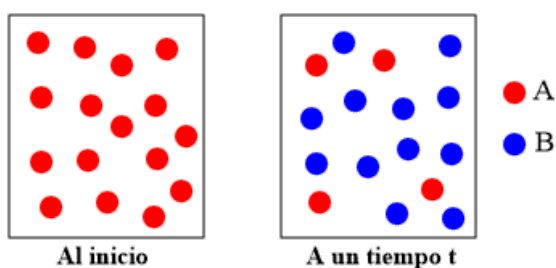


### Preguntas de Fisicoquímica

Pregunta	1. a	1. b	2	3	4	5	6	Total
Puntaje	3	1	3	1	2	4	6	20
Puntaje obtenido								

1. La imagen adjunta representa la reacción de primer orden  $A \rightarrow B$ , al inicio y a un tiempo  $t$ .



que obedece a la siguiente ecuación:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

Se encuentra que la ecuación de velocidad para dicha reacción es:

$$v = 0,010 \text{ s}^{-1} [A]$$

- 1.a. Determine cuánto tiempo ha pasado entre las dos imágenes. (3 puntos)
- 1.b. Calcule el tiempo de vida media (1 punto)

2. La constante de velocidad de una cierta reacción se ha medido a distintas temperaturas. Al graficar el logaritmo natural de la constante de velocidad como función del inverso de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

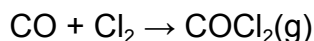
$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

se encuentra la siguiente ecuación de la recta:

$$y = - (8,55 \times 10^3) x + 17,5$$

Calcule la energía de activación, en kJ mol<sup>-1</sup>, de la reacción estudiada (recuerde que  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (3 puntos).

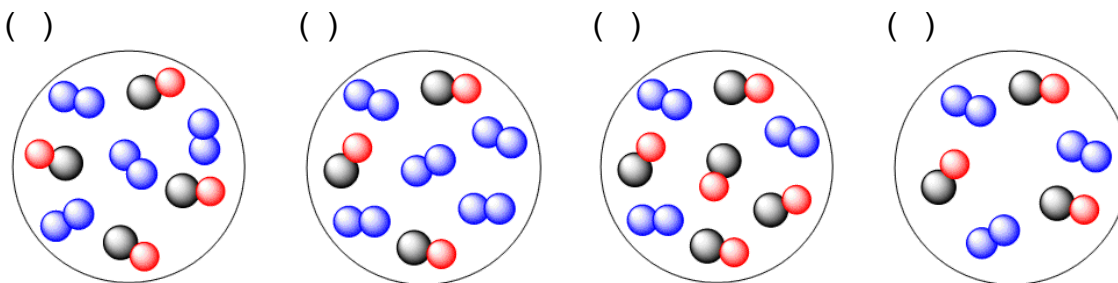
3. El monóxido de carbono (CO) y el cloro (Cl<sub>2</sub>) reaccionan para formar fosgeno (COCl<sub>2</sub>) de acuerdo con la siguiente reacción:



La ley de velocidad para dicha reacción es la siguiente:

$$v = k[\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}[\text{CO}]$$

¿Cuál de las siguientes representaciones de una mezcla de cloro (esferas azules) y monóxido de carbono (esferas rojas-negras) presenta la mayor velocidad? (1 punto)



4. Un estudiante se puso a analizar cinéticamente la siguiente reacción:



El estudiante fue variando la concentración de A y determinando la velocidad de la reacción. Los resultados que obtuvo los colocó en la siguiente tabla:

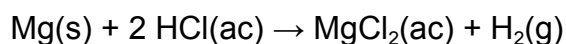
[A] (mol L <sup>-1</sup> )	0,20	0,40	0,60	0,80
v (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	0,011	0,011	0,011	0,011

Al finalizar todo el experimento, el estudiante se pregunta si la reacción es de orden uno, pues eso le permitirá continuar estudiando otras reacciones similares.

