

PRUEBA TEÓRICA DE QUÍMICA FÍSICA



NOMBRE DEL ESTUDIANTE: _____

CÓDIGO DEL ESTUDIANTE: _____

TOTAL DE PUNTOS: 25 PUNTOS OBTENIDOS: _____

Código del Estudiante:



Pregunta	1	2	Total
Puntaje	12	13	25
Puntaje Obtenido			

Pregunta 1 (12 puntos)

Pregunta	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7.1	1.7.2	1.7.3	1.7.4	Total
Puntaje	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	12
Puntaje Obtenido											

1. El dominio de los conceptos y ecuaciones de la Termodinámica Química resulta esencial para interpretar termodinámicamente los fenómenos químicos. En esta pregunta usted debe demostrar su nivel de conocimientos sobre algunas esencialidades en estos aspectos de Termodinámica Química. Para ello le pedimos que indique si son verdaderos (V) o falsos (F) los siguientes planteamientos y que justifique los que considere falsos.

1.1 (1,2 puntos) La energía interna es igual al calor máximo que puede liberar el sistema.

V: ☐ F: ☒

Justificación:

Es igual a la suma del trabajo y del calor intercambiado.

5 marcas: 2 decir y 3 explicar

1.2 (1,2 puntos) La energía interna coincide con el calor intercambiado a volumen constante.

V: ☒ F: ☐

Justificación:

5 marcas

Código del Estudiante:



1.3 (1,2 puntos) Es imposible realizar una transformación que vaya acompañada de una disminución de entropía del sistema.

V: ☐ F: ☒

Justificación: Dicha transformación no puede realizarse jamás de forma espontánea, sino que ha de ser producida por un agente exterior que, al realizarla, aumenta de entropía en una proporción superior a la disminución de dicha magnitud en la transformación considerada. En dicha transformación la entropía del sistema puede disminuir, pero la entropía total del universo crece y se cumple el segundo principio de la termodinámica.

5 marcas: 2 decir y 3 explicar

1.4 (1,2 puntos) Para las transformaciones en que intervienen gases se cumple que $\Delta H > \Delta U$.

V: ☐ F: ☒

Justificación:

La variación de la entalpía puede ser mayor, menor o igual a la variación de energía interna, ya que $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$.

5 marcas: 2 decir y 3 explicar

1.5 (1,2 puntos) En una transformación adiabática se cumple que $\Delta U = p \cdot \Delta V$

V: ☒ F: ☐

Justificación:

5 marcas

1.6 (1,2 puntos) En una reacción química espontánea la variación de entropía es positiva.

V: ☒ F: ☐

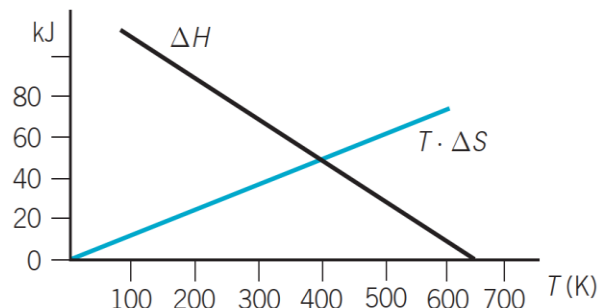
Justificación:

5 marcas

Código del Estudiante:



1.7 La gráfica representa los valores de ΔH y $T \cdot \Delta S$ para la reacción $A \rightarrow B$.



1.7.1 (1,2 puntos) A 500 K la reacción es no espontánea.

V: ☐ F: ☒

Justificación:

A 500 K, $\Delta H < T \cdot \Delta S$, y se cumple que $\Delta G < 0$, con lo que la reacción es espontánea.

5 marcas: 2 decir y 3 explicar

1.7.2 (1,2 puntos) El compuesto A es más estable que B a temperaturas inferiores a 400 K.

V: ☒ F: ☐

Justificación:

5 marcas

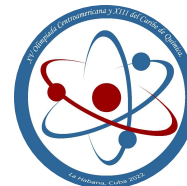
1.7.3 (1,2 puntos) A 400 K el sistema se encuentra en equilibrio.

V: ☒ F: ☐

Justificación:

5 marcas

Código del Estudiante:



1.7.4 (1,2 puntos) La transformación de A en B es exotérmica a 600 K.

V: ☐ F: ☒

Justificación:

Solamente es exotérmica a temperaturas superiores a 650 K.

5 marcas: 2 decir y 3 explicar

Pregunta 2 (13 puntos)

Pregunta	2.1	2.2	2.3 a	2.3 b	2.4.1	2.4.2	2.4.3 a	2.4.3 b	2.4.4	2.4.5	Total
Puntaje	1,4	1	0,7	0,7	1,4	1,4	1,5	1,5	1,4	2	13
Puntaje Obtenido											

2. Los ésteres comprenden una gran familia de compuestos orgánicos con amplias aplicaciones en la medicina, la biología, la química y la industria. La hidrólisis de cierto éster produce un compuesto A y etanol. El compuesto A contiene la siguiente composición en masa: 40,0 % de carbono; 6,70 % de hidrógeno y 53,3 % de oxígeno.

2.1. (1,4 puntos) Determine la fórmula molecular de A conociendo que cuando se disuelven 0,600 g de dicho compuesto en 100 g de agua, la disolución resultante congela a una temperatura de $-0,186^{\circ}\text{C}$. Considere despreciable la disociación de A para este cálculo.

$$\text{C} = 40/12 = 3,33; \text{H} = 6,70/1 = 6,70; \text{O} = 53,3/15,99 = 3,33$$

$$n(\text{C}) = 3,33/3,33 = 1,00; n(\text{H}) = 6,70/3,33 = 2,012 = 2; n(\text{O}) = 3,33/3,33 = 1,00$$

Fórmula Empírica: CH_2O

1 marca por cálculo de fórmula empírica

$$\Delta T_c = 0,186^{\circ}\text{C}; \Delta T_c = K_c(\text{H}_2\text{O}) \cdot b(\text{A}/\text{H}_2\text{O}); b(\text{A}/\text{H}_2\text{O}) = \Delta T_c / K_c(\text{H}_2\text{O}) = 0,186^{\circ}\text{C} / 1,86^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b(\text{A}/\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = n(\text{A})/m(\text{H}_2\text{O});$$

1 marca por cálculo de molalidad

$$n(\text{A}) = b(\text{A}/\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 0,1 \text{ kg} = 0,01 \text{ mol}$$

1 marca por cálculo de n(A)

$$n(\text{A}) = m(\text{A})/M(\text{A}); M(\text{A}) = m(\text{A})/n(\text{A}) = 0,6 \text{ g} / 0,01 \text{ mol} = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 marca este cálculo

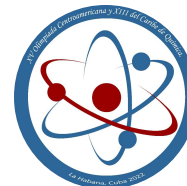
$$M(\text{A})/M(\text{FE}) = 60,0/30 = 2; \text{Fórmula Molecular} = 2(\text{Fórmula Empírica}) = 2(\text{CH}_2\text{O})$$

1 marca

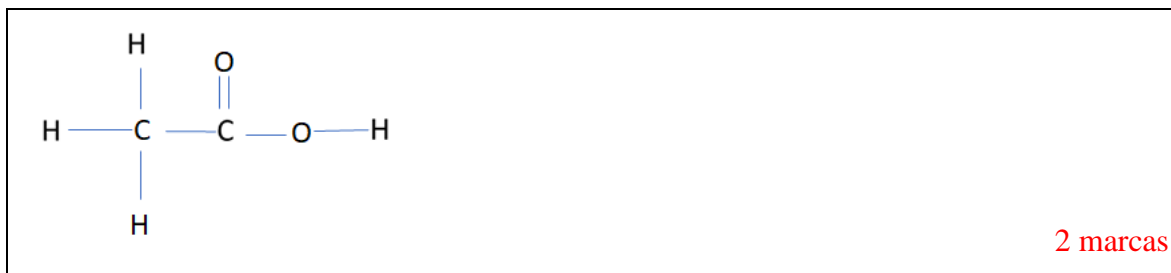
Fórmula Molecular = $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

5 marcas en total

Código del Estudiante:



2.2. (1 punto) Escriba la fórmula desarrollada (estructura extendida) de A, mostrando todos los enlaces.



2.3. ¿Es de esperar que A sea soluble en agua a 25,0 °C y 101 kPa? Argumente su respuesta a partir de:

a. (0,7 puntos) La estructura de A.

Elevada solubilidad en agua por ser un compuesto altamente polar debido a la presencia del grupo OH y el grupo C=O, altamente polarizados debido a elevada electronegatividad del O.

1 marca

b. (0,7 puntos) La termodinámica del proceso de disolución de A.

Desde el punto de vista termodinámico el ΔG de A(l) a A(ac), $[-396,46 - (-389,9)]$, al ser negativo, indica que el proceso de disolución de este compuesto en agua es un proceso espontáneo.

1 marca

2.4. Se construye una celda galvánica a temperatura y presión estándar ambiente (TPEA), constituida por un electrodo estándar de cobre y un electrodo de hidrógeno, cuyo conductor iónico se obtiene a partir del siguiente procedimiento experimental:

A 1,00 L de disolución del compuesto A, obtenido a partir de la reacción de 0,100 mol del éster con suficiente agua, se le adicionó el acetato de sodio previamente sintetizado mediante la reacción entre 65,0 mL de hidróxido de sodio al 5,00 % en masa y densidad 1,5253 g/mL, y 0,150 mol de ácido acético.

