

Nombre: _____ Código: _____

PROBLEMA TEÓRICO 1 (11%) CORROSIÓN EN LOS TRÓPICOS



Numeral	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
Puntaje	4	1	1	1	1	12	1	2	23
Calificación									

Costa Rica está ubicado en el istmo centroamericano, como se muestra en el mapa de la Figura 1. Tiene un clima tropical, dentro del cual se establecen múltiples microclimas que varían de acuerdo con la altitud, la cercanía al mar, la presencia de bosques, etc. Se reconocen dos estaciones climáticas: invierno (época lluviosa) y verano (época seca). La humedad relativa oscila entre 60-65% en la época seca y entre 80-85% en la época lluviosa. Estos porcentajes altos de humedad provoca la corrosión de las estructuras metálicas empleadas en la construcción de casas, edificios, bodegas, industrias, etc. En particular, en zonas aledañas a volcanes activos (Poás, Arenal, Rincón de la Vieja, entre otros) y costas (Pacífica y Atlántica) los niveles de corrosión se incrementan significativamente.

Los productos de corrosión atmosférica del hierro y sus aleaciones, denominados como grupo "herrumbre", incluyen varios tipos de óxidos, óxidos hidratados, oxihidróxidos y diversas sustancias cristalinas y amorfas que se forman como consecuencia de la reacción entre los materiales y su entorno. El oxígeno del aire es el principal agente oxidante en el proceso de corrosión. En la reacción catódica ocurre un incremento local en el pH y provoca la precipitación de los productos de corrosión a cierta distancia de los ánodos.

Nombre: _____ Código: _____

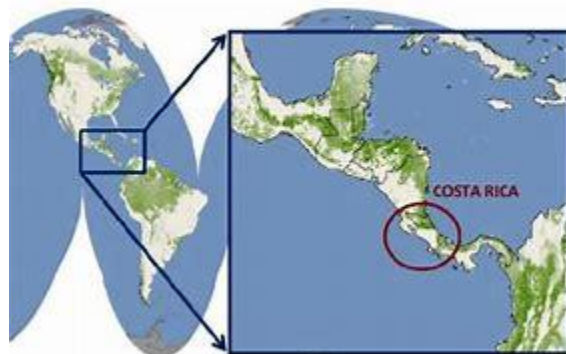


Figura 1. Mapa de la ubicación geográfica de Costa Rica.

Se afirma que el γ -FeOOH es el principal producto cristalino de la corrosión. En disoluciones ligeramente ácidas, el γ -FeOOH se transforma en α -FeOOH, la estructura más estable de los oxohidróxidos de hierro (III).

La magnetita, Fe_3O_4 , también es uno de los principales productos que resulta de la oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. La magnetita generalmente se detecta en la parte interna del óxido adherido a la superficie de acero de las muestras que han sido sometidas a una exposición prolongada, donde puede ocurrir el agotamiento del oxígeno. Cuando se forma magnetita suele estar cerca del sustrato metálico, donde la menor disponibilidad de oxígeno favorece su desarrollo.

El acero es una aleación de hierro ($\geq 98\%$ m/m) y carbono. El alto porcentaje de hierro lo hace susceptible al ataque del oxígeno de la atmósfera, formando óxido de hierro en su superficie. La pasivación es el proceso que busca incrementar la resistencia a la corrosión del acero y consiste en remover una delgada capa de hierro de la superficie del metal con el fin de enriquecerla con cromo, níquel o molibdeno. Usualmente se emplea una disolución de ácido nítrico, una mezcla de ácido nítrico con dicromato de potasio o una disolución de ácido cítrico. Las formulaciones con ácido cítrico (Figura 2) remueven el hierro libre y los óxidos de hierro sin eliminar de forma significativa cantidades de níquel, cromo u otros metales pesados que no se concentran en la superficie, sino que se encuentran en el interior donde encuentran mayor estabilidad.

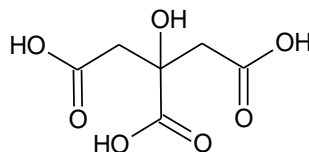


Figura 2. Estructura del ácido cítrico.



Organización para Estudios Tropicales



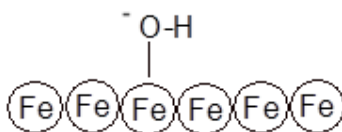
Nombre: _____ **Código:** _____

En la tabla 1 se enumeran los principales productos químicos encontrados en las capas de herrumbre.

Tabla 1. Compuestos químicos encontrados en las capas de herrumbre

Nombre	Composición
Oxidos	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	Fe_3O_4
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Hidróxidos	
Hidróxido de hierro(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Hidróxido de hierro(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganaita	$\beta\text{-FeOOH}$
Lepidrocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Feroxihita	$\delta\text{-FeOOH}$
Otros	
Cloruro de hierro(II)	FeCl_2
Cloruro de hierro(III)	FeCl_3
Sulfato de hierro(II)	FeSO_4
Sulfato de hierro(III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

El proceso de corrosión inicia en el ánodo con la hidrólisis del agua al entrar en contacto con el hierro superficial, generándose un hidróxido de hierro (0) adsorbido ($\text{Fe}(\text{OH})^-$ -ads) sobre la superficie del metal.



En cada una de las etapas segunda y tercera se libera un electrón al medio. Finalmente, en la cuarta etapa del proceso de corrosión se libera un hidróxido hacia el medio.

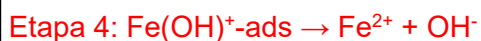
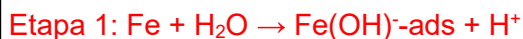


Organización para
Estudios Tropicales

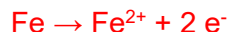


Nombre: _____ Código: _____

- 1) Escriba las ecuaciones químicas que describen los procesos correspondientes de las etapas 1-4 del proceso de oxidación anódica: (4 puntos)



- 2) Escriba la ecuación neta (global) del proceso anódico anterior: (1 punto)



- 3) Escriba la ecuación del proceso que ocurre en el cátodo en medio alcalino: (1 punto)



- 4) Escriba la ecuación global de la reacción redox: (1 punto)

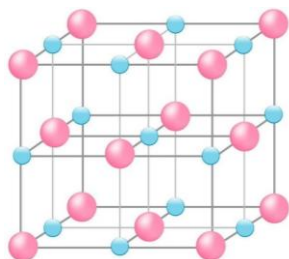


- 5) Escriba la ecuación correspondiente a la producción de magnetita a partir de la reacción del $\gamma\text{-FeOOH}$ con el hierro superficial: (1 punto)

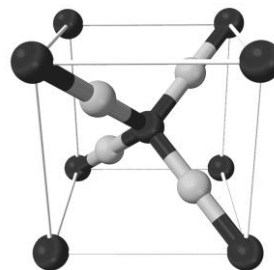


Nombre: _____ Código: _____

- 6) A continuación, se muestran las celdas unitarias (celdillas) del FeO y otro óxido metálico, el Cu₂O. Complete la tabla y calcule la estequiometría de cada sustancia. Muestre sus cálculos. (12 puntos)



FeO



Cu₂O

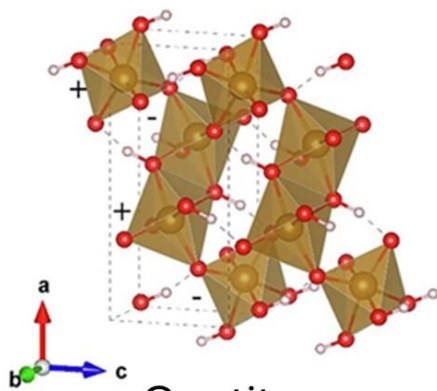
Código de color: *hierro = celeste, oxígeno = rosado.*

Código de color: *cobre = gris, oxígeno = negro.*

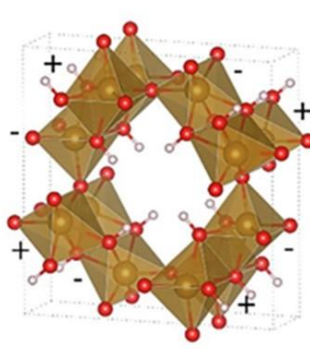
Sustancia	FeO		Cu ₂ O	
Elemento	Fe	O	Cu	O
Vértices	0	$8x \frac{1}{8} = 1$	0	$8x \frac{1}{8} = 1$
Caras	0	$6x \frac{1}{2} = 3$	0	0
Aristas	$12x \frac{1}{4} = 3$	0	0	0
Cuerpo	$1x1=1$	0	4	1
Esferas totales	4	4	4	2
Estequiometría	Fe ₄ O ₄ Simplificado es FeO		Cu ₄ O ₂ Simplificado es Cu ₂ O	

Nombre: _____ Código: _____

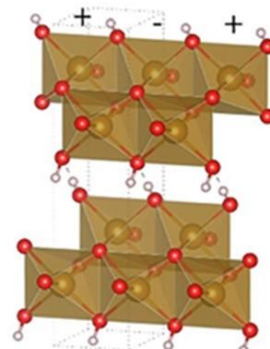
- 7) El hierro metálico cristaliza en un sistema cúbico centrado el cuerpo. Los óxidos muestran otros arreglos. Por ejemplo:



Goetita



Akaganaita



Lepidocrocita

Los óxidos hacen más fácil el proceso de corrosión en comparación con el metal elemental. La principal razón para este comportamiento es (marque con una equis sobre la letra de la respuesta correcta): (1 punto)

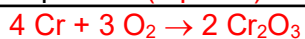
- A) Las estructuras cristalinas de los óxidos de hierro tienen un tamaño más compacto que la del metal hierro, incrementando el área superficial
- B) En las estructuras de los óxidos se forman cavidades muy pequeñas, comparadas con los huecos de la estructura del hierro metálico, lo que favorece la entrada de moléculas de agua y de oxígeno molecular a la estructura cristalina, favoreciendo los procesos de reducción.
- C) **Los óxidos de hierro tienen una estructura cristalina de mayor volumen que la del hierro y, por lo tanto, una mayor área superficial.**
- D) Los óxidos de hierro tienen Fe^{3+} en su estructura, lo que favorece la ocurrencia de reacciones redox $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ que catalizan la oxidación del hierro.