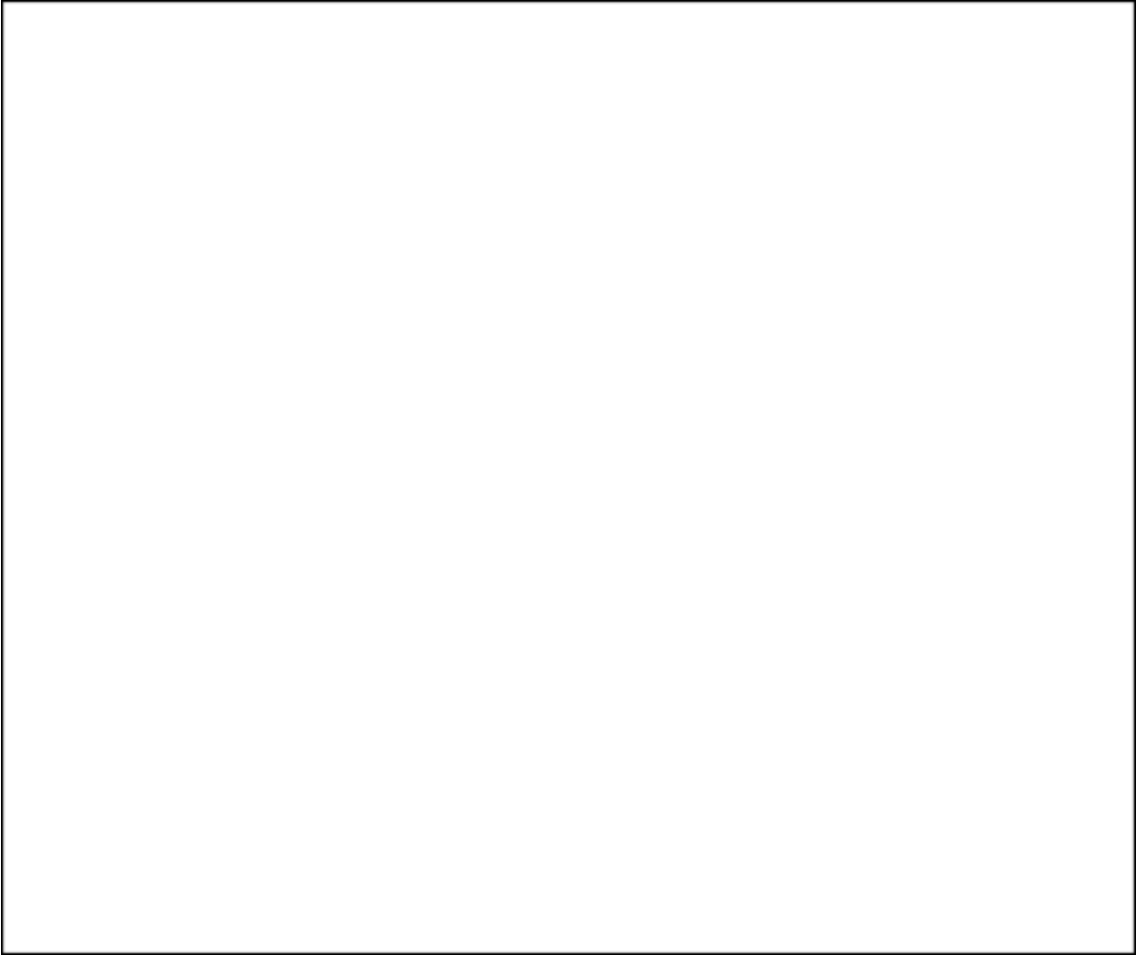
Con base en la información presentada conteste lo siguiente: ¿Es esta reacción estudiada de orden uno? Justifique su respuesta con ayuda de los datos obtenidos por el estudiante. (2 puntos)

5. Un recipiente de 1,0 L, que contiene una mezcla de helio, neón y argón, presenta una presión de 662 mmHg a 298 K. Si la presión parcial del helio es 341 mmHg y la del neón es de 112 mmHg, determine la masa, **en gramos**, de argón presente en la mezcla. (**Recuerde que 1 atm = 760 mmHg y  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$** ) (4 puntos)

6. El magnesio reacciona con el ácido clorhídrico de acuerdo con la siguiente reacción:



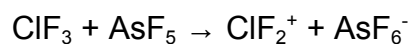
En un experimento para determinar la entalpía de la reacción, se colocan en un calorímetro 0,158 g de Mg en suficiente cantidad de HCl, hasta formar 100 mL de disolución. El HCl está suficientemente concentrado, de modo que el Mg reacciona completamente. La temperatura de la disolución se incrementa de 25,6 °C a 32,8 °C. Considere que la densidad de la disolución es de 1,0 g mL<sup>-1</sup> y que su calor específico es igual a 4,18 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>. Determine el  $\Delta H_{\text{rxn}}$ , en kJ. (6 puntos)



### Preguntas de Inorgánica

Pregunta	1.a	1.b	2.a	3	4	5	Total
Puntaje	3	2	2	2	2	6	17
Puntaje obtenido							

1. Considere la siguiente reacción



a. Con base en la información suministrada complete los espacios en blanco con la respuesta correcta según sea la información solicitada (1 punto c/u)

- Geometría molecular del  $\text{ClF}_3$  \_\_\_\_\_.
- Hibridación del átomo central del  $\text{ClF}_2^+$  \_\_\_\_\_.
- Número de electrones de valencia del  $\text{AsF}_6^-$  \_\_\_\_\_.