Código del Estudiante:



2.4.1. (1,4 puntos) Calcule la cantidad de sustancia en moles de A obtenida a partir de la reacción del éster con suficiente agua. Asuma la reacción como estequiométrica.

Cantidad de sustancia de A obtenida a partir de la reacción del éster con suficiente agua:

Como hay suficiente agua todo el reaccionante se transforma en producto y se formará la misma cantidad de producto A que la que existe de AcOEt, según la reacción:

AcOEt + H₂O = A + Etanol. Por lo tanto, se forman 0,100 mol de A.

Cantidad de sustancia en moles de A: 0,100 mol

2 marcas

2.4.2. (1,4 puntos) Calcule la cantidad de sustancia en moles de acetato de sodio sintetizada.

NaOH + HAc = NaAc + H₂O (Si representamos CH₃COO⁻ = Ac⁻)

A partir de los datos de densidad, % y volumen que se ofrecen: n(NaOH) = 0,001 mol.

2 marcas

65,0 mL de hidróxido de sodio al 5,00 % en masa y densidad 1,5253 g/mL

$d = m(\text{dsln})/V(\text{dsln}); m(\text{dsln}) = d \cdot V(\text{dsln}) = 1,5253 \text{ g/mL} \cdot 65 \text{ mL} = 0,8201 \text{ g}$

$m(\text{NaOH}) = 0,8201 \text{ g} \cdot 5 / 100 = 0,04101 \text{ g}$

$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH}) = 0,041 \text{ g} / (40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,001 \text{ mol}$

Como reacciona con 0,150 mol de HAc, la sustancia limitante será el NaOH y, por tanto, se formarán 0,001 de NaAc.

3 marcas por determinar cantidad de sustancia de NaAc

Cantidad de sustancia en moles de acetato de sodio: 0,149 mol

5 marcas en total

2.4.3. En las condiciones descritas calcule:

a. (1,5 puntos) La concentración de iones H⁺.

La disolución resultante entre el exceso de HAc y el NaAc, es un buffer:

$\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^- \quad K_a = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-) / c(\text{HAc}) \quad c(\text{H}^+) = K_a \cdot c(\text{HAc}) / c(\text{Ac}^-)$

3 marcas

El exceso de HAc será de $0,150 - 0,001 = 0,149 \text{ mol}$

5 marcas por determinar el exceso de HAc

$c(\text{HAc}) = n(\text{HAc})/V(D) = 0,149 \text{ mol} / 0,065 \text{ L} = 2,29 \text{ mol/L}$

1 marca cálculo, 1 marca unidades

$c(\text{Ac}^-) = n(\text{Ac}^-) / V(D) = 0,001/0,065 = 0,0153 \text{ mol/L}$

5 marcas determinar c(Ac⁻):

2 marcas ecuación, 2 marcas sustitución y 1 marca cálculo

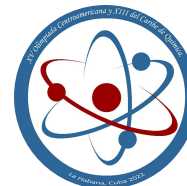
$c(\text{H}^+) = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2,29/0,0153 = 2,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

2 marcas calcular c(H⁺)

Concentración de iones H⁺: 2,69·10⁻³ mol/L

22 marcas en total

Código del Estudiante:



b. (1,5 puntos) El potencial de electrodo del electrodo de hidrógeno.

Se aplica la ecuación de Nernst a: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

$$E = 0.00 + (0,059/2) \log c^2(\text{H}^+) = (0,059/2) \log (2,69 \cdot 10^{-3})^2 = \mathbf{0,152 \text{ V}}$$

Potencial de electrodo del electrodo de hidrógeno: 0,152 V

5 marcas: 2 por la ecuación, 2 por sustituir y 1 por cálculo.

2.4.4. (1,4 puntos) Escriba la forma simplificada (representación termodinámica) la celda galvánica descrita.

Forma simplificada de la celda galvánica descrita:

$\text{Pt} / \text{H}_2(\text{g}) / \text{HAc} (2,29 \text{ mol/L}), \text{NaAc} (0,0153 \text{ mol/L}) // \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol/L}) / \text{Cu}$

5 marcas:

1 marca por ánodo y 1 marca por cátodo. 3 marcas por conductores electrolíticos presentes
(1 marca cada uno)

Se acepta en lugar de las concentraciones el estado acuoso.

2.4.5. (2 puntos) Demuestre, mediante cálculos, que la reacción redox con que funciona la celda galvánica es espontánea.

Para determinar la espontaneidad hay que calcular el valor de ΔG según:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta E = E_c - E_a = 0.340 - 0,152 = 0,188 \text{ V}$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96472 \cdot 0,188 = -72,546944 \text{ J} = -72,6 \text{ kJ.}$$

Como ΔG es menor que cero, el proceso es espontáneo.

Se acepta análisis de signo de ΔG a partir del signo de ΔE sin necesidad de calcular el valor de ΔG , puesto que n y F son siempre positivos.

7 marcas:

2 marcas ecuación ΔG

3 marcas cálculo de ΔE

1 marca cálculo ΔG

1 marca determinar espontaneidad

Se descuenta 1 marca por cada respuesta que no se adecúe al número de 3 cifras significativas.

PRUEBA TEÓRICA DE QUÍMICA INORGÁNICA



NOMBRE DEL ESTUDIANTE: _____

CÓDIGO DEL ESTUDIANTE: _____

TOTAL DE PUNTOS: 25 **PUNTOS OBTENIDOS:** _____

Código del Estudiante:



Pregunta	1	2	Total
Puntaje	15	10	25
Puntaje Obtenido			

La actual tabla periódica o sistema periódico está basada en la propuesta por Mendeleiev en 1869. En ella, los elementos se encuentran ordenados, de izquierda a derecha, por valores crecientes de sus números atómicos. Actualmente, la tabla periódica se compone de 118 elementos distribuidos en 7 filas horizontales llamadas periodos y 18 columnas verticales, conocidas como grupos.

Ciertas preguntas presentadas a continuación hacen referencia a un determinado conjunto de elementos químicos identificados con las letras Q, E, G, L, M y R, de los cuales se conoce que:

- I. Para el elemento Q los dos primeros números cuánticos de su electrón diferenciante son: $n=3$ y $l=1$. Este elemento tiene cinco electrones de valencia.
- II. El elemento E está en el mismo periodo que Q y tiene configuración ns^2 en su capa de valencia.
- III. El elemento G tiene configuración en su capa de valencia ns^2np^3 y su radio atómico es menor que el de Q.
- IV. En el isótopo más estable del elemento G el número de protones coincide con el de neutrones. Al bombardear dicho isótopo con partículas alfa procedentes de una sustancia radiactiva, G emite un protón y se transmuta en L.
- V. Si al elemento G se le añaden dos electrones en su capa de valencia adquiere la configuración electrónica del elemento M.
- VI. Los elementos R y M están en el mismo grupo, pero R tiene mayor afinidad electrónica.

**Pregunta 1 (15 puntos)**

Pregunta	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Total
Puntaje	6	1	1	1	2	3	1	15
Puntaje Obtenido								

1. Con la información suministrada, responda lo que se le pide en cada ocasión, empleando la simbología real para cada elemento:

1.1. (6 puntos) Identifique cada elemento descrito por su símbolo verdadero según la tabla periódica. Justifique sus respuestas (como parte de ello, debe escribir la ecuación de desintegración correspondiente a la transmutación de G en L).

Para Q: Según los cuatro números cuánticos: $n=3$ (tercer nivel de energía: periodo 3); $l=1$: (orbital p : subnivel de energía $3p$). Con el dato de los cinco electrones de valencia, se deduce su configuración electrónica: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$, por lo que se trata del fósforo (P).

Para E:

Está en el período 3 y tiene configuración $3s^2$, es el magnesio (Mg).

Para G: De su configuración electrónica se deduce que pertenece al grupo 15 de la tabla periódica; y si tiene menor radio atómico que Q (que pertenece al periodo 3), debe estar situado en el segundo periodo, así que se trata del nitrógeno (N).

Para L: De acuerdo con la reacción nuclear descrita, el nitrógeno recibe dos protones de la partícula alfa (núcleo de He), pero emite uno para transformarse en el elemento cuyo número atómico es el siguiente al suyo, por lo que se trata del oxígeno (O).

Reacción nuclear: ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{p}$

Para M:

Su número atómico excede en dos a G, se trata del flúor (F).

Para R:

Está en el mismo grupo del flúor, pero posee mayor afinidad electrónica, por lo que se trata del cloro (Cl).

15 marcas en total

1 identificar cada elemento (en total 6), 1 cada explicación (6) y 3 por escribir correctamente la reacción nuclear



- 1.2. (1 punto) Los elementos E, L y M pueden formar iones monoatómicos isoelectrónicos. **Justifique** cuál de ellos tiene el mayor radio iónico y cuál el menor.

Especie de mayor radio iónico: O^{2-}

Especie de menor radio iónico: Mg^{2+}

Justificación: Los iones son los siguientes: Mg^{2+} , O^{2-} , F^- , tienen todos 10 electrones. Los aniones presentan mayor radio atómico que los átomos neutros de los que proceden; el O^{2-} , con dos cargas negativas, será el que mayor radio presente. Por otro lado, los cationes ven reducido su radio por una mayor atracción del núcleo, luego el Mg^{2+} , con dos cargas positivas, presentará el menor radio. Según la literatura, los valores (en picómetros) son Mg^{2+} : 78; O^{2-} : 140; F^- : 133.

5 marcas: 1 decir cada elemento (2) y 3 explicar

- 1.3. (1 punto) La primera energía de ionización de L es menor que la primera de G, lo cual constituye una anomalía en la variación de esta propiedad periódica. Justifique la variación de la propiedad y la causa de la anomalía descrita.

