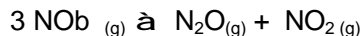


Problema 1

En la química del nitrógeno, y en general, en la química de los compuestos covalentes, el concepto de estado de oxidación constituye sólo un formalismo útil para, entre otras cosas, igualar reacciones químicas pero al que no se le puede atribuir una realidad física. Existen compuestos de Nitrógeno en todos los estados de oxidación formales entre -3 y +5, y óxidos de nitrógeno en cada uno de los cinco estados de oxidación de +1 a +5.

El Óxido de nitrógeno(I) (también conocido como Óxido nitroso o protóxido de nitrógeno fue el primer anestésico sintético que se descubrió y el primer propulsor para aerosoles comerciales; sus propiedades beneficiosas contrastan con las de otros óxidos como el de nitrógeno(II) (también conocido como óxido nítrico) y el de nitrógeno(IV) que son contaminantes atmosféricos a concentraciones elevadas.

A 25° C y 1 atm el óxido nítrico es termodinámicamente inestable. A presiones elevadas, se descompone rápidamente en el intervalo entre 30 y 50 °C, según la siguiente reacción en la que intervienen los tres óxidos de nitrógeno mencionados:



- Dibuje las estructuras de Lewis correspondientes a estos tres óxidos de nitrógeno.
- Indique y justifique la geometría molecular del óxido nitroso y del dióxido de nitrógeno.
- Indique y justifique el momento dipolar que presentan estos tres óxidos de nitrógeno.
- Determine la K_p de la reacción a 25 °C suponiendo un comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.
- Calcule la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, después de introducir 1 mol de óxido nítrico en un reactor cerrado de 2 litros a 25 °C.
- Razone cualitativamente cómo influirían en la descomposición del óxido nítrico el volumen y temperatura del reactor del caso anterior.
- Para esta reacción se encuentra experimentalmente que, en el intervalo de 0 a 1000 °C, existe una relación lineal entre el $\log K_p$ y la inversa de la temperatura absoluta según la ecuación:

$\log K_p = m (1/T) + c$; donde m y c son constantes, siendo $m = -\Delta H^0/(2,303 R)$, R la constante de los gases y ΔH^0 la variación de entalpía estándar de la reacción.

Calcule el valor de K_p a 800 °C.

Datos:

Datos (a 25°C):	NO _(g)	N ₂ O _(g)	NO _{2(g)}
ΔH_f^0 (kJΣmol ⁻¹)	90,2	82,0	33,2
S^0 (JΣK ⁻¹ Σmol ⁻¹)	210,6	219,7	235,0

Suponga que los valores de ΔH_f^0 y de S^0 no varían con la temperatura.

$$R: 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Problema 2

El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático de masa molecular 90 constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería Óptica. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y su nombre vulgar proviene de su existencia en la leche agria. En la década de 1920, Meyerhoff demostró que en la contracción de los músculos de los seres vivos para realizar un trabajo en condiciones anaerobias, se transforma el glucógeno en ácido láctico. Su determinación en los deportistas es de gran interés al existir una relación causal entre la acumulación del mismo y la fatiga de los músculos humanos.

Una muestra de 3,52 mg de ácido láctico se quemó en un tubo de combustión en presencia de una corriente de oxígeno seco. De los incrementos de peso en los tubos de adsorción se dedujo que se habían formado 5,15 mg de dióxido de carbono y 2,11 mg de agua.

- Deduzca la fórmula molecular del ácido láctico.
- Represente y nombre los isómeros Ópticos del ácido láctico.
- Indique razonadamente la hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico.
- Si el ácido láctico se hace reaccionar con un compuesto **A** en medio anhidro se obtiene el lactato de alilo (lactato de 3-propenilo).

Represente y nombre el compuesto **A**.

Escriba y ajuste la reacción correspondiente. ¿De qué tipo de reacción se trata?.

- Represente y nombre todos los isómeros del compuesto **A**.
- En los hidroxiacidos, la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo en la misma molécula puede dar lugar a la formación de Ésteres cíclicos intramoleculares (lactonas) e intermoleculares (lactidas) dependiendo de la posición de los grupos hidroxilo y carboxilo. En el caso del ácido láctico, se puede obtener un diÉster cíclico intermolecular por reacción de dos moléculas de ácido láctico entre sí.

Escriba y ajuste la reacción correspondiente.

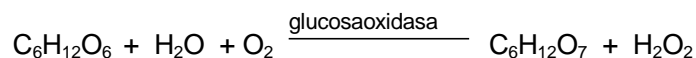
Masas atómicas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0

Problema 3

La mayoría de los nutrientes alimenticios básicos provienen directa o indirectamente de las plantas, siendo éstas, por tanto, la fuente primaria de energía de todo el mundo animal. El ciclo alimenticio depende de la asimilación por las plantas de dióxido de carbono, agua, minerales y energía solar, y su posterior transformación en compuestos orgánicos. Las reacciones responsables de la transformación compleja de energía radiante en energía química son conocidas con el nombre de fotosíntesis, la cual es realizada por organismos fotosintéticos como las plantas superiores. Los pigmentos fotosintéticos, como la clorofila de las plantas verdes, absorben la energía solar que se emplea para sintetizar glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a partir de dióxido de carbono y agua, liberándose oxígeno como producto de la reacción.