- 8) Suponga que va a *pasivar* un acero con cromo. Proponga las reacciones balanceadas que describen los procesos de:

- a) Eliminación del óxido de hierro(III) utilizando ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), asumiendo que pierde tres protones ácidos. (1 punto)



- b) Formación de la capa de óxido de cromo(III) sobre la superficie de acero expuesta. (1 punto)



Nombre: _____ Código: _____

PROBLEMA TEÓRICO 2 (11%) EXPLORANDO LA RIQUEZA QUÍMICA DE COSTA RICA



Numeral	1	2	3a	3b	4a	4b	4c	4d	Total
Puntaje	4	3	3	3	2	3	4	1	23
Calificación									

Costa Rica se perfila a nivel mundial como un atractivo natural debido a su biodiversidad, playas, montañas y volcanes, entre otros. En sus 51000 km², el país posee 169 áreas protegidas (i.e., 26,46% de su superficie terrestre y 30,35% del territorio marino), más de 600 playas y 5 volcanes activos, aunque existen casi 300 focos volcánicos extintos y dormidos. Como habrá notado durante su estancia en el país, el Aeropuerto Juan Santamaría se ubica en el Valle Central, una zona rodeada por montañas y volcanes en donde se concentra la mayor cantidad de población (aproximadamente dos tercios de sus 5,2 millones de habitantes) y de producción industrial (aproximadamente el 80% del producto interno bruto, PIB, de \$69.000 millones al 2022). Las zonas costeras presentan una



Organización para
Estudios Tropicales



Nombre: _____ Código: _____

altísima cantidad de playas y espacios turísticos, en tanto que el turismo representa cerca del 6,3% del PIB. El cultivo de piña, banano, arroz, café y otros productos agropecuarios se concentran en la zona norte, este y noroeste del país y representan cerca de un 4,0% del PIB. Administrativamente, Costa Rica se divide en 7 provincias (i.e., San José, Alajuela, Cartago, Heredia, Puntarenas, Guanacaste y Limón), las cuales se subdividen en cantones y estos se componen de distritos.

Si bien la minería de metales a cielo abierto se encuentra prohibida en Costa Rica, existen recursos mineros significativos. En la Península de Santa Elena, ubicada en el noroeste del país, se han identificado cromita podiforme, mientras que se ha encontrado manganeso volcánico con óxidos, carbonatos y silicatos de manganeso en Nicoya, Playa Real y Curiol. Existen diversos sedimentos fluviales con cobre, zinc, molibdeno, cobalto y níquel en Río Banano, Río Ñari y Sukut. Se ha encontrado aluminio en San Isidro de El General y Río Coto Brus, así como rocas asociadas a sistemas geotérmicos en diversas partes del país que presentan oro, plata, mercurio, arsénico, talio y antimonio.

1. Una empresa internacional desea explorar el potencial aprovechamiento de minerales en Costa Rica. Dada su trayectoria en otros países, la empresa se encuentra particularmente interesada en los cationes plata, mercurio (II) y bario que podrían estar presentes en yacimientos ubicados en distintas zonas del país, por lo que le solicita diseñar un sistema de identificación cualitativa que les permita valorar *in situ* la presencia de metales para luego trasladar las rocas promisorias a un laboratorio. Asuma que todos los metales presentes en los minerales están en su forma catiónica monoatómica.

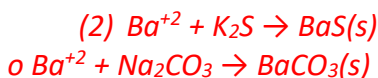
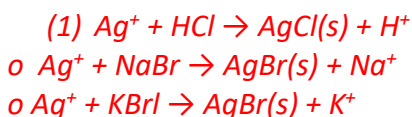
Lista de reactivos disponibles en el laboratorio:

- Cloruro de bario
- Nitrato de mercurio(II)
- Bromuro de sodio
- Bromuro de potasio
- Yoduro de plata
- Bromuro de plata
- Cloruro de plomo(II)
- Nitrito de sodio
- Nitrato de sodio
- Acetato de amonio
- Acetato de sodio
- Acetato de potasio
- Ácido clorhídrico
- Ácido sulfúrico
- Ácido nítrico
- Carbonato de calcio
- Carbonato de sodio
- Sulfuro de plomo(II)
- Sulfuro de potasio
- Hidróxido de bario
- Hidróxido de hierro(III)
- Hidróxido de sodio

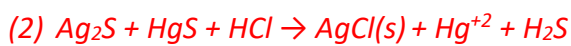
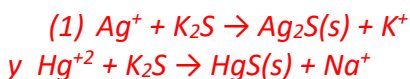
Nombre: _____ Código: _____

Escriba de forma ordenada una serie de reacciones químicas que permitan **separar** los tres cationes: mercurio(II), plata y bario, usando los reactivos descritos en la lista anterior. (4 puntos)

Possible separación 1:



Possible separación 2:



Alternativamente,



y luego una de las precipitaciones de plata según posible precipitación 1

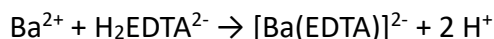
Asignación de puntaje:

- 4 puntos si la marcha propuesta es suficientemente clara en términos de los reactivos químicos a utilizar y efectivamente separa los 3 cationes.
- 3 puntos si solo indica los aniones, pero no indica el contraión, y estos aniones potencialmente permitirán la separación de los cationes. Esta penalización se debe a que la adición de ciertos cationes podría generar una interferencia en la separación. Asimismo, se penaliza cuando escribe mal las reacciones o comete algún error en las propuestas (por ejemplo, si usa una sustancia que deja uno de los iones parcialmente soluble)
- 2 puntos si la marcha propuesta es suficientemente clara en términos de los reactivos químicos a utilizar, pero únicamente separa 1 de los cationes y los otros 2 quedan mezclados. Asimismo, se penaliza cuando escribe mal las reacciones o comete algún error en las propuestas (por ejemplo, si usa una sustancia que deja uno de los iones parcialmente soluble).

Nombre: _____ Código: _____

- 1 punto si solo indica los aniones, pero no indica el contraión, y estos aniones potencialmente permitirán la separación de los cationes, pero únicamente separa 1 de los cationes y los otros 2 quedan mezclados.

2. Una analista mide una masa de 5,0000 g de un mineral que contiene bario y la somete a un proceso de digestión y separación con diversos pasos y finalmente trasvasa la muestra a un balón (matraz aforado o fiola) de 100,00 mL, el cual afora con agua destilada. Posteriormente, trasvasa cuantitativamente la totalidad del volumen a un Erlenmeyer de 500 mL, agrega 50 mL de amoníaco al 25% y 5 mL de una disolución de indicador de púrpura de ftaleína, y titula el bario presente usando una disolución de ácido etilendiaminotetraacético en su forma diprotonada ($\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$), dándose la siguiente reacción:



Se gastan 25,70 mL de la disolución de $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ 0,100000 mol/L para alcanzar el punto final. Calcule el %m/m expresada como $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ en la muestra. Reporte el resultado con dos decimales. (3 puntos)

$$25,70 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0,100000 \text{ mol EDTA}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{1 \text{ mol Ba}_3(\text{PO}_4)_2}{3 \text{ mol Ba}^{2+}} \times \frac{601,9237 \text{ g}}{1 \text{ mol Ba}_3(\text{PO}_4)_2} \times \frac{100}{5,0000 \text{ g muestra}} = 10,31\% \text{ m/m}$$

Asignación de puntaje: Conversión de unidades (mL a L, mmol a mol o mg a g) = 0,5 puntos

Cálculo de moles/mmoles=0,5 puntos

Relación estequiométrica Ba:EDTA: $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ =0,5 puntos

Cálculo % m/m=0,5 puntos

Resultado=0,5 puntos

Uso de decimales=0,5 puntos

Resultado: 10,31 % m/m $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

Nombre: _____ Código: _____

3. Una analista detectó la presencia de Ag^{1+} en un mineral extraído de Puerto Jiménez. Tras un proceso de separación confidencial, la empresa obtiene una disolución de AgNO_3 aproximadamente $0,05 \text{ mol/L}$ sin mayores impurezas. Asimismo, se desea precipitar dicho metal añadiendo carbonato de sodio y, dado el alto precio de la plata, se desea que la precipitación sea lo más cuantitativa posible.
- a. Calcule la masa (en kg) de carbonato de sodio 99,0% de pureza que deberá agregarse a un reactor con 1000 L de AgNO_3 $0,0500 \text{ mol/L}$ para que ambos reaccionen estequiométricamente. (3 puntos)

$$1000\text{L} \times \frac{0,0500 \text{ mol AgNO}_3}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol AgNO}_3} \times \frac{105,9888 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{100}{99} = 2,68 \text{ kg}$$

Cálculo de moles a partir de molaridad=0,5 puntos

Relación estequiométrica Ag:carbonato=0,5 puntos

Cálculo de gramos de Na_2CO_3 usando MM=0,5 puntos

Conversión de unidades (g a Kg) = 0,5 puntos

Uso correcto de pureza= 0,5 puntos Resultado= 0,5 puntos

Resultado: 2,68 kg Na_2CO_3

- b. Un operario agregó la cantidad estequiométricamente (teórica) necesaria de carbonato de sodio para su reacción con la plata. Calcule la masa (en gramos) de carbonato de sodio adicional que deberá agregarse al tanque para que las pérdidas de plata por solubilidad no superen el 1,00 %. El sólido formado por esta reacción tiene una K_{ps} de $6,20 \times 10^{-12}$. (3 puntos)

$$K_{ps} = (2s)^2(s)$$

$$s = (6,20 \times 10^{-12} / 4)^{1/3} = 1,157 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$2 \times 1,157 \times 10^{-4} \text{ M} / 0,0500 \text{ M} = 0,46\% < 1\%$, por lo su solubilidad ya es suficientemente baja para que no se supere el 1% de pérdida de plata por solubilidad, por lo que no se necesita agregar carbonato de sodio adicional

Nombre: _____ Código: _____

Alternativamente, se acepta la respuesta donde se menosprecia la solubilidad intrínseca del sólido y se estima que el carbonato se debe obtener a partir del carbonato de sodio:

1% de 0,0500 M = 0,000500 M (0,5 puntos)

Molaridad de carbonato en disolución para que solo se solubilice un 1% de plata:

$$K_{ps}=[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

$$[CO_3^{2-}] = 6,20 \times 10^{-12} / (0,00050)^2 = 0,0000248 \text{ M} \quad (1 \text{ punto})$$

Masa de carbonato de sodio que se alcance la concentración necesaria para solo dejar el 1%

$$1000L \times \frac{0,0000248 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{L} \times \frac{105,9888 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} = 0,00263 \text{ kg}$$

Cálculo de moles a partir de molaridad=0,5 puntos

Cálculo de gramos de Na₂CO₃=0,5 puntos

Resultado= 0,5 puntos

4. Suponga que se dispone de una disolución de Ca²⁺ 0,05872 mol/L en contacto con un electrodo inerte de platino, la cual se asume que funciona como cátodo. Dicha semicelda se pone en contacto mediante un alambre de platino con un ánodo que consiste de un electrodo de platino inmerso en una disolución de Ba(MnO₄)₂ 7,50x10⁻⁴ mol/L y MnSO₄ 0,0100 mol/L con una disolución amortiguadora.
- a. La disolución amortiguadora del ánodo está compuesta por sustancias electroquímicamente inertes. El ácido débil presente tiene una concentración de 0,0956 mol/L y su base conjugada (K_b=7,23x10⁻⁹) se encuentra en una concentración de 0,132 mol/L. Calcule su pH. (2 puntos)

$$K_a = K_w / K_b = 10^{-14} / 7,23 \times 10^{-9} = 1,38 \times 10^{-6} \quad (0,5 \text{ puntos})$$