b. Un estudio por difracción de rayos X, mostró que en los iones  $\text{ClF}_2^-$  y  $\text{ClF}_2^+$ , el ángulo de enlace F—Cl—F fue igual a  $180^\circ$  y  $109,8^\circ$  respectivamente, ¿cómo explicaría usted dicho comportamiento? (2 puntos)

2. Las energías de ionización para dos elementos A y B se tabula en el siguiente cuadro

Especie	Energías de ionización, kJ mol <sup>-1</sup>				
	<i>El<sub>1</sub></i>	<i>El<sub>2</sub></i>	<i>El<sub>3</sub></i>	<i>El<sub>4</sub></i>	<i>El<sub>5</sub></i>
A	577	1816	2744	11 574	-
B	807	2433	3666	25 033	32 834

Si A y B pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica, con base en los valores proporcionados

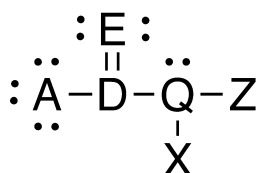
- a. Explique, ¿a cuál grupo es más probable que pertenezcan los elementos A y B? (2 puntos)

- b. Explique, ¿cuál de los dos elementos tiene el valor Z más bajo? (2 puntos)

3. Se sabe que los complejos de elementos de transición del primer bloque (primer periodo de transición) con números de oxidación que varían entre 1+ a 4+, forman complejos de coordinación con geometría octaédrica mientras que si los números de oxidación varían entre 4+ a 7+ se favorece la geometría tetraédrica. Explique este comportamiento (2 puntos)

4. Ordene los siguientes óxidos de menor a mayor carácter ácido al reaccionar con agua:  $\text{SrO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  y  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Justifique su respuesta, refiriéndose exclusivamente al carácter ácido de los óxidos mencionados y no a los productos de la reacción con agua (2 puntos)

5. En la siguiente estructura de Lewis los átomos A, D, E, X, Q y Z representan elementos de la tabla periódica. Todas las cargas formales de los átomos involucrados son iguales a 0.

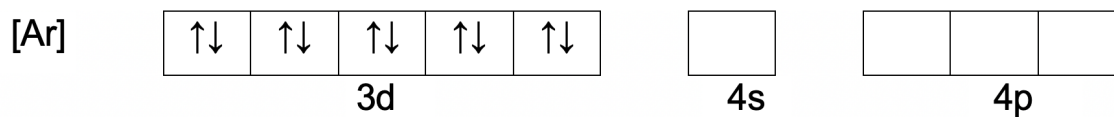


Si se cumple que

- **A** es el halógeno con la mayor densidad de carga.
- **D** es un elemento del segundo período cuyas hibridaciones más comunes son  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$  o  $\text{sp}$ , y presenta concatenación.



- **E** es el elemento con la mayor carga nuclear efectiva del Grupo 16.
- **Q** es el elemento cuya configuración electrónica del ion +5 es



- **Z** es el elemento isoelectrónico con el  $\text{Sb}^{2-}$ .
- **X** posee un electrón de valencia y radio atómico más pequeño de la tabla periódica.

¿Cuál es el símbolo del elemento al que corresponde cada una de las letras representadas en la estructura? (6 puntos, 1 punto c/u)

A \_\_\_\_\_

D \_\_\_\_\_

E \_\_\_\_\_

Q \_\_\_\_\_

X \_\_\_\_\_

Z \_\_\_\_\_

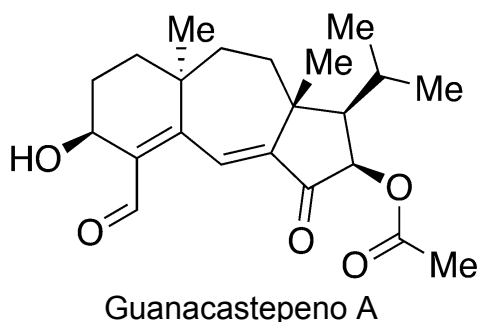
## Preguntas de Química Orgánica

Pregunta	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
Puntaje	2,5	2	3	3	5	3	4	3	25,5
Puntaje obtenido									

En el año 2000 Clardy y colaboradores,<sup>1</sup> publicaron la estructura de un nuevo diterpeno, al cual denominaron Guanacastepeno. El Guanacastepeno fue aislado a partir del cultivo de un hongo endofítico que crecía en las ramas del árbol *Daphnopsis americana*, en el área de conservación Guanacaste en Costa Rica.