Variación de la propiedad: Los elementos N ($Z=7$) y O ($Z=8$) pertenecen al segundo periodo de la tabla periódica ($n=2$), por tanto, el valor determinante para sus sucesivas energías de ionización es el valor de su carga nuclear efectiva. Esta propiedad en un periodo crece al aumentar el número atómico Z . De acuerdo con lo expuesto, la energía de ionización del O debería ser mayor que la del N.

Causa de la anomalía: Sin embargo, se produce una anomalía que se debe al principio de máxima multiplicidad de Hund (1927): “en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos”. El nitrógeno tiene tres electrones p desapareados en orbitales diferentes, mientras el oxígeno tiene dos electrones apareados en un mismo orbital p lo que provoca repulsión electrostática entre ellos.

5 marcas: 2 decir la variación de la propiedad y 3 justificar la anomalía

- 1.4. (1 punto) Considere la posibilidad de que el número cuántico s pueda tomar los valores $+1/2$, 0 y $-1/2$. Si todos los otros números cuánticos pueden tomar únicamente los valores posibles en nuestra realidad y se aplica el principio de exclusión de Pauli, represente por medio de la notación $n l^x$ la nueva configuración electrónica del átomo de G, en estado base. Tenga en cuenta que G no cambia su número atómico.

Nueva configuración electrónica: $1s^3 2s^3 2p^1$

El nitrógeno tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^3$. Si el número cuántico s puede tener tres valores diferentes, cambia el enunciado del principio de exclusión de Pauli, de modo que en cada orbital cabrían 3 electrones.

5 marcas



- 1.5.** (2 puntos) También se pueden producir una serie de isótopos radiactivos del elemento G en algunas reacciones nucleares. Teniendo en cuenta que, en los núcleos más estables de los elementos ligeros del sistema periódico, el número de protones coincide con el de neutrones, ¿qué tipo de emisión, β^- o β^+ , experimentará, para cumplir tal condición de estabilidad, un nucleido (núclido) de G cuyo número de masa equivale al doble del número atómico de L? ¿Qué isótopo produciría? ¿Qué partícula(s) emite(n)?

Tipo de emisión: β^-

Isótopo: $^{16}_8\text{O}$

Partícula(s) emitida(s): electrón (β^-) y positrón ($\bar{\nu}_e$)

7 marcas: 1 el tipo de emisión, 2 el isótopo, 2 cada partícula (4).
Se descuenta 1 marca por cada notación incorrecta.

- 1.6.** (3 puntos) Dadas las especies GL_2^+ , GL_2^- y GL_2 , indique para cada una de ellas su geometría molecular. A partir de dicha geometría, indique además el ángulo aproximado de enlace e hibridación del átomo central.

Especie	Geometría molecular	Ángulo de enlace (aproximado)	Hibridación del átomo central
GL_2^+ NO_2^+	lineal	180°	sp
GL_2^- NO_2^-	angular	120°	sp^2
GL_2 NO_2	angular	120°	sp^2

18 marcas: 2 por cada geometría (6), 2 por cada ángulo (6), 2 por cada hibridación (6)
Se penaliza con la mitad de las marcas si la geometría es incorrecta, pero los otros aspectos corresponden a la geometría indicada por el estudiante.

- 1.7.** (1 punto) La especie GR_5 no existe. Explique la causa.

La especie NCl_5 no puede existir ya que implicaría que el átomo de nitrógeno se rodease de más de ocho electrones, lo que no es posible para un elemento del segundo periodo.

5 marcas

**Pregunta 2 (10 puntos)**

Pregunta	2.1	2.2.1	2.2.2	2.2.3	Total
Puntaje	2	1	3	4	10
Puntaje Obtenido					

2. Muchos compuestos nitrogenados se utilizan para fabricar explosivos. Tal es el caso de la trinitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$), un líquido incoloro, y el trinitrobenzeno ($C_6H_3N_3O_6$), que habitualmente se presenta en forma de cristales amarillos. En teoría, ambos compuestos deberían ser similares en cuanto a los productos obtenidos en su reacción de explosión: una mezcla gaseosa de dinitrógeno, N_2 , dióxido de carbono, CO_2 y vapor de agua, H_2O . En realidad, entre los productos de descomposición de la trinitroglicerina se encuentra como cuarta sustancia al dioxígeno, O_2 ; mientras que, en el caso del trinitrobenzeno, todo el carbono y el hidrógeno presentes se transforman en CO y H_2 , respectivamente.

- 2.1. (2 puntos) La reacción de explosión es un proceso de oxidación-reducción interna en el que se combinan los elementos de la molécula de explosivo, sin intervenir oxígeno externo a la molécula. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones reales de descomposición de ambos explosivos mencionados anteriormente, de modo que intervenga 1 mol del reaccionante en cada caso.

Ecuación 1: $C_3H_5N_3O_9 (l) = \frac{3}{2} N_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) + 3 CO_2 (g) + \frac{5}{2} H_2O (g)$

Ecuación 2: $C_6H_3N_3O_6 (s) = \frac{3}{2} N_2 (g) + 6 CO (g) + \frac{3}{2} H_2 (g)$

10 marcas: 5 por cada ecuación. Se descuenta la mitad por ajuste inadecuado.

- 2.2. El balance de oxígeno de un explosivo valora la suficiencia o no de oxígeno en la molécula de explosivo para lograr que todo su contenido en C se convierta a CO_2 y todo el contenido en H se convierta a H_2O , incluso cuando en la práctica estos compuestos no se obtengan. La fuerza y la potencia rompedora de un explosivo aumentan con el balance de oxígeno. Para un explosivo de masa molar M y fórmula genérica $C_aH_bO_cN_d$, (donde a , b , c , d son números racionales que representan la cantidad de sustancia en moles de cada elemento), el balance de oxígeno expresado en porcentaje es:

$$\text{Balance de Oxígeno a } CO_2 (\%) = \frac{16 \cdot \left(c - 2a - \frac{b}{2} \right)}{M} \cdot 100$$

Código del Estudiante:



- 2.2.1.** (1 punto) Como se puede apreciar en la fórmula, el número de moles de nitrógeno presente en el explosivo no está incluido en la ecuación del balance. ¿A qué se debe esta omisión?

Esto se debe a que el único producto nitrogenado es el N_2 , no sufriendo los átomos de nitrógeno ninguna interacción con el oxígeno.

5 marcas

- 2.2.2.** (3 puntos) Calcule el balance de oxígeno (B.O.) del explosivo trinitroglicerina.

Dada la fórmula genérica $C_aH_bO_cN_d$, para el caso de trinitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$):

Parámetro a: 3

Parámetro b: 5

Parámetro c: 9

Parámetro d: 3 (no es necesario)

$$M(C_3H_5N_3O_9) = 3 \cdot M(C) + 5 \cdot M(H) + 3 \cdot M(N) + 9 \cdot M(O) = 3 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 3 \cdot 14 + 9 \cdot 16 = 227 \text{ g/mol}$$

Sustituyendo a, b, c y M en la expresión del balance de oxígeno:

$$B.O. (\%) = \frac{16 \cdot \left(9 - 2 \cdot 3 - \frac{5}{2}\right)}{227} \cdot 100 = 3,52 \%$$

Balance de oxígeno del explosivo trinitroglicerina: 3,52 %

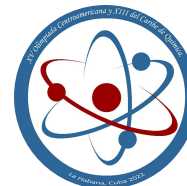
10 marcas:

1 por cada parámetro (3)

2 marcas cálculo de $M(C_3H_5N_3O_9)$

5 marcas por calcular B.O.:

2 marcas ecuación, 2 marcas sustitución y 1 marca cálculo



- 2.2.3.** (4 puntos) Calcule con cuánta cantidad de sustancia de trinitroglicerina sería preciso mezclar 1,00 mol de trinitrobenceno para obtener una mezcla explosiva cuyo balance de oxígeno sea nulo. Sugerencia: Para los propósitos del cálculo, la mezcla puede considerarse como una única sustancia.

Dada la fórmula genérica $C_aH_bO_cN_d$, para el caso de la mezcla de 1,00 mol de $C_6H_3N_3O_6$ con x cantidad de sustancia de $C_3H_5N_3O_9$.

Parámetro a: $3x + 6$

Parámetro b: $5x + 3$

Parámetro c: $9x + 6$

Parámetro d: $3x + 3$

Igualando a cero la expresión del balance de oxígeno:

$$B.O. (\%) = \frac{16 \cdot \left(c - 2a - \frac{b}{2}\right)}{M} \cdot 100 = 0 \%$$

Se tiene que:

$$c - 2a - \frac{b}{2} = 0$$

Sustituyendo a, b y c en la expresión anterior y realizando el trabajo algebraico:

$$9x + 6 - 2 \cdot (3x + 6) - \frac{1}{2} \cdot (5x + 3) = 0$$

$$9x - 6x - \frac{5}{2}x + 6 - 12 - \frac{3}{2} = 0$$

$$\frac{1}{2}x - \frac{15}{2} = 0$$

$$x = 15$$

Cantidad de sustancia de trinitroglicerina: $n(C_3H_5N_3O_9) = 15,0 \text{ mol}$

15 marcas:

2 por cada parámetro (8)

7 marcas determinar $n(C_3H_5N_3O_9)$:

2 marcas ecuación, 2 marcas sustitución, 2 marcas trabajo algebraico y 1 marca cálculo

PRUEBA TEÓRICA DE QUÍMICA ORGÁNICA



NOMBRE DEL ESTUDIANTE: _____

CÓDIGO DEL ESTUDIANTE: _____

TOTAL DE PUNTOS: 25 PUNTOS OBTENIDOS: _____

Código del Estudiante:



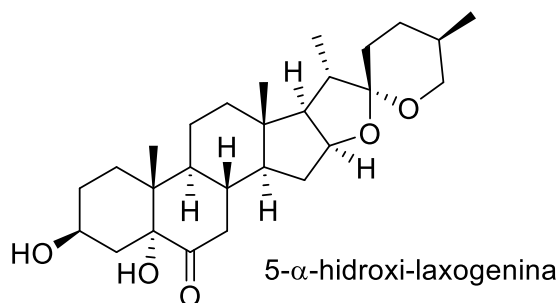
Pregunta	1	2	3	4	Total
Puntaje	4,5	5,5	8,5	6,5	25
Puntaje Obtenido					

Cuba es reconocida por su desarrollo en el área de la biotecnología. Algunos productos del sector biofarmacéutico cubano constituyen objeto de atención de las preguntas que se presentan a continuación.