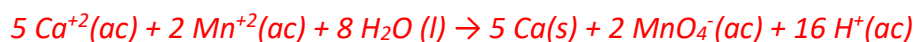
$$pK_a = -\log(1,38 \times 10^{-6}) = 5,86 \quad (0,5 \text{ puntos})$$

$$pH = 5,86 + \log(0,132 / 0,0956) = 6,00 \quad (1 \text{ punto}, 0,5 \text{ puntos por sustituir los valores en la ecuación y } 0,5 \text{ puntos por generar el resultado correcto})$$

pH: 6,00

Nombre: _____ Código: _____

- b. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para la reacción electroquímica en medio ácido que sucede en la celda descrita. Incluya el estado físico de todas las sustancias involucradas. (3 puntos)



1,5 punto por enumerar todas las especies correctas (solo 1 punto si no elimina iones espectadores, se resta 0,25 puntos por cada especie incorrecta)

1,5 punto por todos los factores estequiométricos (se resta 0,25 puntos por cada factor incorrecto)

- c. Calcule el potencial de la celda a 25°C. Puede consultar los potenciales estándar en la tabla de constantes. (4 puntos)

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_c^{\circ} - E_a^{\circ} = -2,866 - 1,51 = -4,38 \text{ V} \text{ (1p, se asigna 0,5 p por la identificación del potencial de cada electrodo)}$$

$$E_{\text{celda}}^{\square} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^{-}]^2 [\text{H}^{+}]^{16}}{[\text{Ca}^{+2}]^5 [\text{Mn}^{+2}]^2} \right)$$

$$E_{\text{celda}}^{\square} = -4,38 \text{ V} - \frac{0,0592}{10} \log \left(\frac{(0,0015)^2 (0,000001)^{16}}{(0,05872)^5 (0,0100)^2} \right) = -3,82 \text{ V}$$

Asignación de puntos:

Identificación de n= 0,5 puntos

Cálculo de [H⁺] a partir de pH= 0,5 puntos

Cálculo de [MnO₄⁻]= 0,5 puntos

Sustitución correcta en la ecuación= 1 punto

Resultado=0,5 puntos

Para no realizar una doble penalización, aquellas personas que respondieron una reacción incorrecta en la pregunta 4b se evalúan con base en la reacción que hayan escrito, incluyendo las sustancias químicas y potenciales estándar correspondientes.

Potencial de la celda a 25 °C: -3,82 V



**Organización para
Estudios Tropicales**



Nombre: _____ Código: _____

d. Para otra celda similar cuya fem es de $-1,00\text{ V}$, ¿se favorecerá la reducción del Ca^{2+} en la celda descrita? Marque con X la respuesta que considera correcta: **(1 punto)**

- (i) Sí, porque se favorece la reacción inversa
- (ii) Sí, porque se favorece la reacción directa
- (iii) No, porque se favorece la reacción inversa**
- (iv) No, porque se favorece la reacción directa



Nombre: _____ Código: _____

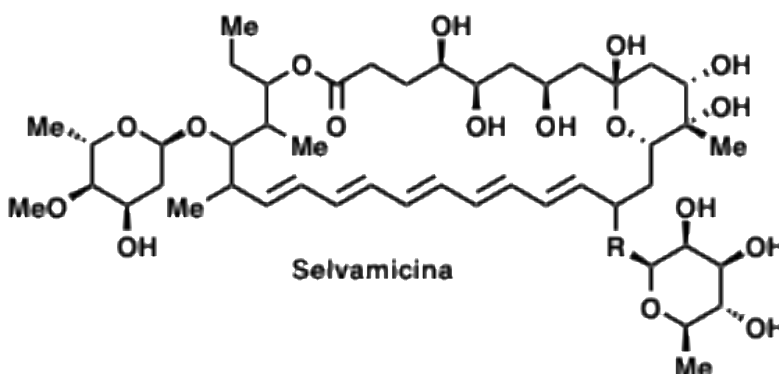
PROBLEMA TEÓRICO 3 (15%)

PRODUCTOS NATURALES DE LA BIODIVERSIDAD COSTARRICENSE

Numeral	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
Puntaje	9	5	5	4	11	1	14	5	54
Calificación									

La Selvamicina

Un equipo internacional de investigadores de la Universidad de Costa Rica (UCR), la Universidad de Harvard y la Universidad de Wisconsin-Madison,¹ descubrió en el año 2016 una molécula producida por bacterias alojadas en los hormigueros de la hormiga del género *Apterostigma*. Las hormigas han creado una compleja relación simbiótica con la bacteria al proporcionarle un entorno adecuado para vivir, a cambio, las hormigas se benefician de la sustancia que la bacteria secreta, la cual es un antifúngico eficiente. Este compuesto, la Selvamicina, tiene la capacidad de inhibir el crecimiento e incluso matar a un patógeno fúngico humano llamado *Candida albicans*.



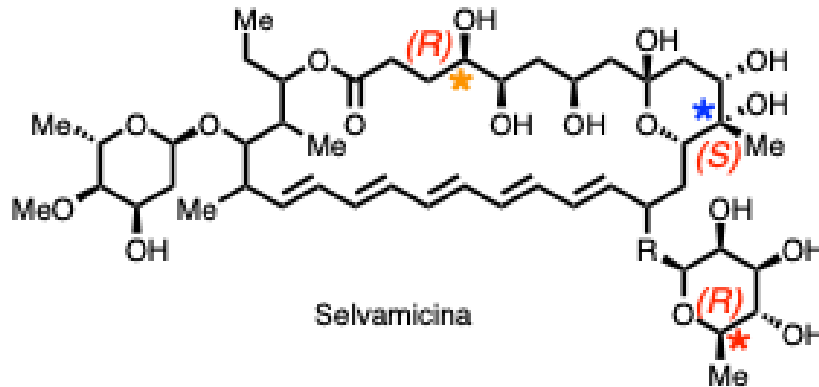
La molécula lleva el nombre en honor al lugar donde la descubrieron: la Estación Biológica La Selva, que forma parte de la Organización para Estudios Tropicales. El centro de investigación, ubicado en la provincia de Heredia, recibe cada año a más de 300 investigadores de varios países que realizan hasta 150 proyectos científicos.

Fotografía 1. Inmediaciones de la estación biológica la Selva en donde se aisló la Selvamicina.

¹ Van Arnama, E.B.; Ruzzinia, A.C.; Sita, C.S.; Hornb, H.; Pinto-Tomás, A.A.; Currie, C.R.; Clardy, J. Selvamycin, an atypical antifungal polyene from two alternative genomic contexts. *PNAS*, 2016, **113**, 12940-12945. <https://doi.org/10.1073/pnas.1613285113>

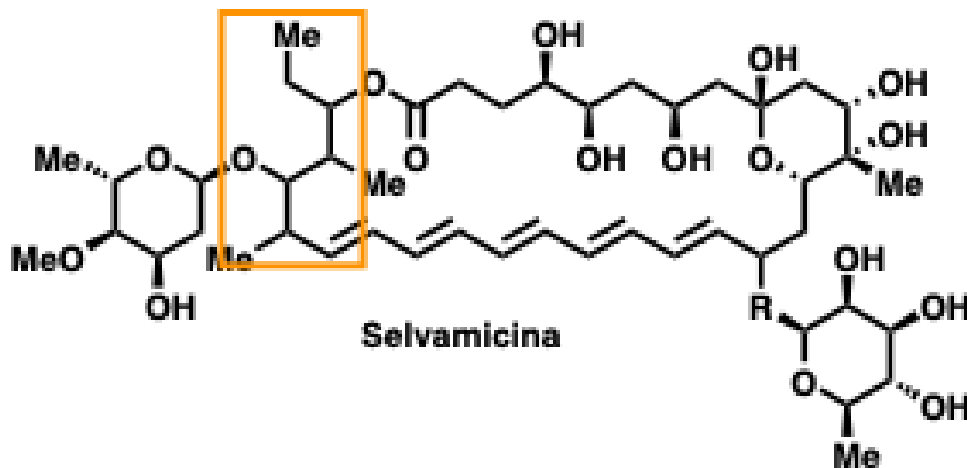
Nombre: _____ Código: _____

1a (3 ptos.) Indicar el descriptor Cahn-Ingold-Prelog de configuración (R/S) para cada átomo de carbono marcado con una estrella.



1 pto. cada descriptor

1b (3 ptos.) La estereoquímica completa de la selvamicina no se ha descrito aun totalmente. Del fragmento señalado, ¿cuántos carbonos asimétricos contiene? ¿cuál sería el número total de estereoisómeros esperados solo para ese fragmento?



Número de carbonos asimétricos 4 Número de estereoisómeros 16

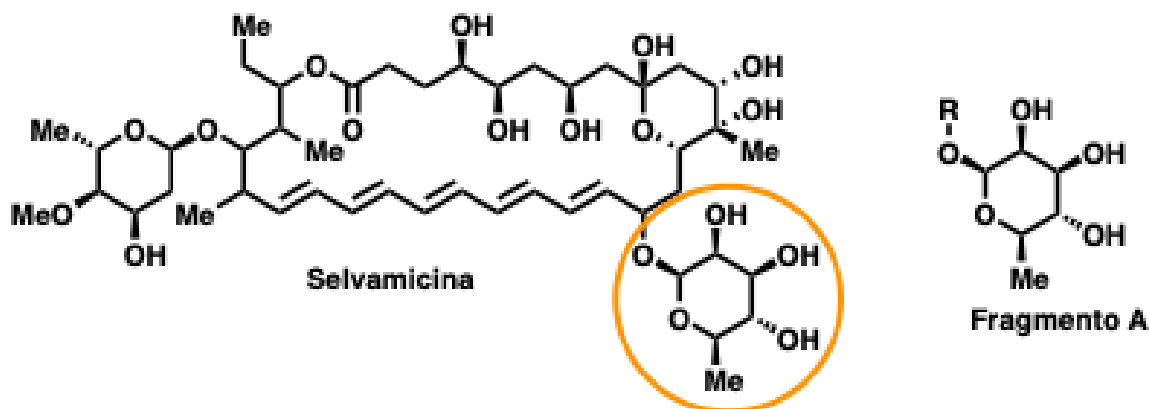
Tiene 4 carbonos asimétricos. Regla 2ⁿ, por lo tanto serían 16 estereoisómeros (1.5 ptos. cada respuesta)

1c (3 ptos.) ¿Cuántos dobles enlaces E tiene la selvamicina? ¿cuántos Z?