*Daphnopsis americana*, es un árbol o arbusto de 3 a 30 m de alto. Se distribuye desde México a Panamá y sus hábitat son bosques muy húmedos, bordes de bosques y pastizales. Tiene un tronco ramificado a mediana altura, con una corteza exterior gris o blanca. De hojas simples y alternas, de color verde en el haz y blanca por el envés. Sus flores son verdes o amarillentas y los frutos verdes se tornan blancos al madurar.

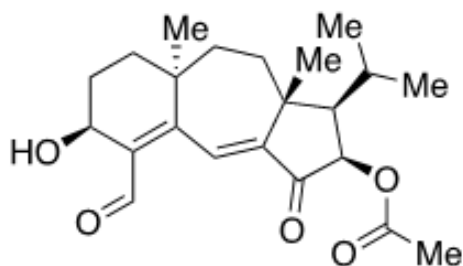
La estructura fue determinada por cristalografía de Rayos X y Resonancia Magnética Nuclear. Dicho diterpeno posee una estructura única además de una buena actividad antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* resistente a meticilina y *Enterococcus faecium* resistente a vancomicina. Estas características despertaron el interés por diferentes grupos en conocer más sobre sus propiedades, síntesis y actividad biológica. Estudios posteriores demostraron que esta sustancia es parte de una familia más grande y la denominaron Guanacastepenos.



Con base a la estructura mostrada y sus conocimientos de química orgánica conteste lo siguiente:

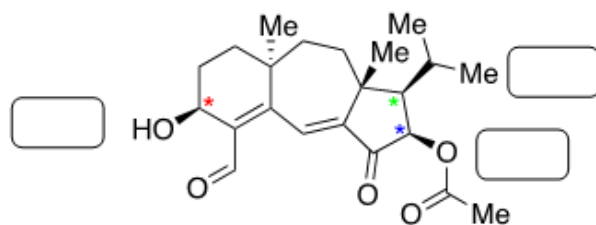
<sup>1</sup> a) Brady, S. F.; Singh, M. P.; Janso, J. E.; Clardy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2116-2117. b) Brady, S. F.; Bondi, S. M.; Cardy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9900-9901.

1 (2.5 puntos) ¿Cuántos carbonos quirales tiene el Guanacastepeno? Señale en la molécula que se da a continuación empleando una flecha con un número.

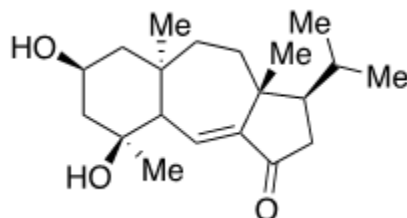


2 (2 puntos) De acuerdo con la respuesta anterior, ¿cuántos isómeros en total serían posibles? Mostrar la regla que se aplica para encontrar dicho número.

3 (3 puntos) Indique la configuración absoluta (R/S) en los carbonos marcados con asterisco.

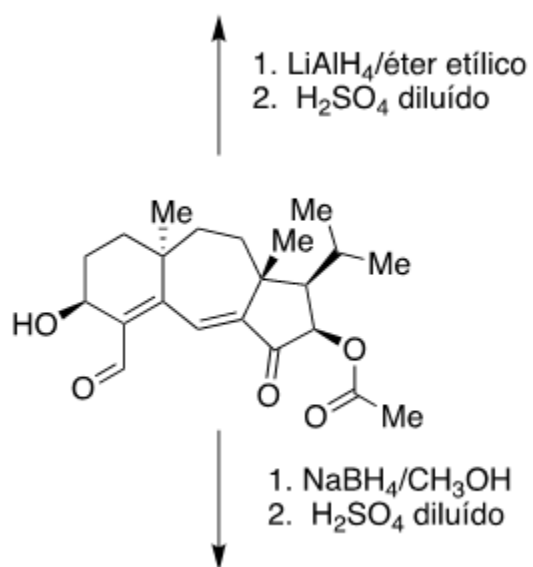


4 (3 puntos) En la siguiente figura, se muestra la estructura del Guanacastepeno B. Esta sustancia posee dos grupos hidroxilos. Basados en sus conocimientos sobre la química y reacciones de alcoholes. ¿Qué grupo OH se deshidrataría más fácilmente? Encierre con un círculo en la figura. Explicar brevemente la escogencia.