Pregunta 1 (4,5 puntos)

Pregunta	1.1	Total
Puntaje	4,5	4,5
Puntaje Obtenido		

1. El BIOBRAS-16 es una formulación desarrollada por el Centro de Estudios de Productos Naturales de la Universidad de La Habana que se emplea como estimulante vegetal. Este producto permite acelerar el ciclo biológico, aumentar la calidad y el rendimiento de las cosechas; y también confiere a las plantas resistencia frente a condiciones de estrés. Además, se ha comprobado que el BIOBRAS-16 aumenta el desarrollo muscular en el ganado menor. El principio activo del producto es la 5- α -hidroxilaxogenina (también llamada DI-31), una fitohormona con estructura de esteroide polioxigenado cuya estructura aparece representada. Numerosos estudios de campo realizados han demostrado que el producto no es tóxico para los insectos de importancia socioeconómica y ambiental como las abejas, ni para animales, ni para las personas.



- 1.1. (4,5 puntos) Represente las estructuras de los productos obtenidos en las reacciones de 5- α -hidroxilaxogenina con:

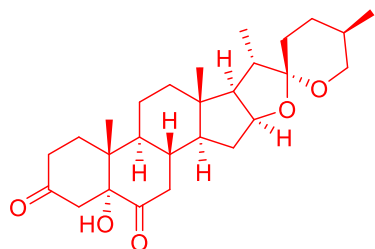
a) CrO_3 , H_2SO_4 , H_2O b) HCl (diluido), H_2O , calor c) Ac_2O , piridina

Considere que la reacción con el ácido diluido provoca la apertura de uno de los ciclos y que el anhídrido acético reacciona de forma regioselectiva por el grupo más reactivo.

Código del Estudiante:

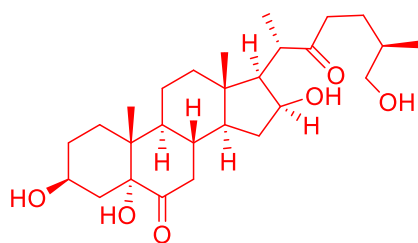


a)



3 marcas

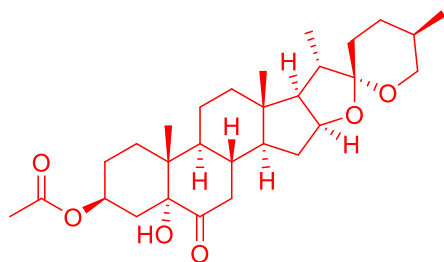
b)



1,5 marcas por producto de sustitución del alcohol con el HCl.

3 marcas

c)



3 marcas

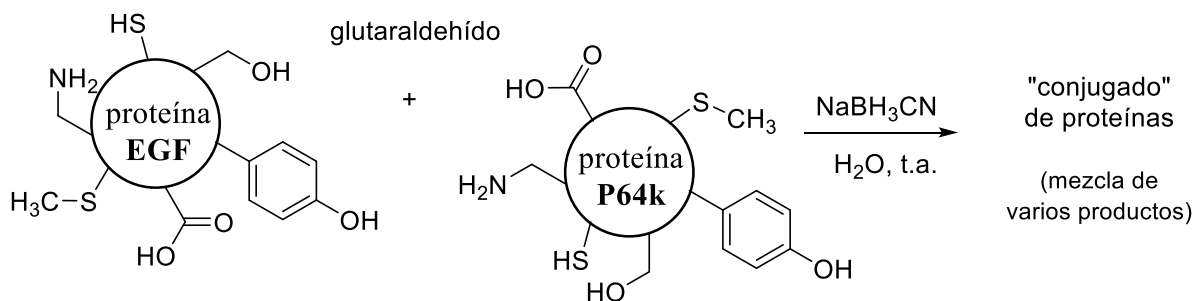
**Pregunta 2 (5,5 puntos)**

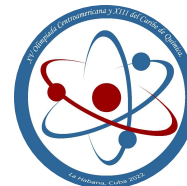
Pregunta	2.1	2.2	2.3.1	2.4	Total
Puntaje	1,5	2	1	1	5,5
Puntaje Obtenido					

2. La vacuna terapéutica CIMAvax-EGF contra cáncer de pulmón de células no pequeñas, obtenida en el Centro de Inmunología Molecular, es un producto de alta demanda que se comercializa en el extranjero y se aplica de forma gratuita a pacientes nacionales. Su principio activo es un conjugado (la unión de dos o más moléculas) que se obtiene enlazando covalentemente la proteína externa P64k de la bacteria *Neisseria meningitidis* con el factor de crecimiento epidérmico (EGF).

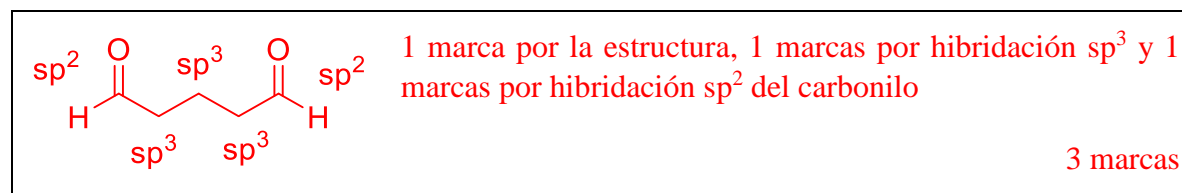
Se conoce que la sobreactivación de los receptores de EGF puede inducir la transformación de una célula normal en maligna. El objetivo de la vacuna es inmunizar al paciente frente al EGF y reducir su concentración en sangre. Así, la vacuna CIMAvax-EGF no apunta directamente a las células cancerosas, sino que impide el estímulo de crecimiento que requieren.

La obtención del conjugado se realiza mediante una síntesis química. Las dos proteínas (P64k y EGF) se mezclan con la sustancia glutaraldehído (también llamado pentanodial o 1,3-diformilpropano) en presencia de NaBH_3CN en disolución acuosa. En este proceso ocurren dos tipos de reacciones químicas diferentes, de forma consecutiva. Primero sucede una reacción de adición nucleofílica con pérdida de agua y después una reacción de reducción:





2.1. (1,5 puntos) Represente la estructura (fórmula semidesarrollada o representación en líneas) del glutaraldehído y señale la hibridación de todos los átomos de carbono.



2.2 (2 puntos) Las proteínas que reaccionan con el glutaraldehído contienen numerosos grupos reactivos en su estructura, algunos de los cuales son amino, carboxilo, tioéter, sulfhidrilo (tiol) e hidroxilo. **a)** ¿Cuál de estos grupos funcionales reacciona preferentemente con el glutaraldehído? **b)** Indique el nombre de la función química del producto que se forma.

- a)** El grupo que reacciona es el amino.

2 marcas
- b)** El producto que se forma es una imina.

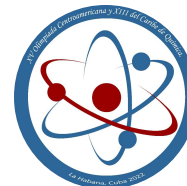
2 marcas
- 4 marcas**

2.3 En el proceso se emplea NaBH_3CN como agente reductor débil que no reacciona con el aldehído de partida, sino solamente con el intermediario formado *in situ*. No es posible realizar el proceso con NaBH_4 porque este es un hidruro que reduce el glutaraldehído antes de que ocurra la reacción con las proteínas. El trisacetoxiborohidruro de sodio, $\text{NaBH}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, es otro agente reductor que resulta adecuado para el proceso de conjugación, aunque se emplea con menos frecuencia.

2.3.1. (1 punto) ¿A qué se debe la menor reactividad de NaBH_3CN y $\text{NaBH}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ con respecto al NaBH_4 ? Marque con una “X” la respuesta correcta.

- a)** ___ La estructura de los derivados es muy compleja y produce mayor impedimento estérico.
- b)** ___ Estas moléculas son ácidos y disminuyen el pH del medio.
- c)** X Los grupos ciano (nitrilo) y acetato son electroaceptores y disminuyen la capacidad reductora.
- d)** ___ El ion Na^+ se encuentra enlazado a los iones acetato y ciano.
- e)** ___ Ninguna de las anteriores.

2 marcas



Uno de los principales problemas que presenta la vacuna CIMAvax-EGF es que el principio activo, el producto de la reacción anteriormente descrita, es polidisperso, lo que quiere decir que es una mezcla de conjugados de diferente masa molecular y distinta estructura. Esto dificulta la comercialización en gran medida debido a que las agencias médicas regulatorias exigen productos farmacéuticos que presenten una composición química definida.