- La molécula de clorofila es un complejo de coordinación en la que un único átomo de magnesio está unido a un anillo tetrapirrólico de clorina. ¿Cuánta es la masa molecular de una clorofila que contiene un 2,72% de magnesio?.
- Escriba y ajuste la reacción de obtención de la glucosa que tiene lugar en la fotosíntesis de las plantas verdes.
- Calcule la energía, en kJ, necesaria para la producción de 1 g de glucosa teniendo en cuenta que el rendimiento energético del proceso es de un 70%.

Los enfermos de diabetes sufren una alteración del metabolismo normal de la glucosa que les impide utilizarla como fuente principal de energía. Presentan, por tanto, unos niveles anormalmente elevados de glucosa en sus fluidos biológicos teniéndose que controlar frecuentemente la concentración de glucosa en sangre. Dicho control puede realizarse, de manera continua, mediante un biosensor miniaturizado implantado en la piel basado en la reacción enzimática siguiente en la que la glucosa se transforma en ácido glucónico:



El peróxido de hidrógeno formado se descompone en el ánodo de platino de una celda electrolítica en la que se mantiene un potencial constante de + 0,6 V, medido frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La intensidad de la corriente eléctrica que circula en la celda electrolítica es directamente proporcional a la concentración de glucosa presente.

- Escriba y ajuste la semireacción que se produce en el ánodo de la celda electrolítica.
- Calcule la cantidad de glucosa que reacciona en el biosensor si durante una hora la intensidad circulante en la celda electrolítica se mantuviera constante a 1,5 μ A.

Datos:

Datos a 25 °C	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}O_6(s)$
ΔH_f^0 (kJ Σ mol ⁻¹)	-393,5	-285,5	-1274,4

Masas atómicas: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Mg = 24,3

1 Faraday = 96485 C

Problema 4

Los elementos alcalinotérreos están ampliamente distribuidos en la corteza terrestre formando grandes depósitos minerales como la dolomita, compuesta principalmente por carbonato de magnesio y carbonato de calcio. El análisis de los componentes minoritarios y mayoritarios de una muestra de dolomita implica un conjunto de etapas de disolución y precipitación selectivas. Para la determinación del calcio, una vez separada la sílice y los iones metálicos trivalentes, se procede a la precipitación de dicho ion como oxalato de calcio, pudiendo utilizar para ello una disolución de oxalato de sodio y ajustando adecuadamente el pH del medio. El oxalato de calcio se disuelve a continuación en un medio ácido fuerte de sulfúrico, y se valora la disolución final resultante con permanganato de potasio.

- a) Calcule el pH de una disolución de oxalato de sodio 0,1 M

Determine la solubilidad, en mg L^{-1} , del oxalato de calcio en agua.

- a) ¿Cuál debe ser el pH máximo de una disolución acuosa para poder disolver completamente 10 mg de oxalato de calcio en 1 litro de dicha disolución?
- b) Un oxalato se valora, en un medio ácido fuerte de sulfúrico, con permanganato de potasio mediante una reacción de oxidación-reducción en la que se forma dióxido de carbono y manganeso(II).

Escriba y ajuste la reacción química.

- e) Una muestra de 0,2342 g de dolomita se analiza siguiendo el procedimiento arriba indicado. En la valoración final se consumen 22,3 ml de una disolución de permanganato de potasio 0,0212 M

Calcule el contenido de calcio en la muestra, expresado como porcentaje de carbonato de calcio.

- f) Una disolución, ajustada a $\text{pH}=7$, contiene Ca(II) 0,01 M y Mg(II) 0,01 M. Justifique si es posible precipitar el 99,9% del calcio sin que lo haga el magnesio, cuando se utiliza oxalato de amonio como agente precipitante (considere que el volumen total de la disolución no varía significativamente).

Datos:

En los apartados a), b) y c) puede despreciarse la concentración de la especie totalmente protonada del ácido oxálico dado que sus dos constantes de disociación ácida son suficientemente distintas.

Acido oxálico (etanodioico): $\text{pK}_{a1} = 1,3$; $\text{pK}_{a2} = 4,3$

Ion amonio: $\text{pK}_a = 9,2$

Oxalato de calcio: $\text{pK}_{ps} = 8,6$;

Oxalato de magnesio: $\text{pK}_{ps} = 4,1$

Masas atómicas: C = 12,0; O = 16,0; Na = 23,0; Mg = 24,3; Ca = 40,1