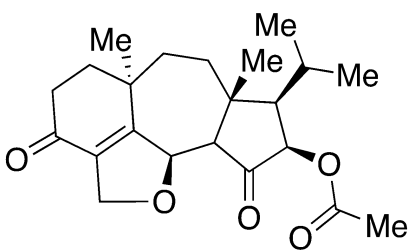


Guanacastepeno B

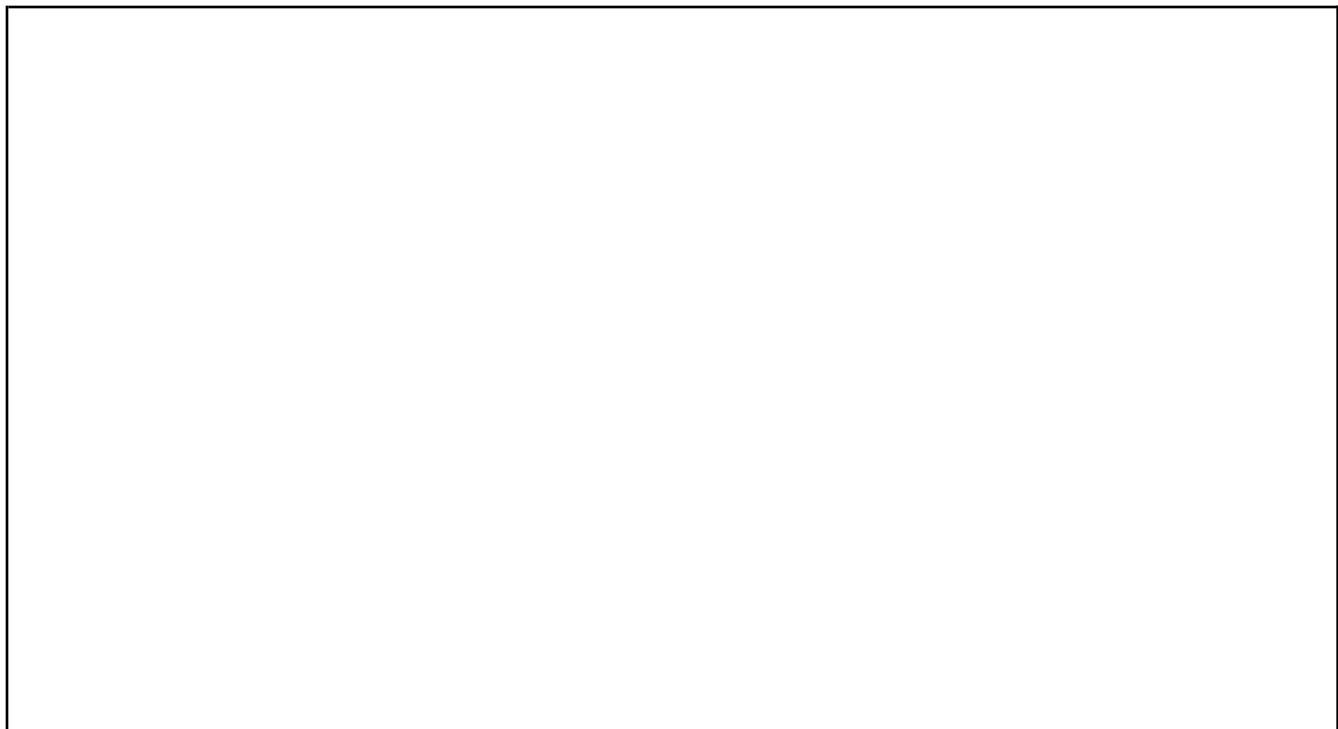
5 (5 puntos) Escriba el producto correspondiente para cada una de las reacciones mostradas.



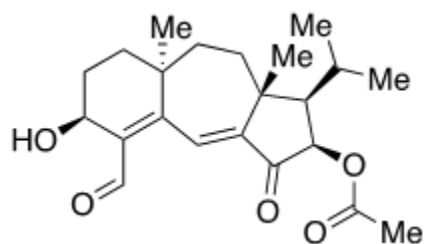
6 (3 puntos) Si se comparan el Guanacastepeno A, B y G, ¿cuál sería el compuesto más polar de los tres? Explique brevemente la escogencia.



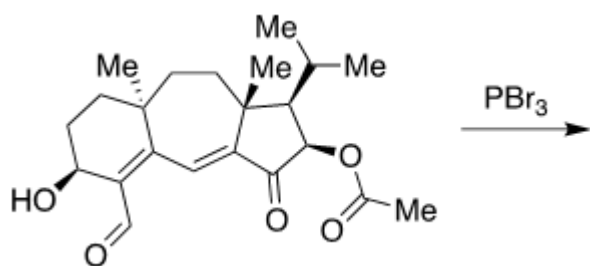
Guanacastepeno G



7 (4 puntos) Si se realiza una reacción de hidrogenación catalítica, ¿cuál de los dos dobles enlaces tendría el menor valor de  $\Delta H$  de hidrogenación (**considere los dobles enlaces C=C como sistemas aislados y no en conjugación**)? Encierre en un círculo dentro de la estructura de la molécula y explique brevemente la razón.



8 (3 puntos) Complete la siguiente reacción (**recordar las reacciones de los alcoholes**). ¿Cuál es la configuración absoluta del carbono sobre el cuál tuvo lugar la reacción?