2.4 (1 punto) ¿Por qué la reacción de conjugación origina más de un producto?

Respuesta 1: Las moléculas reaccionantes tienen más de un grupo reactivo.

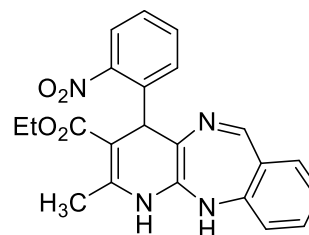
Respuesta 2: Puede ocurrir la reacción entre dos moléculas de P64k o entre dos moléculas de EGF.

2 marcas

Pregunta 3 (8,5 puntos)

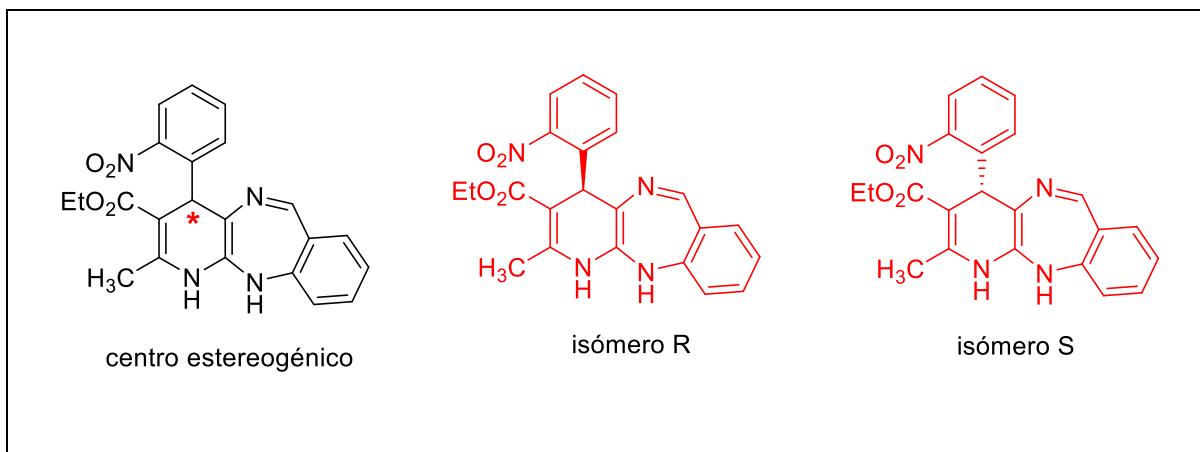
Pregunta	3.1	3.2	3.3	3.4.1	3.4.2	Total
Puntaje	1,5	1,5	1,5	1	3	8,5
Puntaje Obtenido						

3. El JM-20 es una molécula con acción neuroprotectora que fue desarrollada en el Laboratorio de Síntesis Orgánica de la Universidad de La Habana. Por su estructura se clasifica como un fármaco híbrido de tipo benzodiazepina-dehidropiridina, capaz de interactuar con diferentes dianas biológicas. Los ensayos en modelos animales han demostrado que esta molécula es efectiva para el tratamiento de la isquemia. También se ha sugerido que puede ser efectiva en el tratamiento contra el Parkinson. Se cree que las propiedades farmacológicas del JM-20 tienen como base a sus efectos antioxidante y protector de las mitocondrias.

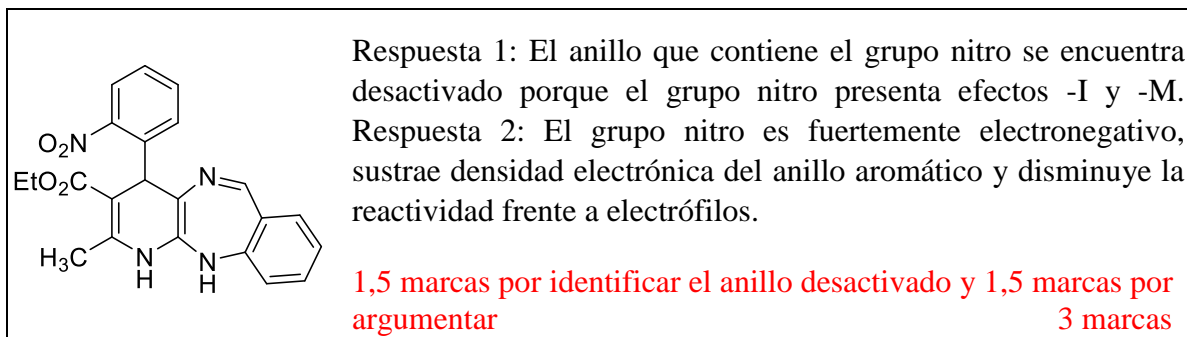


JM-20

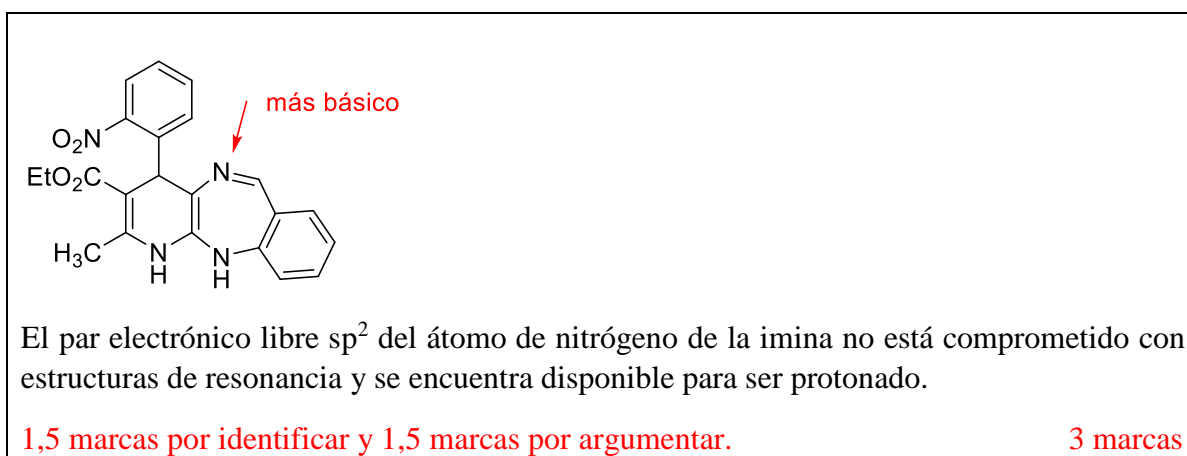
- 3.1.** (1,5 puntos) La molécula JM-20 es quiral y por ello después de la síntesis se requiere de purificación en una columna especial para separar el estereoisómero biológicamente activo. **a)** Señale el carbono estereogénico presente en la estructura. **b)** Represente los dos enantiómeros posibles e indique la configuración absoluta de cada uno según las Reglas de Cahn-Ingold-Prelog.



3.2. (1,5 puntos) Señale cuál de los dos anillos aromáticos está más desactivado para la reacción de sustitución electrofílica aromática Argumente su respuesta.

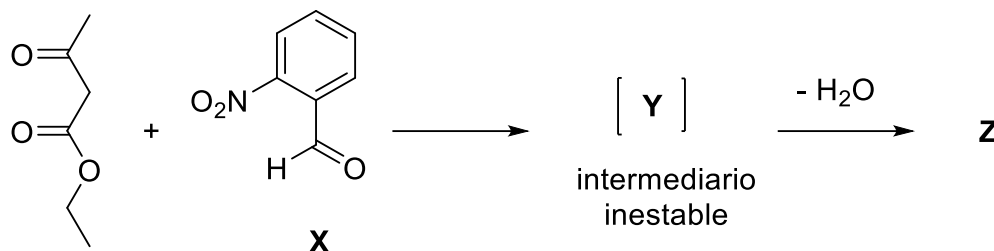


3.3. (1,5 puntos) De los átomos de nitrógeno presente en la estructura, señale cuál es el más básico y explique su respuesta. Sugerencia: Tenga en cuenta la presencia de posibles estructuras de resonancia.





3.4. La síntesis del JM-20 se inicia mediante condensación entre el éster acetoacetato de etilo con el aldehído **X** en medio básico. En esta reacción se produce un intermediario inestable **Y** que se deshidrata para formar el producto insaturado **Z**.

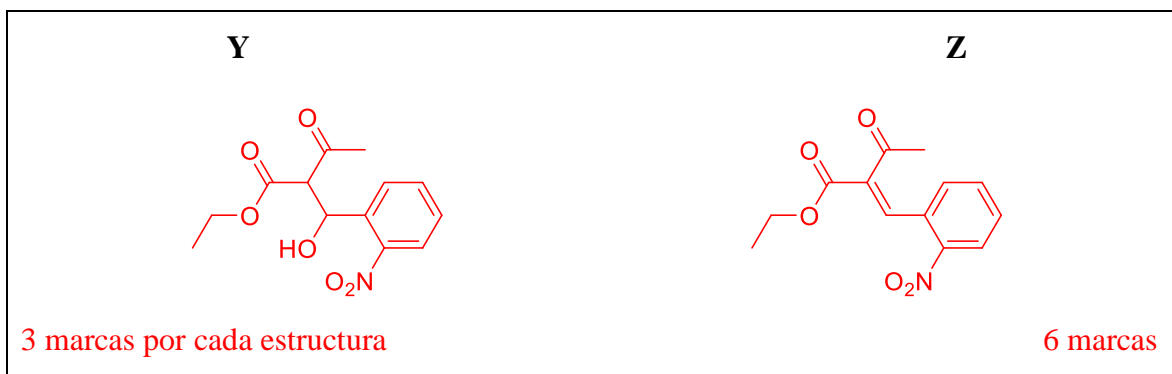


3.4.1. (1 punto) Nombre el reaccionante **X**.

o-nitrobenzaldehído, 2-nitrobenzaldehído, o-formilnitrobenceno, 2-formilnitrobenceno, 2-nitrobenzenocarbaldehído

2 marcas

3.4.2. (3 puntos) Represente la estructura del intermediario inestable **Y** y del producto final estable **Z**. Ambos son moléculas neutras.