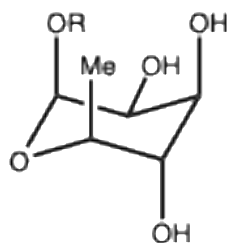
Enlaces E 5 Enlaces Z 0 (1.5 ptos. cada una)

Nombre: _____ Código: _____

2. (5 pts.) Considerar el fragmento de azúcar de la selvamicina encerrado a continuación e identificado como fragmento A. Para dicho fragmento, dibujar las dos conformaciones de silla en su equilibrio conformacional. Con base en su conocimiento sobre la estabilidad de ciclohexanos sustituidos, indique cual es la más estable.

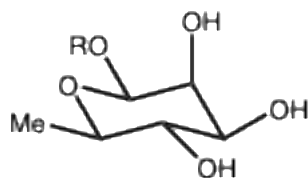


Conformación de silla 1



2 pts (0.5 pts. por posición incorrecta de los sustituyentes).

Conformación de silla 2

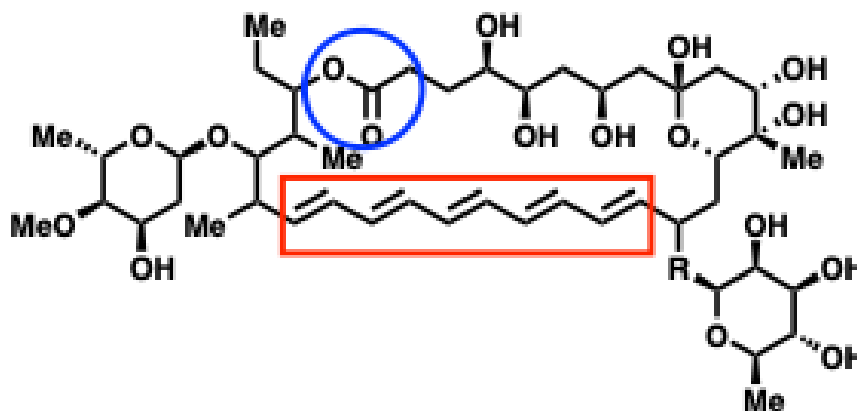


2 pts. (0.5 pts. por posición incorrecta de los sustituyentes).

(1 pts.) Más estable: _____ La conformación de silla más estable es aquella que presenta el mayor número de posiciones ecuatoriales de sus sustituyentes, ya que disminuye el número de interacciones Gauche (interacciones 1,3 diaxial). Solo debe indicar cual es la más estable, no se pide justificación.

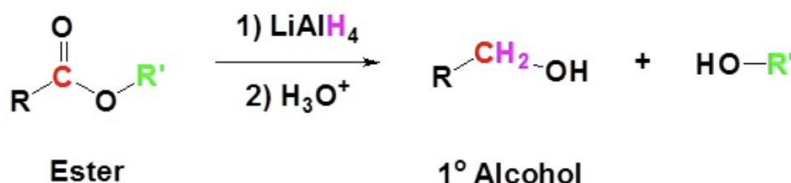
Nombre: _____ Código: _____

3 (5 pts.) Encerrar en un círculo el fragmento de la selvamicina que reaccionaría con el reactivo LiAlH_4 , (se emplea como disolvente éter etílico) seguido de la adición de agua ligeramente ácida. Encerrar con un rectángulo el fragmento que reaccionaría con $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$, ¿Cuántos moles de H_2 serían necesarios? Para cada reacción, escribir la ecuación general (reactivos y productos) del grupo funcional reactivo. Considere el resto de la molécula como un grupo R.



1 pto. cada uno

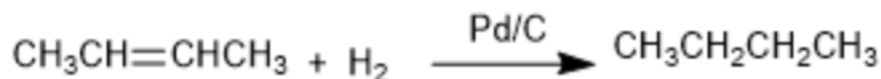
(1 ptos.) La reacción con LiAlH_4 , es una reacción de reducción típica de grupos carbonilo, en este caso, ocurrirá la reducción del grupo éster.



Reacción con $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$

(1 ptos.) La reacción de $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$ es una reacción de hidrogenación típica para alquenos dando producto el alcano correspondiente.

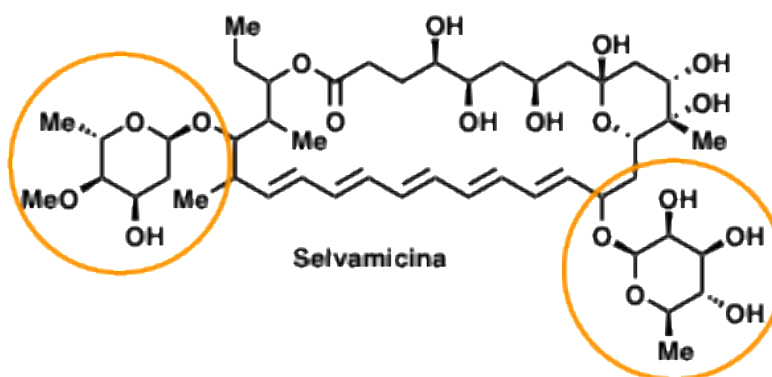
(1 pto.) Dado que son 5 dobles enlaces, se requerirán 5 moles.



Nombre: _____ Código: _____

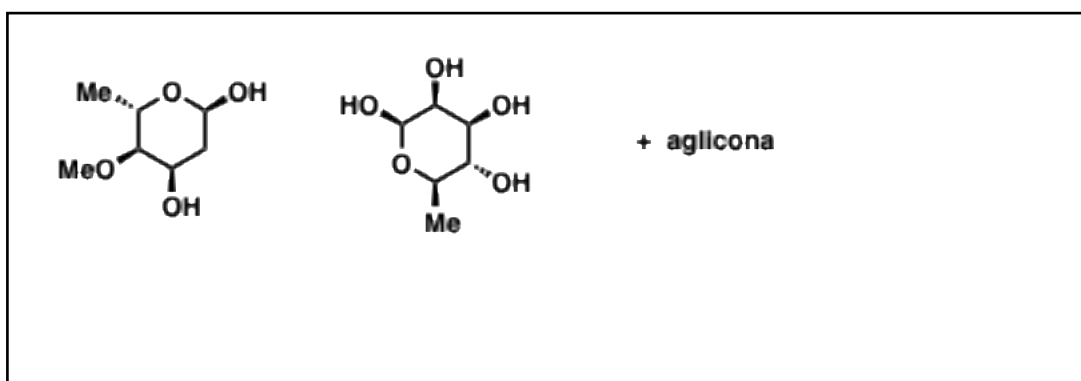
Moles de hidrógeno necesarios: 5 moles

4 (4 pts.) Si se hace una reacción empleando la selvamicina con **HCl diluido**, ¿cuál(es) fragmento(s) de la molécula serán más susceptibles? Señalarlo en la molécula encerrándolo(s) en un círculo. Para cada reacción, escribir la ecuación general (reactivos y productos) del grupo funcional reactivo. Considere el resto de la molécula como un grupo R.



1 pto. cada uno

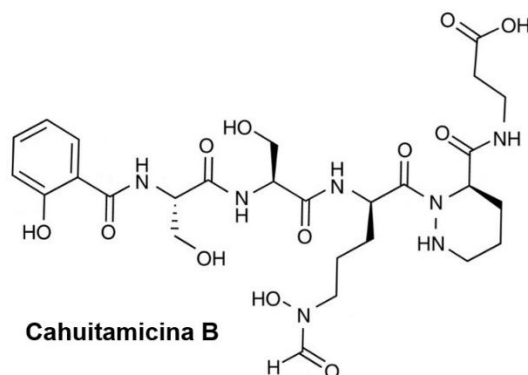
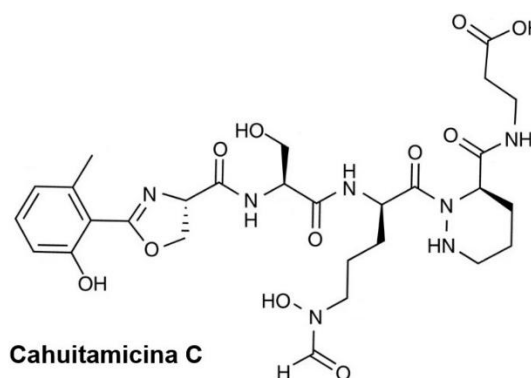
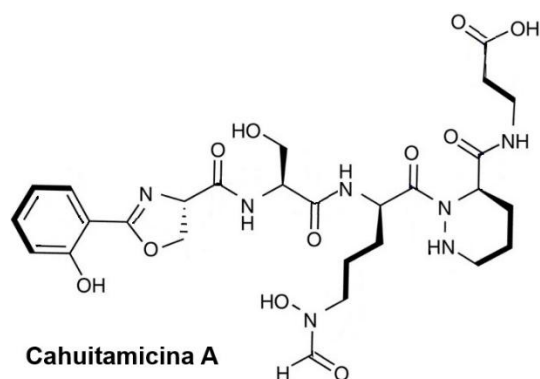
Productos (2 pts.)



Nombre: _____ Código: _____

Las cahuitamicinas

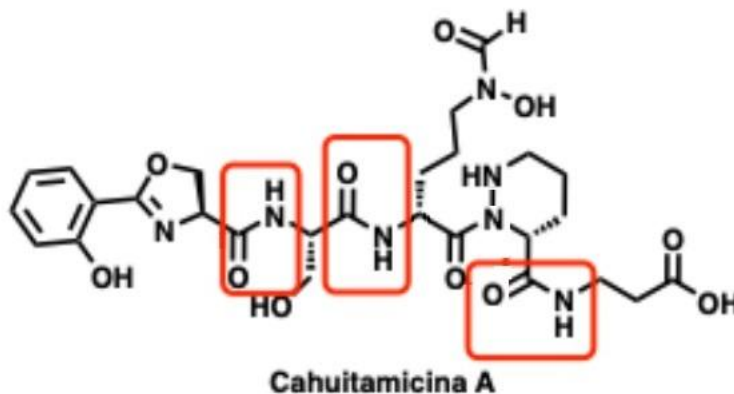
Los cahuitamicinas,² son una clase de productos naturales producidos por el microorganismo marino *Streptomyces gandocaensis*. El microorganismo se encontró en sedimentos marinos de la zona costera comprendida entre Cahuita y el refugio Gandoca Manzanillo, en Limón, Costa Rica. Se trata de tres metabolitos peptídicos, a saber, cahuitamicinas A, B y C. De las tres sustancias aisladas, las cahuitamicinas A y C mostraron actividad antimicrobiana contra *Acinetobacter baumannii*, al inhibir la formación de biopelículas. Se cree que la actividad de las cahuitamicinas A y C se debe a su efecto sideróforo causado por la presencia del grupo 2-hidroxibenzoil-oxazolina. Este componente estructural está involucrado en la quelación de hierro, que es esencial para la formación de biopelículas. Una vez que ocurre la quelación de hierro, se agota el hierro necesario para formar una biopelícula, inhibiendo así su formación.