### Preguntas de Química Analítica

Pregunta	1	2	3.a	3.b	4	Total
Puntaje	6	5	4	8	8	31
Puntaje obtenido						

En Centroamérica y el Caribe, el cultivo del cacao (*Theobroma cacao*, L.) constituye una actividad agrícola importante, a partir del cual se producen bienes alimenticios como el chocolate, o extractos para uso cosmético, entre otros. Si bien el aporte centroamericano y del Caribe representa menos del 0,1% de la producción mundial en masa de cacao, el impacto social y económico de la mercantilización del grano de cacao y sus derivados a nivel local es primordial para el desarrollo de algunas poblaciones de la zona. No obstante, el consumo de cacao se ve afectado por la absorción de metales pesados del suelo (entre ellos cadmio y plomo, de origen natural y antropogénico) por parte de la planta, los cuales se acumulan en las raíces, brotes o secciones comestibles. Con respecto al cadmio, la planta de cacao puede tolerar bajas concentraciones de este metal sin mostrar síntomas de toxicidad, pero su acumulación en las secciones comestibles provoca efectos adversos en la salud humana (Chávez *et al.*, 2015).

Un laboratorio de investigación desea conocer la concentración de Cd en granos de cacao de diferentes productores centroamericanos, y para hacerlo, recurrió a la aplicación de un método gravimétrico por precipitación, al contar con el equipo necesario para llevarlo a cabo. Cabe destacar que, en todos los casos, se presenta plomo como contaminante, en una concentración menor a la de cadmio.

Para el análisis gravimétrico, con el fin de optimizar las condiciones de trabajo, se considera la precipitación del cadmio como complejo con ácido *N*-fenilbenzohidroxámico (APBH, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, Figura 1), en presencia de plomo como interferencia.

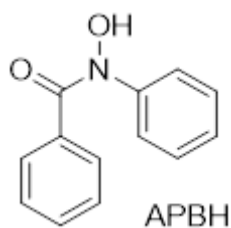
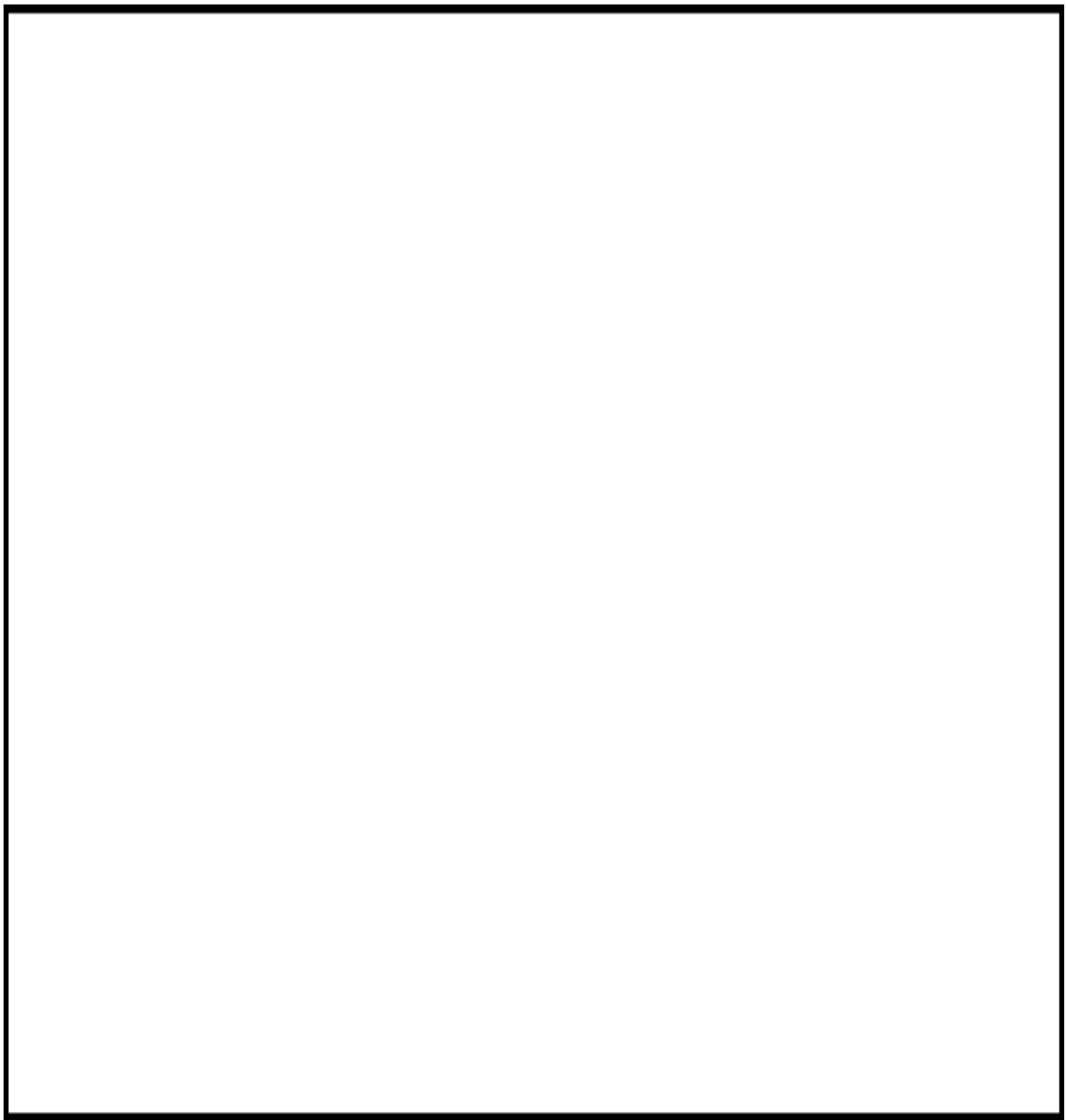