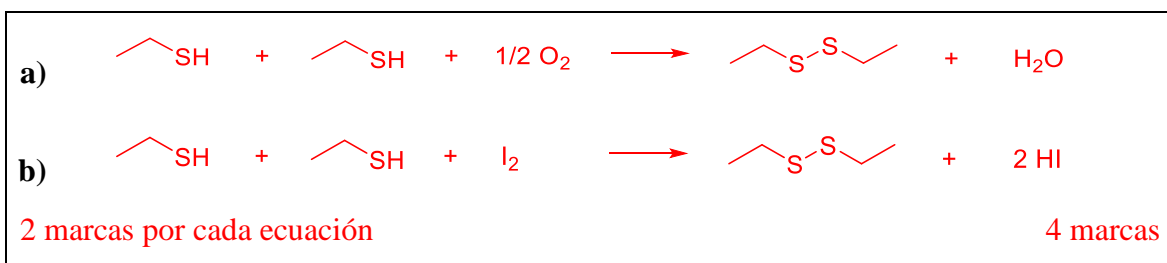


**Pregunta 4 (6,5 puntos)**

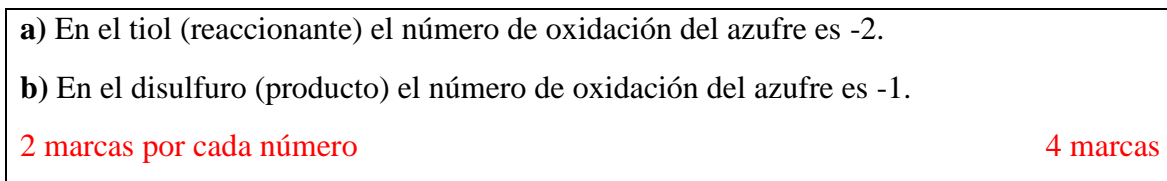
Pregunta	4.1	4.2	4.3.1	4.4	Total
Puntaje	2	2	1	1,5	6,5
Puntaje Obtenido					

4. Las vacunas son piedra angular del sistema de salud en Cuba. Recientemente se formularon cinco nuevos candidatos vacunales contra el virus SARS-CoV-2, causante de la enfermedad COVID-19. Los principios activos de las vacunas SOBERANA 02 y SOBERANA Plus están basados en el fragmento peptídico RBD de la proteína de la espícula del coronavirus, que es la responsable de la infección de las células humanas. Ambos candidatos vacunales se administran por vía intramuscular y contienen además hidróxido de aluminio como aditivo adyuvante, o sea, para elevar la respuesta inmune. La vacuna SOBERANA Plus se recomienda para reactivar la respuesta inmune preexistente en individuos convalecientes de la enfermedad o que han sido vacunados anteriormente con otra formulación. Su principio activo consiste en un dímero de RBD, cuya formación ocurre mediante oxidación del grupo sulfhidrilo (tiol) del aminoácido cisteína 538, formándose un enlace de disulfuro. Esta reacción ocurre de forma espontánea en presencia de dioxígeno en medio básico o mediante la adición de diyodo.

- 4.1. (2 puntos) Plantee las ecuaciones ajustadas (balanceadas) para las reacciones del etanotiol con dioxígeno (oxígeno molecular) y con diyodo (yodo molecular), formando el disulfuro correspondiente.

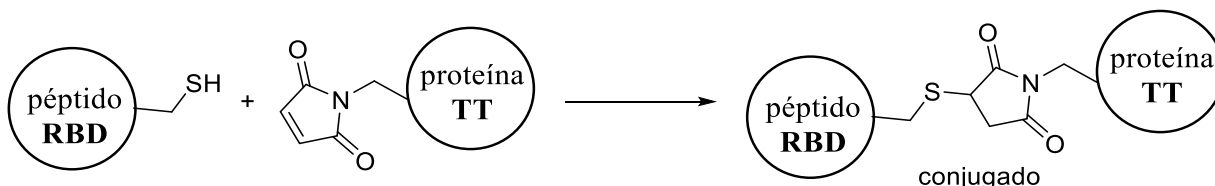


- 4.2. (2 puntos) ¿Cuáles es el número de oxidación del átomo de azufre en: a) el tiol reaccionante y a) el producto disulfuro formado?





4.3. La vacuna SOBERANA 02 puede ser aplicada en todo tipo de individuos, incluyendo niños, ancianos y personas que hayan sido vacunados con otro tipo de formulaciones. El principio activo consiste en un conjugado del fragmento RBD con la proteína toxoide tetánico (TT) que es un antígeno altamente inmunogénico. La conjugación ocurre por reacción de tipo Michael entre el grupo tiol del RBD con toxoide tetánico funcionalizado con el grupo maleimido, como se muestra a continuación:



4.3.1. (1 punto) Es sabido que la mayoría de los alquenos reaccionan rápidamente con electrófilos a través de los electrones π del doble enlace. ¿Por qué los alquenos de los grupos maleimidos pueden reaccionar con nucleófilos como los tioles?

El doble enlace está conjugado con los dos grupos amida, por lo que es deficiente de electrones y puede dar lugar a reacciones de adición nucleofílica o de Michael.

2 marcas

4.4. (1,5 puntos) Es conocido que pequeñas variaciones en el pH de la sangre pueden provocar daños considerables en el organismo. Teniendo en cuenta sus conocimientos de estructura y reactividad, ¿por qué supone usted que el uso del hidróxido de aluminio en las vacunas no representa un riesgo para la salud?

El hidróxido de aluminio es poco soluble, por lo que solo una pequeña cantidad se disuelve en los fluidos corporales. Además, este hidróxido es anfótero, no tiene una basicidad elevada, así que no provoca un cambio apreciable en el pH.

3 marcas

Nota adicional: La cantidad inyectada es pequeña y se realiza por vía intramuscular, por lo que el preparado no va directamente al torrente sanguíneo. Además, los fluidos corporales como la sangre cuentan con sistemas buffer que garantizan el control del pH.

PRUEBA TEÓRICA DE QUÍMICA ANALÍTICA



NOMBRE DEL ESTUDIANTE: _____

CÓDIGO DEL ESTUDIANTE: _____

TOTAL DE PUNTOS: 25 **PUNTOS OBTENIDOS:** _____

Código del Estudiante:



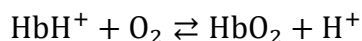
Pregunta	1	2	3	Total
Puntaje	3	11	11	25
Puntaje Obtenido				

Todos los animales superiores necesitan un sistema circulatorio que transporte combustible y oxígeno para llevar a cabo los procesos vitales del organismo y eliminar desechos. En el cuerpo humano, este importante intercambio tiene lugar en el fluido versátil conocido como sangre, del cual hay aproximadamente cinco litros en un adulto promedio. La sangre que circula en la profundidad de los tejidos transporta dióxido y nutrientes para mantener las células con vida, y elimina el dióxido de carbono y otros materiales de desecho.

Pregunta 1 (3 puntos)

Pregunta	1.1	1.2	1.3	Total
Puntaje	1	1	1	3
Puntaje Obtenido				

1. La hemoglobina (Hb) es una proteína sanguínea responsable del transporte de dióxido. Puede existir en forma protonada como HbH^+ . La unión con el dióxido (oxígeno molecular) se representa según la ecuación simplificada:



- 1.1. (1 punto) ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en los pulmones, en que la concentración de dióxido es más elevada?

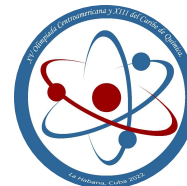
Según la ecuación del equilibrio, aumentar la concentración de oxígeno provoca una perturbación en el lado izquierdo, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha para compensar. Por tanto, la forma favorecida de la hemoglobina en los pulmones es HbO_2 .

2 marcas

- 1.2. (1 punto) En los tejidos corporales, donde las células liberan dióxido de carbono como resultado del metabolismo, la sangre es más ácida debido a la formación de ácido carbónico. ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en estas condiciones?

Un aumento de la acidez, o de las concentraciones de H^+ , trae consigo que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, liberando dióxido y aumentando la concentración de HbH^+ que se encuentra favorecida en estas condiciones.

2 marcas



- 1.3.** (1 punto) Cuando una persona padece de hiperventilación, disminuye la concentración de CO_2 en su sangre. (a) ¿Cómo afecta esto el equilibrio anterior? Con frecuencia, se le aconseja a una persona con hiperventilación que respire dentro de una bolsa de papel. (b) ¿Por qué esta acción ayuda a la persona?

a-) Si disminuye la concentración de CO_2 , disminuye la concentración de H^+ , en forma de ácido carbónico. Esto desplaza el equilibrio hacia la derecha y se forma más HbO_2 .

b-) Respirar dentro de una bolsa de papel aumenta la concentración de CO_2 , pues re-inhalas el CO_2 exhalado, lo que provoca que se libere más O_2 .