² Park, S. R.; Tripathi, A.; Wu, J.; Schultz, P. J.; Yim, I.; McQuade, T. J.; Yu, F.; Arevang, C. J.; Mensah, A. Y.; Tamayo-Castillo, G.; Xi, C.; Sherman, D.H. Discovery of cahuitamycins as biofilm inhibitors derived from a convergent biosynthetic pathway. *Nat Commun* 7, 10710 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms10710>.

Nombre: _____ Código: _____

5a (3 ptos.) En la cahuitamicina A, ¿cuántos enlaces peptídicos hay? Señalarlos encerrándolos en un “rectángulo”. 1 pto. cada uno



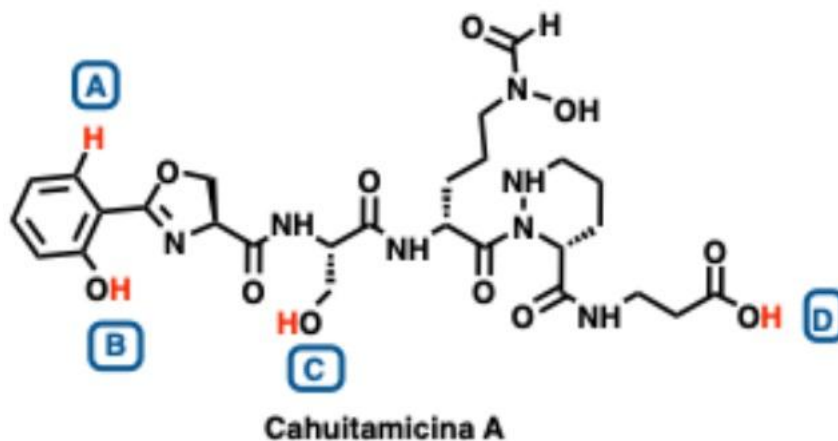
1 pto. cada enlace correctamente identificado

Tres enlaces en total (no se contabiliza la amina cíclica)

Penalizaciones: no se penaliza si el estudiante encierra la amina cíclica pero no se otorga puntaje

Pierde un punto por cada compuesto mal identificado hasta llegar a cero inclusive.

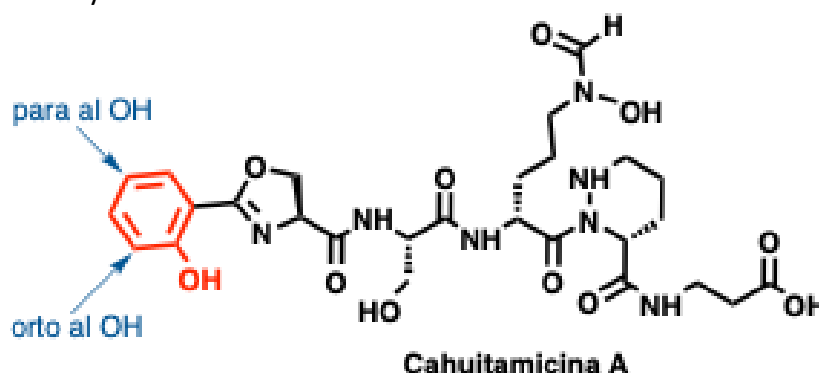
5b En la molécula se han destacado varios átomos de hidrógeno asignándoles una letra arbitraria. Ordene de menor a mayor grado de acidez cada uno de los hidrógenos resaltados. (2 puntos)



A < C < B < D

Nombre: _____ Código: _____

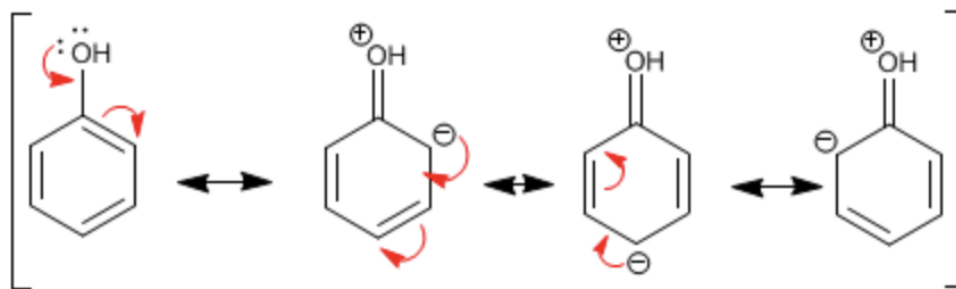
5c (6 ptos.) Considerando el anillo aromático señalado en la estructura de la cahuitamicina A, si se realizase una reacción de monobromación por sustitución electrofílica aromática, indique con flechas cuál(es) sería(n) los sitios a ser sustituidos, Dibuje las estructuras que justifican su respuesta haciendo uso de efectos inductivos y resonantes.



(1 pto. cada sitio)

Espacio para respuesta

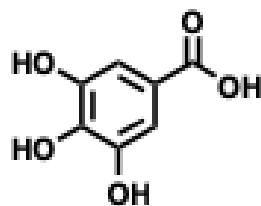
4 ptos.



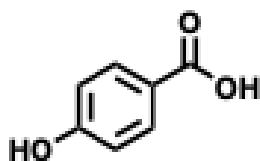
Nombre: _____ Código: _____

El café y algunos de sus productos asociados³

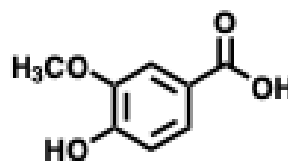
Por su historia y consumo, el café ha sido muy estudiado, tanto para conocer de su composición como el entender sus propiedades biológicas. Por ejemplo, se han reportado en las cáscaras del café, una serie de ácidos carboxílicos. Algunos de estos se muestran a continuación.⁴



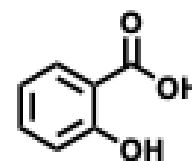
Ácido gálico



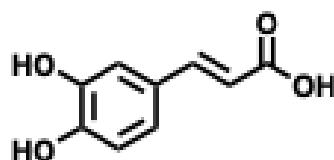
Ácido p-hidroxibenzoico



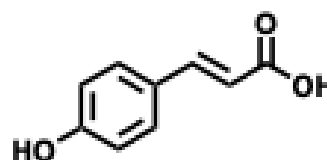
Ácido vainílico



Ácido salicílico

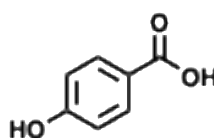
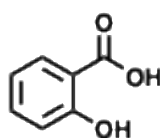


Acido cafeico



Ácido cumárico

6. (1 pto.) La pKa reportada del ácido salicílico es de 2,98, mientras que la del ácido *p*-hidroxibenzoico es de 4,54. Marque con una equis la respuesta que explica el motivo que hace del ácido salicílico un ácido más fuerte que el ácido *p*-hidroxibenzoico:



Ácido salicílico Ácido p-hidroxibenzoico

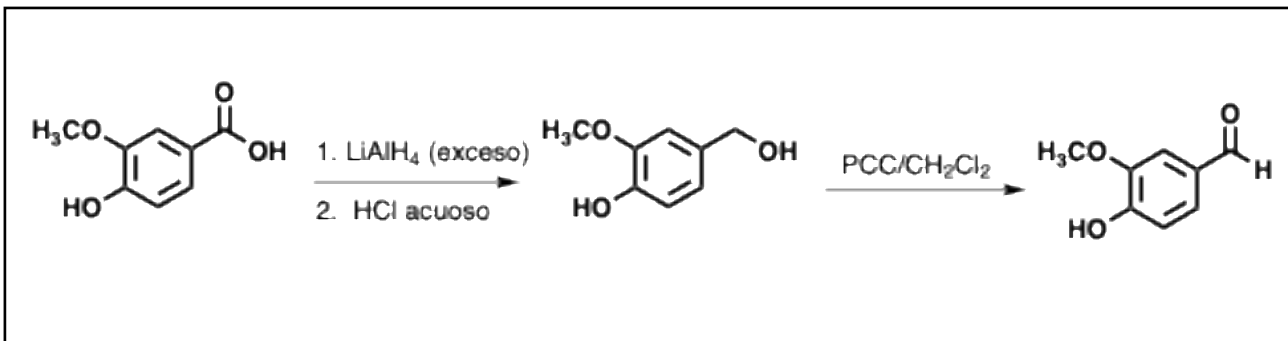
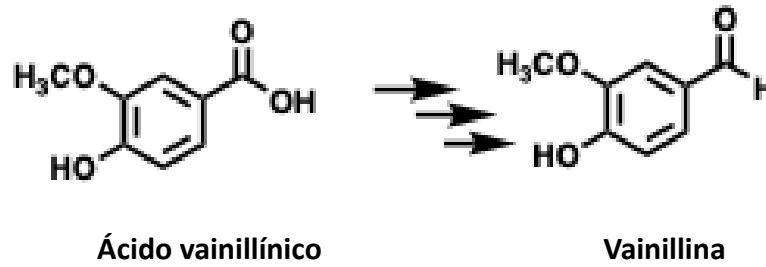
- (a) El ácido salicílico estabiliza su base conjugada por protonación del anillo aromático
- (b) El ácido *p*-hidroxibenzoico no posee grupos extractores de electrones en su anillo aromático
- (c) El salicilato puede formar un puente de hidrógeno entre el fenol y el carboxilato**
- (d) En el ácido *p*-hidroxibenzoico se inducen electrones al carboxilato desactivando la base conjugada

³ Tomado de la página del Instituto costarricense del café.

⁴ Rebollo-Hernanz, M.; Zhang, Q.; Aguilera, Y.; Martín-Cabrejas, M.A.; Gonzalez de Mejia, E. Relationship of the Phytochemicals from Coffee and Cocoa By-Products with their Potential to Modulate Biomarkers of Metabolic Syndrome In Vitro. *Antioxidants* **2019**, *8*, 279. <https://doi.org/10.3390/antiox8080279>

Nombre: _____ Código: _____

8a La vainillina es un saborizante muy utilizado en la industria alimentaria y podría obtenerse a partir de una reacción de transformación sencilla a partir del ácido vainílico. En este sentido, proponga una ruta sintética (reactivos y condiciones) a partir de este ácido. (4 ptos.)



8b. Escriba el nombre IUPAC de la Vainillina (1 punto)

4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído
4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído

Nombre: _____ Código: _____

PROBLEMA TEÓRICO 4 (13%) HIDRÓGENO VERDE EN COSTA RICA



Numeral	1	2	3	4	5	6	Total
Puntaje	4	3	6	3	4	6	26
Calificación							

Costa Rica es reconocida mundialmente por su compromiso ambiental y su enfoque en energías renovables. Con casi el 99% de su electricidad generada a partir de fuentes renovables, el país se ha establecido como líder en prácticas energéticas sostenibles. A medida que el mundo hace la transición hacia soluciones energéticas más limpias, Costa Rica está explorando tecnologías innovadoras que se alinean con sus objetivos ambientales, incluido el potencial del hidrógeno verde.

