beta = 2,303 \times \left([H^+] + [OH^-] + \sum_{i=1}^n \frac{K_{a,i}[H^+]C_{i,total}}{(K_{a,i} + [H^+])^2} \right)$$
$$\beta = 2,303 \times \left([H^+] + [OH^-] + \frac{K_{a_1,H_2CO_3}[H^+][H_2CO_3]_{total}}{(K_{a_1,H_2CO_3} + [H^+])^2} + \frac{K_{a_2,His}[H^+][HHis]_{total}}{(K_{a_2,His} + [H^+])^2} + \frac{K_{a_3,His}[H^+][HHis]_{total}}{(K_{a_3,His} + [H^+])^2} \right)$$

(5 marcas)

Reemplazando en la expresión anterior con $[H^+] = 4,47 \times 10^{-8} \text{ M}$, $[OH^-] = 2,24 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[His]_{total} = 0,0100 \text{ M}$ y $[H_2CO_3]_{total} = 0,0242 \text{ M}$, y con los valores de K_a 's correspondientes obtenemos que $\beta = 5,89 \times 10^{-3} \text{ M}$ **(5 marcas)**

pH = 7,35

$\beta =$ $5,89 \times 10^{-3}$ M

(l) Compara, justificando en pocos renglones, el poder regulador del sistema bicarbonato con el de la histidina en la solución fisiológica. **(5 marcas)**



A partir de la expresión de β , podemos ver que la contribución al poder regulador de cada par ácido-base conjugado será mayor cuanto mayor sea la concentración total de cada par, y cuánto más cerca esté su pK_a del pH de la solución.

Con esto en mente, podemos ver que $[H_2CO_3]_{total} > [His]_{total}$ y que pK_{a1} del H_2CO_3 está más cerca al pH de la solución que los pK_{a2} y pK_{a3} de la histidina. De esta manera, podemos concluir que en la solución fisiológica el mayor aporte al poder regulador de dicha solución estará dado por el par H_2CO_3/HCO_3^- .

Numéricamente, se puede ver del ítem anterior que la contribución al β del par H_2CO_3/HCO_3^- (tercer término dentro del paréntesis en la expresión de β) da 2×10^{-3} M, y que la contribución del sistema histidina (la suma de los dos últimos términos de la expresión de β) da $5,564 \times 10^{-4}$ M, resultado que refuerza la conclusión hallada más arriba.

Las sales de carbonato, como el carbonato de calcio ($CaCO_3$) y el carbonato de magnesio ($MgCO_3$), desempeñan un papel fundamental en diversas funciones biológicas y fisiológicas en el cuerpo humano. Estos compuestos son esenciales para la salud y el bienestar, ya que participan en procesos críticos como la formación y mantenimiento de huesos y dientes. El carbonato de calcio es quizás el más conocido de estos compuestos. Constituye una parte vital de la estructura ósea y dental, proporcionando resistencia y dureza a los huesos. Además, el $CaCO_3$ es importante en la coagulación sanguínea y la transmisión de impulsos nerviosos. La biodisponibilidad y la solubilidad de estas sales pueden verse afectadas por factores como el pH del entorno. Un pH ácido puede aumentar la solubilidad de los carbonatos, lo que permite una mejor absorción de los iones de calcio y magnesio en el tracto digestivo. Esto resalta la importancia de mantener un equilibrio adecuado del pH para asegurar que el cuerpo obtenga estos minerales esenciales.

Los valores de K_{ps} del $CaCO_3$ y del $MgCO_3$ son $4,5 \times 10^{-9}$ y $3,5 \times 10^{-8}$ a T ambiente, respectivamente.

(m) Determina la solubilidad molar del $CaCO_3$ al pH normal de la sangre (pH = 7,40). **(11 marcas)**



En solución estarán presentes los siguientes equilibrios:



Es decir, al disolver $\text{CaCO}_3(s)$ en una solución de un dado pH, la solubilidad (S) se puede expresar de la siguiente manera: $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \cong [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$ (2 marcas)

Dado que necesitamos una expresión de $[\text{CO}_3^{2-}]$ en función de la solubilidad (porque dicho anión es el que forma $\text{CaCO}_3(s)$ y su concentración es la que aparece en el K_{ps} de la sal), expresamos a $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ y a $[\text{HCO}_3^-]$ en función de $[\text{CO}_3^{2-}]$ a partir de K_{a1} y de K_{a2} :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} ; K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ y } K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$
$$S = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] \quad \therefore \quad S = [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} \right) \quad \text{(4 marcas)}$$

Reemplazando con $[\text{H}^+] = 3,98 \times 10^{-8} \text{ M}$ y las K_a 's del H_2CO_3 , obtenemos que: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,079 \times 10^{-3} S$.