4 marcas:

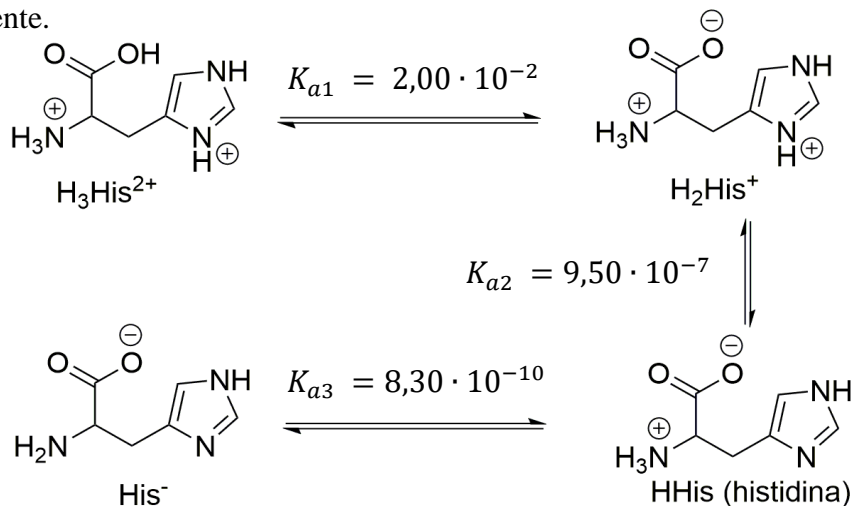
2 marcas por cada respuesta

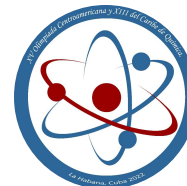
Pregunta 2 (11 puntos)

Pregunta	2.1	2.2	2.3.1	2.3.2	2.3.3	Total
Puntaje	1,5	2	3	2	2,5	11
Puntaje Obtenido						

2. El pH del plasma sanguíneo se mantiene alrededor de 7,40 mediante varios sistemas amortiguadores, el más importante de los cuales es el sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$.

La histidina es uno de los 20 aminoácidos que se encuentran en las proteínas y tiene una función importante en el sistema amortiguador de la sangre. A continuación, se muestra la ionización progresiva de la histidina en disolución. El ion H^+ se desprenderá primero del grupo ácido más fuerte, seguido por el siguiente grupo ácido más fuerte y así sucesivamente.





2.1. (1,5 puntos) ¿Qué par conjugado ácido-base mostrado en el esquema sería el que tiene la función reguladora del pH de la sangre? Justifique su respuesta.

El par conjugado ácido-base que tiene la función reguladora del pH de la sangre es el que tenga el valor del pK_a cercano al valor del pH de la sangre (7,40).

$$pK_a = -\log [K_a]$$

$$pK_{a1} = 1,82; \quad pK_{a2} = 6,00; \quad pK_{a3} = 9,17$$

Por tanto, el par con esta función debe ser $H_2His^+ / HHis$.

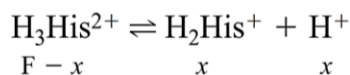
5 marcas:

1 marca calcular cada pK_a ,

2 marcas seleccionar el par correcto

2.2 (2 puntos) Determine el pH de tres disoluciones con concentración 0,100 mol/L de las siguientes especies H_3His^{2+} , H_2His^+ e His^- , donde $HHis$ es el aminoácido histidina.

- H_3His^{2+} 0,100 M



$$\frac{x^2}{F - x} = K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2} \rightarrow x = 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{pH} = 1,45$$

- H_2His^+ 0,100 M

$$\begin{aligned} [H^+] &\approx \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}F + K_{a1}K_w}{K_{a1} + F}} \\ &= \sqrt{\frac{(2 \cdot 10^{-2})(9,5 \cdot 10^{-7})(0,1) + (2 \cdot 10^{-2})(10^{-14})}{2 \cdot 10^{-2} + 0,1}} \end{aligned}$$

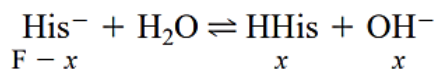
$$[H^+] = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH} = 3,90$$

Esto es un resultado próximo a $\frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 3,86$



- His^- 0,100 M

Tratando His^- como monobásico:



$$\frac{x^2}{F - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \quad \rightarrow \quad x = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 11,04 \approx 11,0$$

$$\text{pH} (\text{H}_3\text{His}^{2+}) = 1,45$$

$$\text{pH} (\text{H}_2\text{His}^+) = 3,86$$

$$\text{pH} (\text{His}^-) = 11,0$$

15 marcas:

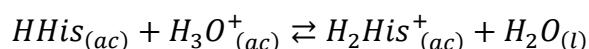
2 marcas por plantear cada ecuación,

2 marcas por cada cálculo,

1 marca por cada valor de pH.

2.3 Una mezcla que contiene histidina (HHis) y cloruro de histidinio (H_2HisCl) se disuelve en suficiente agua para preparar 250 mL de disolución. De esta se toman dos alícuotas iguales de 20,0 mL cada una y se valoran por separado con una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 0,0550 M. Para una de las alícuotas, se utilizó como indicador el anaranjado de metilo y fueron necesarios 21,82 mL del ácido para alcanzar el punto de equivalencia. En la valoración de la otra alícuota se utilizó como indicador el azul de timol y fueron necesarios 56,36 mL del ácido.

2.3.1. (3 puntos) Determine la fracción molar de histidina (HHis) y de cloruro de histidinio (H_2HisCl) en la mezcla inicial.



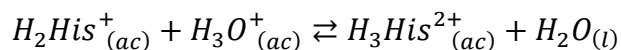
En la primera valoración se tiene:

$$n(\text{HHis}) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$= 0,055 \text{ mol/L} \cdot 0,02182 \text{ L} = 0,0012 \text{ mol}$$



$$= 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



De la segunda valoración:

$$n(HCl) = 2 n(HHis) + n(H_2His^+) = c(HCl) \cdot V(HCl)$$

$$n(H_2His^+) = c(HCl) \cdot V(HCl) - 2 n(HHis)$$

$$= 0,055 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0,05636 L - 0,0024 \text{ mol}$$

$$= 0,0007 \text{ mol} = 7,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{Total} = n(HHis) + n(H_2His^+) = 0,0012 \text{ mol} + 0,0007 \text{ mol}$$

$$= 0,0019 \text{ mol} = 1,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\chi_{HHis} = \frac{n(HHis)}{n_{Total}} = 0,632$$

$$\chi_{H_2His^+} = \frac{n(H_2His^+)}{n_{Total}} = 0,368$$

$$\chi_{HHis} = \mathbf{0,632}$$

$$\chi_{H_2His^+} = \mathbf{0,368}$$

15 marcas:

1 marca por cada expresión de equilibrio,

2 marcas por cada relación de masas (cant. de sustancias),

3 marcas por el cálculo de cada cantidad de sustancia,

1 marca por calcular la cantidad de sustancia total,

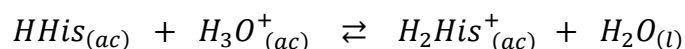
1 marca por cada fracción molar.



2.3.2. (2 puntos) Calcule el valor del pH de la disolución resultante cuando se han adicionado 15,0 mL de HCl en la valoración con anaranjado de metilo.

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,055 \text{ mol/L} \cdot 0,015 \text{ L}$$

$$= 0,000825 \text{ mol}$$



$$n_0(\text{mol}) \quad 0,0012 \quad 0,000825 \quad 0,0007$$

$$\Delta n(\text{mol}) \quad -0,000825 \quad -0,000825 \quad +0,000825$$

$$n_{eq}(\text{mol}) \quad 0,000375 \quad 0 \quad 0,001525$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{eq}(\text{HHis})}{n_{eq}(\text{H}_2\text{His}^+)} = 6,022 + \log \frac{0,000375}{0,001525} = 5,41$$

$$\text{pH} = 5,41$$

10 marcas:

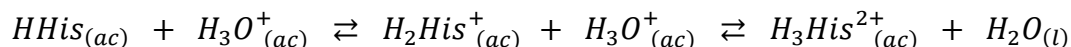
2 marcas por calcular la cantidad de sustancia de HCl,

1 marca por determinar cada cantidad de sustancia en el equilibrio,

3 marcas por darse cuenta de que es un buffer,

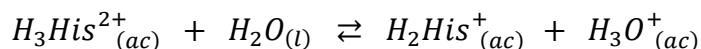
3 marcas por determinar el pH.

2.3.3. 2,5 puntos) Calcule el valor del pH en el punto de equivalencia de la valoración realizada con azul de timol como indicador.