El hidrógeno verde es un portador de energía limpia que se produce al dividir las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno utilizando electricidad generada a partir de fuentes renovables.



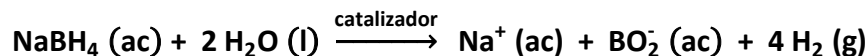
Organización para
Estudios Tropicales



Nombre: _____ Código: _____

Este proceso, conocido como electrólisis del agua, da como resultado hidrógeno sin emisiones de carbono, lo que lo convierte en una opción muy atractiva para países como Costa Rica que apuestan por la sostenibilidad.

La forma más eficiente para usar el hidrógeno es a partir de la generación de energía eléctrica en una celda de combustible. Sin embargo, almacenar hidrógeno a gran escala es un reto para las aplicaciones en celdas de combustible. Se han considerado algunos hidruros como materiales sólidos para el almacenamiento de hidrógeno, entre ellos, el borohidruro de sodio (NaBH_4), el cual, es amigable con el ambiente, estable y no es tóxico. La hidrólisis del borohidruro de sodio es una reacción que libera H_2 gaseoso y es lenta a temperatura ambiente, por lo tanto necesita ser catalizada.



Los nanoagregados de rutenio(0) coloidal son los catalizadores más activos en esta hidrólisis a temperatura ambiente y producen la completa liberación de H_2 a partir del borohidruro de sodio. Estudios cinéticos muestran que la hidrólisis catalítica de NaBH_4 es de primer orden con respecto al catalizador, pero es de orden cero con respecto al sustrato. La velocidad de producción de hidrógeno por mol de rutenio es $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ a 25°C . Suponga que el hidrógeno se comporta como gas ideal.

- 1) Calcule la cantidad del catalizador de rutenio (en mg) que debe agregarse a 0,100 L de una disolución de NaBH_4 $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para alimentar a una razón de 0,1 L de H_2 gaseoso por cada minuto a una celda de combustible a 25°C y 1,0 atm. Expresé el resultado con dos cifras decimales.

Flujo molar de hidrógeno

$$PV = nRT$$

$$P \frac{V}{t} = \frac{n}{t} RT$$

$$PQ = \dot{n}RT$$

$$PQ_{\text{H}_2} = \dot{n}_{\text{H}_2}RT$$

Hasta aquí (Planteamiento de la ley de gas ideal en términos de flujo volumétrico y flujo molar) se le otorga 1 punto

Nombre: _____ Código: _____

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{PQ_{H_2}}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \left(0,1 \frac{L}{\text{min}}\right)}{0,0821 \frac{L \text{ atm}}{\text{mol K}} (25 + 273,15)K}$$

$$\dot{n}_{H_2} = 4,085 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Obtener valor de flujo molar de hidrógeno 1 punto

Moles de Ru (1 punto)

$$n_{Ru} = 4,085 \times 10^{-3} \frac{\text{mol } H_2}{\text{min}} \left(\frac{1 \text{ mol Ru} \cdot \text{min}}{92 \text{ mol } H_2} \right)$$

$$n_{Ru} = 4,40 \times 10^{-5} \text{ mol Ru}$$

Masa de Ru en mg (1 punto)

$$m_{Ru} = 4,40 \times 10^{-5} \text{ mol Ru} \left(\frac{101,1 \text{ g Ru}}{1 \text{ mol Ru}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right)$$

$$m_{Ru} = 4,49 \text{ mg}$$

Resultado: _____ mg de rutenio

Nombre: _____ Código: _____

- 2) De acuerdo con la información de la pregunta 1, ¿por cuántos minutos puede este sistema alimentar de hidrógeno gaseoso a una razón de 245,22 mmol cada hora?

Moles de H_2

Según la reacción



Moles de hidrógeno liberado a partir de la cantidad de $NaBH_4$ (1 punto)

$$n_{H_2} = 0,1 L NaBH_4 \left(\frac{1 mol NaBH_4}{1 L NaBH_4} \right) \left(\frac{4 mol H_2}{1 mol NaBH_4} \right)$$

$$n_{H_2} = 0,4 mol H_2$$

Tiempo requerido (2 puntos) (1 punto planteamiento y 1 punto resultado final)

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{t}$$

$$t = \frac{n_{H_2}}{\dot{n}_{H_2}} = \frac{0,4 mol H_2}{245,22 \frac{mmol}{h} \left(\frac{1 mol}{1000 mmol} \right) \left(\frac{1 h}{60 min} \right)}$$

$$t = 97,87 min$$

Resultado: _____ minutos

Nombre: _____ Código: _____

- 3) La energía de activación de Arrhenius (E_a) para esta hidrólisis catalítica del borohidruro de sodio es $42,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcule la temperatura requerida, en $^{\circ}\text{C}$, para alcanzar la misma velocidad de reacción para producir hidrógeno cuando se usa la mitad de la cantidad del catalizador de rutenio a 25°C . Considere que el factor preexponencial se mantiene constante en ambos casos.

Se tiene que:

Velocidad de reacción (1 punto planteamiento ley de velocidad)

$$V_{rxn} = k[Ru]$$

Con una constante de velocidad de:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Usando todo el Ru (1 punto, planteamiento ley de velocidad en términos de energía de activación)

$$V_{rxn1} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)[Ru]$$

Usando la mitad del Ru (1 punto, planteamiento ley de velocidad en términos de energía de activación)

$$V_{rxn2} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)\frac{[Ru]}{2}$$

Si las velocidades de reacción deben ser la misma (1 punto plantear la igualdad)

$$V_{rxn1} = V_{rxn2}$$

$$A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)[Ru] = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)\frac{[Ru]}{2}$$

$$\exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) = \frac{1}{2} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)$$

Aplicando ln a ambos lados (2 puntos, 1 punto planteamiento, 1 punto resultado final)

$$\ln\left(\exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)\right) = \ln\left(\frac{1}{2} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)\right)$$

$$\frac{-E_a}{RT_1} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{-E_a}{RT_2}$$

Nombre: _____ Código: _____

$$\frac{-E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)R}{E_a}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)R}{E_a} + \frac{1}{T_1}$$

$$T_2 = \left[\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)R}{E_a} + \frac{1}{T_1} \right]^{-1}$$

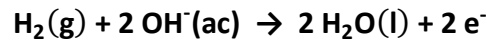
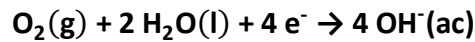
$$T_2 = \left[\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right) \left(8,314 \frac{J}{mol K} \right)}{42 \frac{kJ}{mol} \left(\frac{1000 J}{1 kJ} \right)} + \frac{1}{298 K} \right]^{-1}$$

$$T_2 = 310,70 K = 37,7^\circ C$$

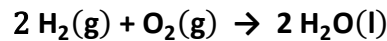
Resultado: _____ °C

Nombre: _____ Código: _____

- 4) Una celda de combustible está compuesta de tres segmentos colocados uno encima del otro; el ánodo, el electrolito y el cátodo. El hidrógeno es usado como combustible y el oxígeno como el oxidante. Ocurren dos reacciones químicas en las interfases de los tres diferentes segmentos.



El resultado neto de las 2 reacciones es:



El hidrógeno para la celda de combustible proviene de la hidrólisis del borohidruro de sodio. Calcule el potencial estándar para la semirreacción del cátodo, si el potencial de reducción estándar de la semirreacción del ánodo es $-0,83 \text{ V}$ y la $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ es $-237,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(2 puntos; 1 punto planteamiento, 1 punto resultado)

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{celda}}^\circ$$

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{-237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) (2 \text{ mol})}{(4 \text{ mol e}^-) \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-} \right)}$$

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{-237000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} (2 \text{ mol})}{(4 \text{ mol e}^-) \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-} \right)}$$

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{-237000 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2 \text{ mol}} (2 \text{ mol})}{(4 \text{ mol e}^-) \left(96485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol e}^-} \right)}$$

$$E_{\text{celda}}^\circ = 1,23 \frac{\text{kg m}^2}{\text{A} \cdot \text{s}^3}$$

$$E_{\text{celda}}^\circ = 1,23 \text{ V}$$



Organización para
Estudios Tropicales



Nombre: _____ Código: _____

Potencial estándar para la semirreacción del cátodo (1 punto, 0,5 puntos planteamiento, 0,5 puntos resultado final)

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$1,23 \text{ V} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - (-0,83 \text{ V})$$

$$1,23 \text{ V} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} + 0,83 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo}}^{\circ} = 0,40 \text{ V}$$

Resultado: _____ V

Nombre: _____ Código: _____

- 5) Calcule el volumen del aire a 25 °C y 1 atm necesario para generar un flujo constante de corriente de 2,5 A por 3 h en esta celda de combustible. Suponga que el aire contiene 20 % de O₂ (g) en volumen.

Carga eléctrica (1 punto, 0,5 puntos planteamiento, 0,5 resultado)

$$q = it$$

$$q = (2,5 A) * 3 h \left(\frac{3600 s}{1 h} \right)$$

$$q = 27000 A \cdot s$$

$$q = 27000 C$$

Moles de O₂ (1 punto, 0,5 puntos planteamiento, 0,5 resultado)

$$n_{O_2} = \frac{q}{nF}$$

$$n_{O_2} = \frac{27000 C}{(4 mol e^-) \left(96485 \frac{C}{mol e^-} \right)}$$

$$n_{O_2} = 0,070 mol$$

Volumen de O₂ (1 punto, 0,5 puntos planteamiento, 0,5 resultado)

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{(0,07 mol) \left(0,0821 \frac{L atm}{mol K} \right) (25 + 273) K}{1 atm}$$

$$V = 1,71 L$$

Volumen de aire (1 punto, 0,5 puntos planteamiento, 0,5 resultado)



Organización para
Estudios Tropicales



Nombre: _____ Código: _____

Si 20 % en volumen es O_2 del aire

$$V_{O_2} = 0,20 V_{aire}$$

$$V_{aire} = \frac{V_{O_2}}{0,20}$$

$$V_{aire} = \frac{1,71 L}{0,2}$$

$$V_{aire} = 8,55 L$$

Resultado: _____ L

Nombre: _____ Código: _____

- 6) La eficiencia de una celda de combustible está dada por la relación del trabajo producido entre el flujo de calor disipado por la reacción de la celda. Por lo tanto, la eficiencia máxima de una celda de combustible está dada por:

$$\eta_{\text{celda combustible}} = \frac{\text{trabajo}}{\text{calor}}$$

Considerando los datos termodinámicos suministrados en la Hoja de constantes, calcule la eficiencia máxima de la celda combustible a 25 °C y presión estándar. Asuma que la energía libre de Gibbs de la reacción es el trabajo máximo que puede generar la celda y que el cambio de entalpía corresponde al calor intercambiado a presión constante.