Por último, a partir de la expresión del K_{ps} de la sal podemos obtener la solubilidad (S) a $\text{pH} = 7,40$:

$$K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,079 \times 10^{-3} S^2 \quad \text{obteniendo que } S = 2,04 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{(4 marcas)}$$

$$\text{Solubilidad de CaCO}_3 = \underline{\quad 2,04 \times 10^{-3} \quad} \text{ M}$$

- (n) A una solución de MgCl_2 $1,25 \times 10^{-4} \text{ M}$ se le burbujea $\text{CO}_2(g)$ hasta que se satura en dicho gas, alcanzando una concentración de 1,45 g/L. Posteriormente, se regula el pH hasta un valor de 7,40 (sin cambio de volumen). Indicar si se observará precipitado de MgCO_3 escribiendo "Si" o "No" al final del recuadro de respuestas, y justificando con los cálculos que consideres convenientes. Puedes suponer que en estas condiciones no precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. (13 marcas)



Se sabe que: $[Mg^{2+}]_{total} = 1,25 \times 10^{-4} M$ y que $[H_2CO_3]_{total} = \frac{1,45 g}{L \times M_{CO_2}} = \frac{1,45 g}{L \times 44 g mol^{-1}} = 3,30 \times 10^{-2} M$ **(1 marca)**

Dado que se conoce que $pH = 7,40$ y que $[H_2CO_3]_{total} = 3,30 \times 10^{-2} M$ podemos calcular, a ese pH, cuál será la concentración de $[CO_3^{2-}]$ en el equilibrio:

$$[H_2CO_3]_{total} = 3,30 \times 10^{-2} M = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \cong [H_2CO_3] + [HCO_3^-] \quad \text{(1 marca)}$$

$3,30 \times 10^{-2} M = [CO_3^{2-}] \times \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} \right)$ y reemplazando con $[H^+] = 3,98 \times 10^{-8} M$ y los pK_a 's del H_2CO_3 obtenemos que: $[CO_3^{2-}] = 3,56 \times 10^{-5} M$ **(4 marcas)**

Teniendo $[Mg^{2+}]_{total}$ y $[CO_3^{2-}]$ es posible calcular el producto iónico (conocido como Q_{ps}):

$$[Mg^{2+}]_{total} \times [CO_3^{2-}] = 4,45 \times 10^{-9} \quad \text{(4 marcas)}$$

Dado que este valor es menor que el K_{ps} del $MgCO_3$ ($3,5 \times 10^{-8}$) entonces, en estas condiciones, **NO** precipitará $MgCO_3(s)$. **(3 marcas)**

(se asignarán marcas parciales de manera similar si el/la estudiante plantea la resolución de otra manera. Por ejemplo, calculando primero cuál debe ser la concentración máxima de CO_3^{2-} en solución para no observar precipitado de $MgCO_3$. Y comparando, luego, dicha concentración con la que hay a $pH = 7,40$)

¿Se observará precipitado de $MgCO_3$? = _____ **NO** _____

- (o) Marca con una "X" las opciones que consideres correctas en los recuadros correspondientes:
(6 marcas totales: 3 marcas por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 3 marcas, siendo 0 (cero) el puntaje mínimo de este ítem)

1. Si el pH de la solución se regula por encima de 12,33, las solubilidades (S) del $CaCO_3$ y del $MgCO_3$ se pueden calcular directamente como $S = (K_{ps})^{1/2}$.	X
2. Si a una solución equimolar en $MgCl_2$ y $CaCl_2$ se le agrega otra solución donde se cumple que $[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}]$, en la solución resultante se observará que $[Mg^{2+}] = [Ca^{2+}]$.	
3. Si en una solución se cumple que $[Mg^{2+}] = 100 \times [Ca^{2+}]$ al burbujear CO_2 se observará que la sal que comienza a precipitar en primer lugar es $MgCO_3$.	X
4. Dado que a $pH \leq 4,35$ se cumple que $[CO_3^{2-}]_{total} \approx [H_2CO_3]$, si el pH se regula en dicho rango no se observará precipitado de $CaCO_3$ ni de $MgCO_3$ al burbujear CO_2 a una solución que contiene $MgCl_2$ y $CaCl_2$.	
5. La solubilidad del $MgCO_3$ siempre será mayor en una solución reguladora basada en H_2CO_3/HCO_3^- que en otra basada en HCO_3^-/CO_3^{2-} .	