En el segundo punto de equivalencia ocurre la hidrólisis del $\text{H}_3\text{His}^{2+}$.

$$c(\text{H}_3\text{His}^{2+}) = \frac{n(\text{H}_3\text{His}^{2+})}{V_{\text{Total}}} = \frac{1,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(20 \text{ mL}) + (36,46 \text{ mL})} = 0,0249 \text{ mol/L}$$





$c_0(mol)$	0,0249	0	0
$\Delta c (mol)$	- x	+ x	+ x
$c_{eq}(mol)$	0,0249 - x	x	x
$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2His^+]}{[H_3His^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-2}$ $\frac{x^2}{0,0249 - x} = 2 \cdot 10^{-2}$ $x = 0,0145 = [H_3O^+]$ $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,0145 = 1,84$ <p>pH = 1,84</p>			
<p>15 marcas:</p> <p>3 marcas por determinar la concentración de H_3His^{2+},</p> <p>2 marcas por la ecuación de la hidrólisis,</p> <p>2 marcas por la concentración en el equilibrio,</p> <p>3 marcas por plantear la expresión de la K_{a1},</p> <p>3 marcas por calcular la $[H_3O^+]$,</p> <p>2 marcas por calcular el valor del pH.</p>			

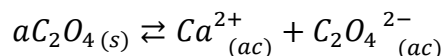
Pregunta 3 (11 puntos)

Pregunta	3.1	3.2	3.3	3.4.1	3.4.2	3.4.3	3.4.4	Total
Puntaje	2	2	1	1	1	2	2	11
Puntaje Obtenido								

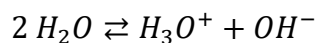
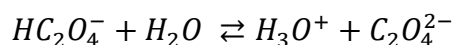
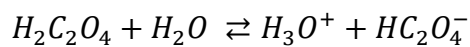
3. La función de los riñones es filtrar, de la sangre, los productos metabólicos de desecho como urea, toxinas, exceso de sales minerales y agua. La concentración de los iones calcio en el plasma sanguíneo es alrededor de 5,00 mmol/L. Los iones oxalato ($C_2O_4^{2-}$), provenientes del ácido oxálico, sustancia encontrada en vegetales como la espinaca, reaccionan con los iones calcio y forman oxalato de calcio insoluble, que con el tiempo se acumula en los riñones y forman cálculos. Se conoce también que el magnesio inhibe la formación de cálculos en el riñón.



- 3.1.** (2 puntos) La solubilidad del oxalato de calcio (CaC_2O_4) en la orina es $9,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ y la del del oxalato de magnesio (MgC_2O_4) en la orina es $0,00930 \text{ mol/L}$. ¿Cuál es el producto de solubilidad, K_{ps} , de estas dos sales en la orina? Considere el pH de la orina igual a 7. Los valores de K_a para el ácido oxálico en la orina son los mismos que en agua:
- $$K_{a1} = 5,60 \cdot 10^{-2} \quad K_{a2} = 5,42 \cdot 10^{-5}$$



Los iones oxalato reaccionan con el agua para formar $\text{HC}_2\text{O}_4^{2-}$ y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Por lo tanto, hay tres equilibrios más presentes en esta disolución:



El oxalato de calcio es un electrolito fuerte de tal manera que su concentración molar analítica es igual a la concentración de ion calcio en equilibrio.

Expresiones de la constante de equilibrio:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = ?$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,60 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,42 \cdot 10^{-5}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Expresión del balance de masa:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \text{solubilidad} \\ &= 9,0 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]K_{a1}K_{a2}}$$



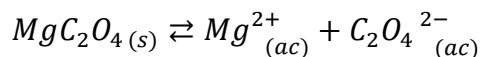
$$[Ca^{2+}]^2 = K_{ps} + \frac{[H_3O^+]K_{ps}}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2K_{ps}}{K_{a1}K_{a2}} = 8,1 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{ps} \approx [Ca^{2+}]^2 = \text{solubilidad}^2 = 8,10 \cdot 10^{-9}$$

Expresión del balance de cargas (si no se ajusta el pH por medios externos):

$$2 [Ca^{2+}] + [H_3O^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-]$$

Análogo para el oxalato de magnesio:



$$K_{ps} = [Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

$$K_{ps} \approx [Mg^{2+}]^2 = \text{solubilidad}^2 = 0,0093^2 = 8,60 \cdot 10^{-5}$$

$$Kps_{(CaC_2O_4)} = 8,10 \cdot 10^{-9}$$

$$Kps_{(MgC_2O_4)} = 8,60 \cdot 10^{-5}$$

20 marcas:

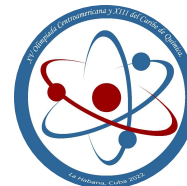
1 marca por cada expresión de equilibrio (5 en total),

1 marca por cada ecuación de K (5 en total),

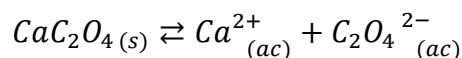
1 marca por el balance de masas,

1 marca por el balance de cargas,

4 marcas por calcular cada Kps.



3.2. (2 puntos) ¿Qué fracción de oxalato, está presente como ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, en una muestra de orina a pH 5,90?



$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,9} = 1,26 \cdot 10^{-6}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,26 \cdot 10^{-6}} = 7,94 \cdot 10^{-9}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]} = \frac{8,1 \cdot 10^{-9}}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 1,62 \cdot 10^{-6}$$

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][K_{ps}]}{[Ca^{2+}][K_{a2}]} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-6})(8,1 \cdot 10^{-9})}{(5,0 \cdot 10^{-3})(5,42 \cdot 10^{-5})}$$

$$= 3,77 \cdot 10^{-8}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+]^2 K_{ps}}{[Ca^{2+}] K_{a1} K_{a2}}$$

$$= \frac{(1,26 \cdot 10^{-6})^2 (8,1 \cdot 10^{-9})}{(5,0 \cdot 10^{-3})(5,60 \cdot 10^{-2})(5,42 \cdot 10^{-5})}$$

$$= 8,47 \cdot 10^{-13}$$

La fracción de oxalato es aproximadamente:

$$\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = \frac{1,62 \cdot 10^{-6} M}{5,0 \cdot 10^{-3} M} = 0,00032 = 3,20 \cdot 10^{-4}$$

Fracción de oxalato: $3,20 \cdot 10^{-4}$

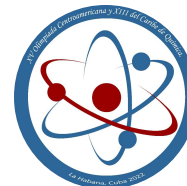
16 marcas:

2 marcas por determinar la concentración de cada especie (6 en total),

2 marcas por determinar la concentración total,

2 marcas por calcular la fracción de oxalato.

Código del Estudiante:



3.3. (1 punto) ¿Por qué a los pacientes con cálculos de CaC_2O_4 en los riñones se les recomienda tomar grandes cantidades de agua?

El agua inhibe también disminuye la concentración del ion oxalato, provocando hidrólisis salina, lo que trae como consecuencia que el equilibrio se desplace hacia la derecha favoreciendo la solubilidad de esta sal.

2 marcas

3.4. El contenido en Ca de una muestra de orina se puede determinar por el siguiente procedimiento:

Paso 1: Se precipita el Ca^{2+} en forma de oxalato cálcico en medio básico.

Paso 2: El precipitado se lava con agua de hielo y se disuelve el sólido en ácido dando Ca^{2+} y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Paso 3: El ácido oxálico disuelto se calienta a $60,0\text{ }^\circ\text{C}$, y se valora con permanganato potásico estándar hasta que se observa el punto final púrpura de la reacción.

En una prueba se encontró que la valoración del oxalato de calcio obtenido de una muestra de $10,0\text{ mL}$ de orina consumió $24,2\text{ mL}$ de disolución de KMnO_4 de concentración molar $9,56 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$.

3.4.1. (1 punto) ¿Con qué objetivo se realiza el lavado del precipitado con agua de hielo en el *Paso 2* del procedimiento descrito?

Se lava con agua de hielo para eliminar el oxalato libre que puede haber quedado.

1 marca

3.4.2. (1 punto) ¿Por qué no es necesario utilizar un indicador externo en esta valoración?

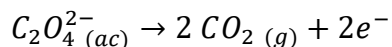
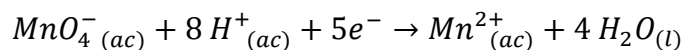
No es necesario utilizar un indicador externo en esta valoración porque se valora con permanganato potásico estándar que toma un color púrpura al llegar al punto final de la valoración. Esta misma sustancia hace la función de indicador.

2 marcas

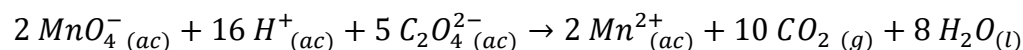
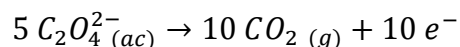
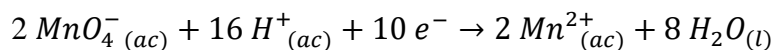


3.4.3. (2 puntos) Escriba la ecuación iónica balanceada del proceso.

Las semiecuaciones son:



Multiplicando la primera ecuación por dos (2) y la segunda por cinco (5), y combinando ambas ecuaciones se obtiene:



10 marcas:

2 marcas por plantear cada semiecuación iniciales,

2 marcas por modificar cada ecuación,

2 marcas por obtener la ecuación final ajustada.

3.4.4. (2 puntos) Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de orina.

$$n(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$= 9,56 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0242 \text{ L} = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4) = \frac{5}{2} (2,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol})$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 5,784 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Ca}^{2+}) &= M(\text{Ca}^{2+}) n(\text{Ca}^{2+}) = 40 \text{ g/mol} \cdot 5,784 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ &= 2,314 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 2,314 \text{ mg} \end{aligned}$$

Código del Estudiante:



El número de miligramos de calcio por mililitro de orina es:

$$\frac{m(\text{Ca}^{2+})}{V(\text{sangre})} = \frac{2,314 \text{ mg}}{10 \text{ mL}} = 0,23 \text{ mg Ca}^{2+} / \text{mL orina}$$

Número de miligramos de calcio por mililitro de orina es: $0,23 \text{ mg Ca}^{2+} / \text{mL orina}$

6 marcas:

1 marca por determinar $n(\text{KMnO}_4)$,

1 marca por la relación estequiométrica entre el CaC_2O_4 y el KMnO_4 ,

1 marca por calcular la cant. de sustancia de Ca,

1 marca por calcular la masa de Ca,

2 marcas por determinar la fracción.