Se tiene la reacción



Entropía de reacción (1,5 punto, 1 punto planteamiento, 0,5 resultado)

$$\Delta S_{rxn} = 2 S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - 2 S_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - S_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ}$$

$$\Delta S_{rxn} = 2 \left(70 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) - 2 \left(130,7 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) - 205,2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{rxn} = -326,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Energía libre de reacción (1,5 punto, 1 punto planteamiento, 0,5 resultado)

Si $\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ es -237,13 kJ

$$\Delta G_{rxn} = 2 \Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - 2 \Delta G_{f,\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} - \Delta G_{f,\text{O}_2(\text{g})}^{\circ}$$

$$\Delta G_{rxn} = 2 (-237,13 \text{ kJ}) - 2 (0 \text{ kJ}) - (0 \text{ kJ})$$

$$\Delta G_{rxn} = -474,0 \text{ kJ} = -474000 \text{ J}$$

Entalpía de reacción (1 punto, 0,5 puntos planteamiento, 0,5 resultado)

A T = 25 °C = 298,15 K

$$\Delta G_{rxn} = \Delta H_{rxn} - T \Delta S_{rxn}$$

Nombre: _____ Código: _____

$$\Delta H_{rxn} = \Delta G_{rxn} + T\Delta S_{rxn}$$

$$\Delta H_{rxn} = -474000 J + (298 K) \left(-326,6 \frac{J}{K} \right)$$

$$\Delta H_{rxn} = -571148 J$$

Si cambio en la energía libre de Gibbs representa el trabajo máximo que produce el sistema, se tiene que: (2 puntos, 0,5 puntos relación energía libre con trabajo máximo, 1 punto planteamiento, 0,5 resultado)

$$\Delta G_{rxn} = w_{max}$$

Por lo tanto:

$$\eta_{celda,max} = \frac{w_{max}}{Q} = \frac{\Delta G_{rxn}}{\Delta H_{rxn}}$$

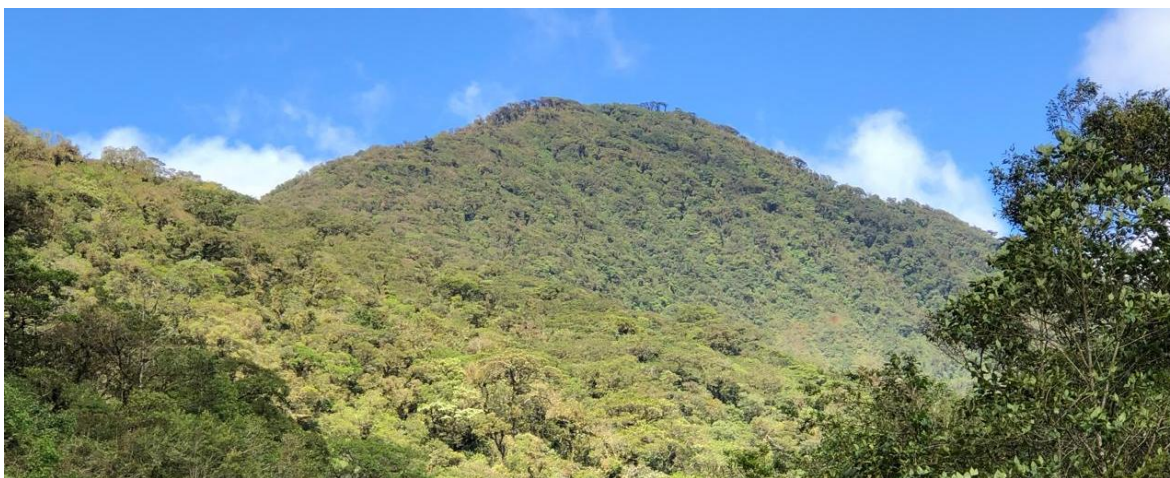
$$\eta_{celda,max} = \frac{-474000 J}{-571148 J}$$

$$\eta_{celda,max} = 0,83$$

Resultado: _____ de eficiencia.

Nombre: _____ Código: _____

PROBLEMA TEÓRICO 5 (10%)
VENTA DE SERVICIOS AMBIENTALES POR FIJACIÓN DE CO₂



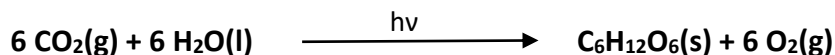
Numeral	1	2	3	4	5	6	7	Total
Puntaje	5	4	5	5	8	3	6	36
Calificación								

El dióxido de carbono es un gas relativamente abundante en la atmósfera. Su procedencia puede ser de origen natural como los volcanes, biológica mediante la respiración de los seres vivos (lo que incluye seres humanos, animales, plantas, hongos y otros) o artificial mediante la combustión de material orgánico como las biomásas o de los derivados del petróleo. Desde la década de los años 1990 Costa Rica ha iniciado la venta de servicios ambientales a la comunidad internacional para la fijación del CO₂.

La fotosíntesis es el proceso biológico realizado por las plantas, algas y algunas especies de organismos unicelulares, en donde el CO₂ del ambiente se convierte en biomasa en forma de carbohidratos simples como la glucosa. Sin embargo, en el caso de las plantas también se generan polisacáridos como la celulosa además de numerosos biocompuestos (como ligninas, hemicelulosas y metabolitos secundarios vegetales) que constituyen la biomasa vegetal.

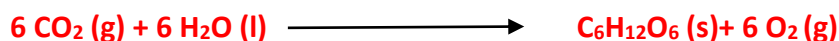
Nombre: _____ Código: _____

La fotosíntesis es un proceso compuesto de diversas etapas y reacciones, que se puede resumir de la siguiente forma general:



Una vez producida la glucosa, esta se puede polimerizar para formar celulosa y almidón, por lo que se puede concluir que toda la biomasa vegetal procede en última instancia del dióxido de carbono fijado, la luz y el agua utilizada en los procesos de fotosíntesis.

- 1) Calcule la energía libre de Gibbs para el proceso de formación de glucosa sólida y oxígeno gaseoso a partir de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ como ocurre en la fotosíntesis en el cantón de Heredia durante un día soleado a 25°C . (5 puntos)



$$\Delta G \text{ reacción} = \Delta G \text{ productos} - \Delta G \text{ reactivos}$$

$$\Delta G \text{ reacción} = \Delta G (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2) - \Delta G (6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2)$$

$$\Delta G \text{ reacción} = \Delta G (-910,4 + 0) - \Delta G (6x - 394,4 + 6x - 237,13)$$

$$\Delta G \text{ reacción} = \Delta G (-910,4) - \Delta G (-2366,4 - 1422,78)$$

$$\Delta G \text{ reacción} = \Delta G (-910,4) - \Delta G (-3789,18)$$

$$\Delta G \text{ reacción} = +2878,78 \text{ kJ/mol}$$

2 punto cálculo de ΔG de productos

2 punto cálculo de ΔG de reactivos

1 punto cálculo de ΔG de reacción

Resultado: _____ kJ/mol

Nombre: _____ Código: _____

Para analizar la cantidad de dióxido de carbono fijado por una planta, se puede secar y combustionar, dando como resultado una pequeña cantidad de cenizas que corresponden a óxidos metálicos y sales minerales no volatilizables, vapor de agua y CO₂. Los moles de CO₂ producidos en la combustión son equivalentes a los moles de CO₂ fijados en la fotosíntesis.

Para un caso hipotético, se tuvo que cortar un espécimen del árbol denominado *Pleodendron costarricense* del bosque tropical de Costa Rica y se determinó que su masa inicial era de 300 kg. El material leñoso del árbol se dejó secar durante varios días hasta alcanzar una masa de 200 kg. Posteriormente, se aserró de manera que se obtuvo un polvo muy fino de madera seca (en Costa Rica se le llama aserrín). Una muestra de 800,00 g de este polvo se secó a 120 °C durante 8 horas hasta considerarse completamente libre de humedad, y se enfrió en un desecador, obteniendo una masa final constante de 600,00 g. El polvo, que se considera una muestra representativa de todas las partes del árbol, se combustionó dando como resultado 4,80 g de cenizas, en las que se encuentran sales y minerales que no se consumen en la combustión. La combustión de los 600,00 g de aserrín seco dio como resultado la producción de 872,96 g de dióxido de carbono.

A partir de la información facilitada calcule:

- 2) Suponiendo que todo el dióxido de carbono obtenido de la combustión completa del polvo de aserrín ha sido generado directamente de glucosa, ¿cuántos gramos de glucosa (C₆H₁₂O₆, 180 g/mol) se oxidaron para generar esta cantidad de CO₂? Muestre sus cálculos. (4 puntos)

$$R/ \text{ Gramos de glucosa} = \frac{872,96 \text{ g CO}_2}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ CO}_2} \times \frac{180 \text{ g glucosa}}{\text{mol de glucosa}} \times \frac{1 \text{ mol glucosa}}{6 \text{ mol CO}_2} = 595,2$$

1 punto cada operación (3 pts)

1 punto resultado correcto

Resultado: _____ gramos

Nombre: _____ Código: _____

- 3) Suponiendo que el CO_2 se comporta como un gas ideal, calcule el volumen que ocupa el CO_2 producido en la combustión de 600,00 gramos de aserrín seco a una temperatura de combustión de 600°C y 1 atm de presión. (5 puntos)

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Gramos de CO_2 producido = 872,96

Moles de CO_2 producidos = $\frac{872,96 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 19,84 \text{ mol CO}_2$

Temperatura = $(600^\circ\text{C} + 273,15)\text{K}/^\circ\text{C} = 873,15\text{K}$

$$V = \frac{19,84 \times 0,0821 \frac{\text{atml}}{\text{Kmol}} \times 873,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

V = 1420,51 litros

- 1 punto despeje de la ecuación gas ideal
- 1 punto moles de CO_2
- 1 punto Temperatura en K
- 1 punto moles de CO_2
- 1 punto resultado correcto

Resultado: _____ litros

Nombre: _____ Código: _____

- 4) Calcule la masa total (kg) de dióxido de carbono fijado de la atmósfera por el árbol de este problema. (5 puntos)

Se debe tener presente que la masa de CO₂ fijado es exactamente igual a la masa de CO₂ que se produce al combustionar la biomasa, por lo que la cantidad de CO₂ se debe estimar sobre la biomasa seca del árbol, de esta forma:

Se debe estimar que 300 kg de masa total se secan hasta 200 kg, esa masa corresponde solo a agua evaporada, por lo que se puede ignorar, no contempla fijación de carbono.

Los 200 kg de masa secada al sol poseen un resto de humedad que es exactamente la misma humedad que poseen los 800 gramos de aserrín usados para combustionarse y producir 872,96 g de dióxido de carbono (nótese que la masa de CO₂ es mayor que la del aserrín por un tema de masas molares).

Es decir, de los 300 kilos de masa inicial, corresponden a biomasa:

$$300 \text{ kg masa húmeda} \times \frac{200 \text{ kg masa seca al sol}}{300 \text{ kg masa húmeda}} \times \frac{1872,96 \text{ g CO}_2}{800 \text{ g masa seca al sol}} = 218 \text{ kg CO}_2 \text{ fijado}$$

Otros razonamientos pueden incluir el uso de masas secas y húmedas, aumentando los factores de conversión, pero estos se terminan cancelando entre sí, ya que esa masa pertenece al agua evaporada, por lo que se pueden omitir o bien incluir sin mayor puntaje que el asignado.

El árbol ha fijado 218,24 kg de CO₂ de la atmósfera en su biomasa.

3 puntos planteamiento de razonamiento (indiferente del número de pasos) y un punto resultado correcto

Resultado: _____ kg

Nombre: _____ Código: _____

- 5) Un componente presente en las cenizas son los óxidos metálicos que contienen los cationes de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} y K^+ . Cuando se adiciona agua destilada a estas cenizas se forman hidróxidos de modo que una parte se disuelve. Posteriormente, para disolver la totalidad de los cationes se adiciona ácido clorhídrico de manera que se forman compuestos solubles en agua, dando lugar a la total disolución de estas cenizas en medio ácido. (8 puntos)

5.1.) Escriba las ecuaciones balanceadas que representan la reacción del óxido de calcio y el óxido de potasio con el agua. Incluya estados de agregación. (4 puntos)

Reacción del óxido de calcio:



Reacción del óxido de potasio:



5.2.) Escribe las ecuaciones balanceadas que representan la reacción del hidróxido de magnesio y del hidróxido de hierro(III) con el ácido clorhídrico. Incluya estados de agregación. (4 puntos)

Reacción del hidróxido de magnesio:



Reacción del hidróxido de hierro(III):



2 puntos cada ecuación correcta y balanceada con estados de agregación

Penalizaciones

Un error -1 punto

Dos errores -2 puntos

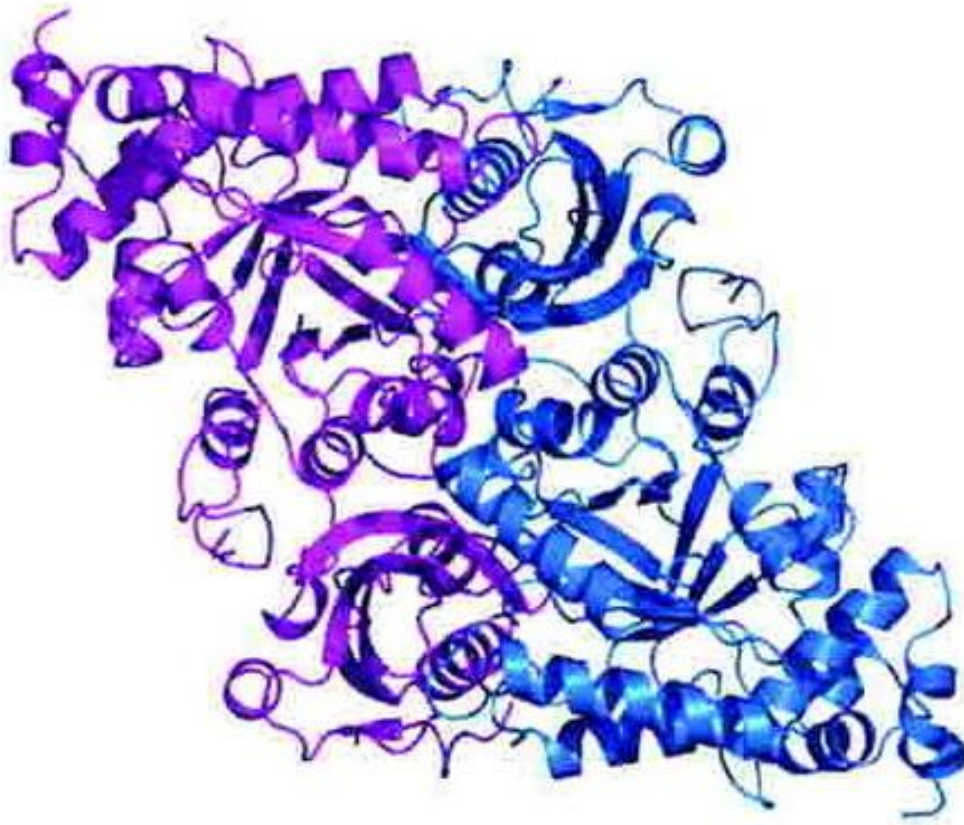
Nombre: _____ Código: _____

- 6) La fijación del dióxido de carbono durante la fotosíntesis es un proceso catalizado por una enzima llamada ribulosa 1,5-bifosfato carboxilasa, la cual se abrevia y se conoce como Rubisco. La Rubisco es considerada la proteína más abundante de la biosfera y una de sus formas posibles se representa en la siguiente figura. Encierre en la figura con un círculo una porción representativa de cada una de las estructuras secundarias de esta proteína (lámina beta, hélice alfa o enrollamiento aleatorio) e identifique la porción seleccionada con el número de la siguiente lista: 1-lámina beta, 2-hélice alfa o 3-enrollamiento aleatorio. (3 puntos)

Penalizaciones:

por cada círculo adicional a 3, pierde 1 punto

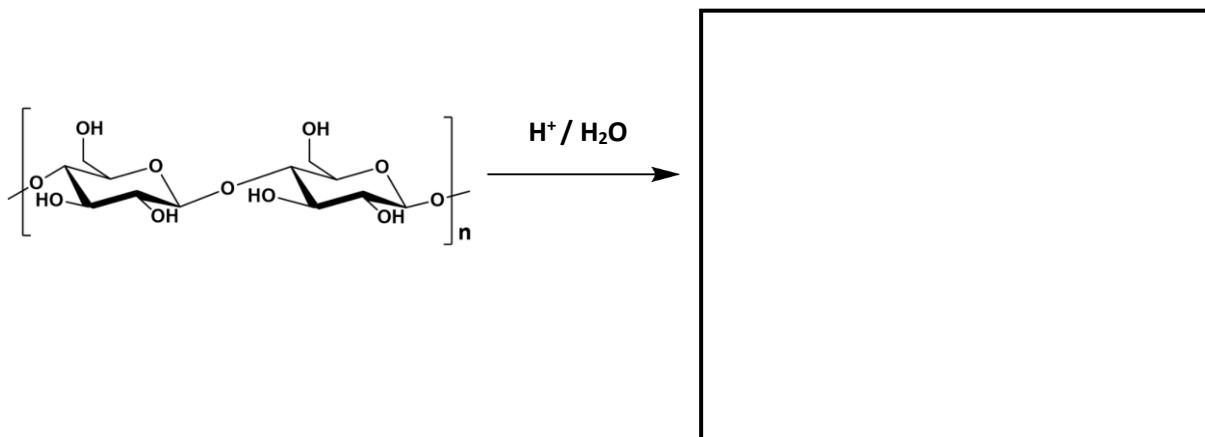
asignación incorrecta de la estructura secundaria pierde 1 punto



Nombre: _____ Código: _____

- 7) El método de análisis conocido como fenol-sulfúrico es un método cuantitativo que analiza la totalidad de carbohidratos de una muestra, incluyendo polisacáridos, oligosacáridos, disacáridos y monosacáridos. El método consiste en una hidrólisis fuertemente ácida de todos los carbohidratos hidrolizables que en primera instancia reaccionan para dar monómeros que posteriormente se deshidratan a compuestos como el furfural e hidroximetil furfural y que reaccionan con el fenol para dar compuestos coloreados que absorben a 490 nm. Este método se puede utilizar para cuantificar la celulosa y otros carbohidratos presentes en una muestra de madera o aserrín.

7.1) Asumiendo una completa hidrólisis de los enlaces glucosídicos para el polisacárido mostrado (sin contemplar otras reacciones secundarias) complete la siguiente ecuación dando lugar a los monómeros producidos: (1 punto)

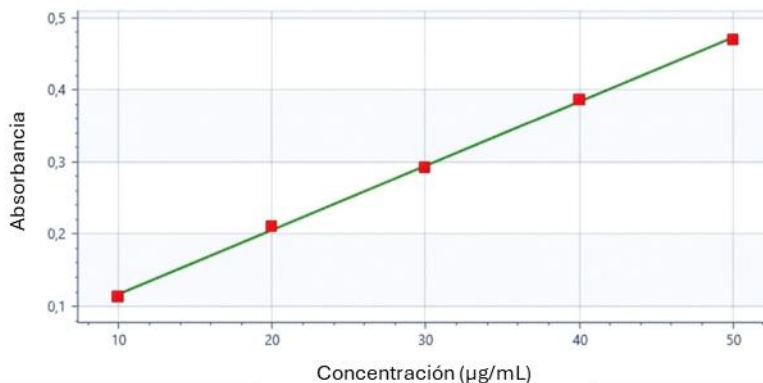


1 puntos cada estructura final correctamente dibujada (la estructura final requerida es muy sencilla)

- 1 punto de penalización por un error

Nombre: _____ Código: _____

7.2) Se hacen reaccionar 96,50 mg de aserrín anhidro con suficiente ácido sulfúrico para que toda la celulosa se convierta en glucosa, la muestra se filtra sobre vidrio y el producto soluble se afora en un matraz aforado de 1000,00 mL, posteriormente se toma una alícuota de 25,00 mL de esta muestra y se afora hasta 50,00 mL en un balón aforado (matraz aforado o fiola). La disolución final se hace reaccionar con fenol y ácido sulfúrico dando un compuesto coloreado que posee una absorbancia de 0,388 y que responde a la siguiente recta de calibrado según la Ley de Beer-Lambert, en donde la pendiente de la recta es 0,00888 y el intercepto de la recta (ordenada en el origen) es 0,0289. Las unidades del eje x son $\mu\text{g/mL}$ y las unidades del eje y son unidades de absorbancia. (5 puntos)



Calcule el porcentaje en masa de glucosa obtenido por hidrólisis en la muestra de aserrín.

Paso 1: Despejar la concentración de la ecuación de Beer-Lambert (1 punto)

$$[\text{Glucosa}] = \frac{(0,388 - 0,0289)}{0,00888} = 40,44 \mu\text{g/mL}$$

Paso 2: Aplicar factor de dilución

(1 punto cada factor -2 pts- y un punto conversión a unidades de miligramos)

$$40,44 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{50 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{L}} \times 1000 \text{ mL} = 80,88 \text{ mg glucosa}$$

Cálculo del porcentaje (1 punto)

$$\% \text{ glucosa} = \frac{80,88 \text{ mg Ca}}{96,5 \text{ mg aserrín}} \times 100 = 83,81 \%$$

Resultado: _____ % glucosa