Figura 1. Estructura del ácido *N*-fenilbenzohidroxámico.

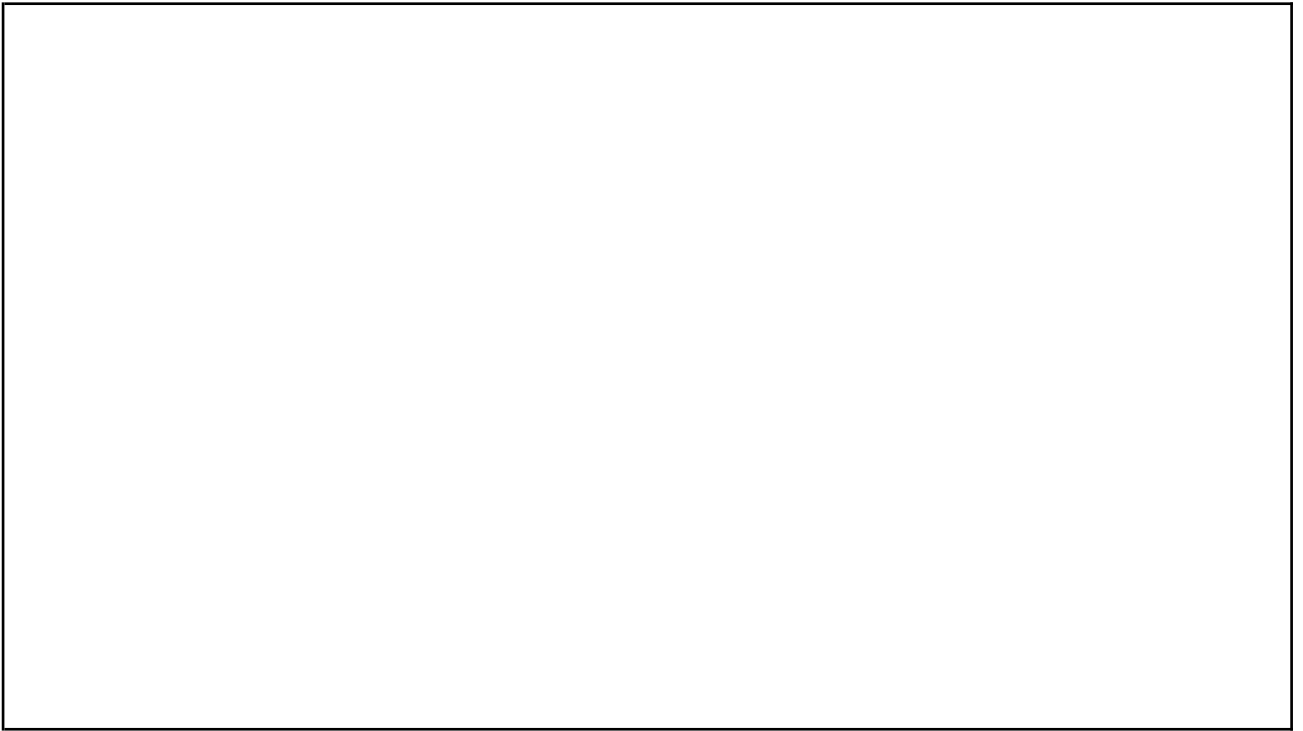
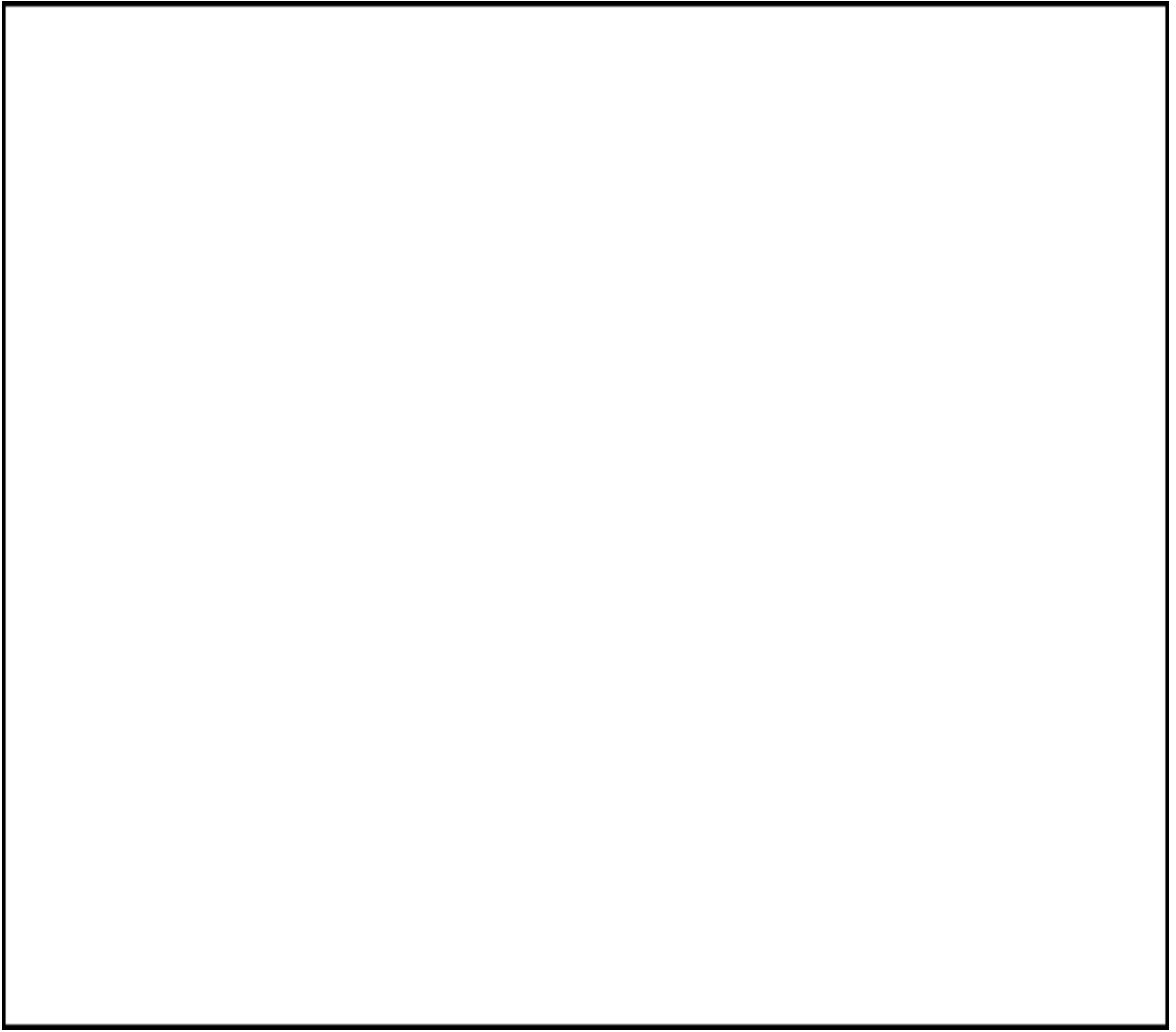
A partir de la información que se le presenta y la anterior, responda las siguientes preguntas. **El puntaje de las preguntas está dividido por operaciones, por lo que debe mostrar todos los cálculos necesarios para obtener su respuesta. Considere el uso de la coma para la notación decimal.**

1. (6 puntos) Como parte del proceso de ensayo para la eliminación de la interferencia de plomo en la determinación de cadmio, se prepararon 250,0 mL de una disolución a pH 5 de estos iones a partir de 0,2019 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  anhidro ( $M = 331,21 \text{ g mol}^{-1}$ ) y una alícuota de 50,00 mL de  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$   $0,2224 \text{ mol L}^{-1}$ . La disolución resultante se rotuló como “disolución madre”, y de esta se tomó una alícuota de 5,000 mL, se colocó en un balón aforado de 500,0 mL, se llevó a la marca de aforo con la disolución amortiguadora de pH 5 y se rotuló como “disolución B”.

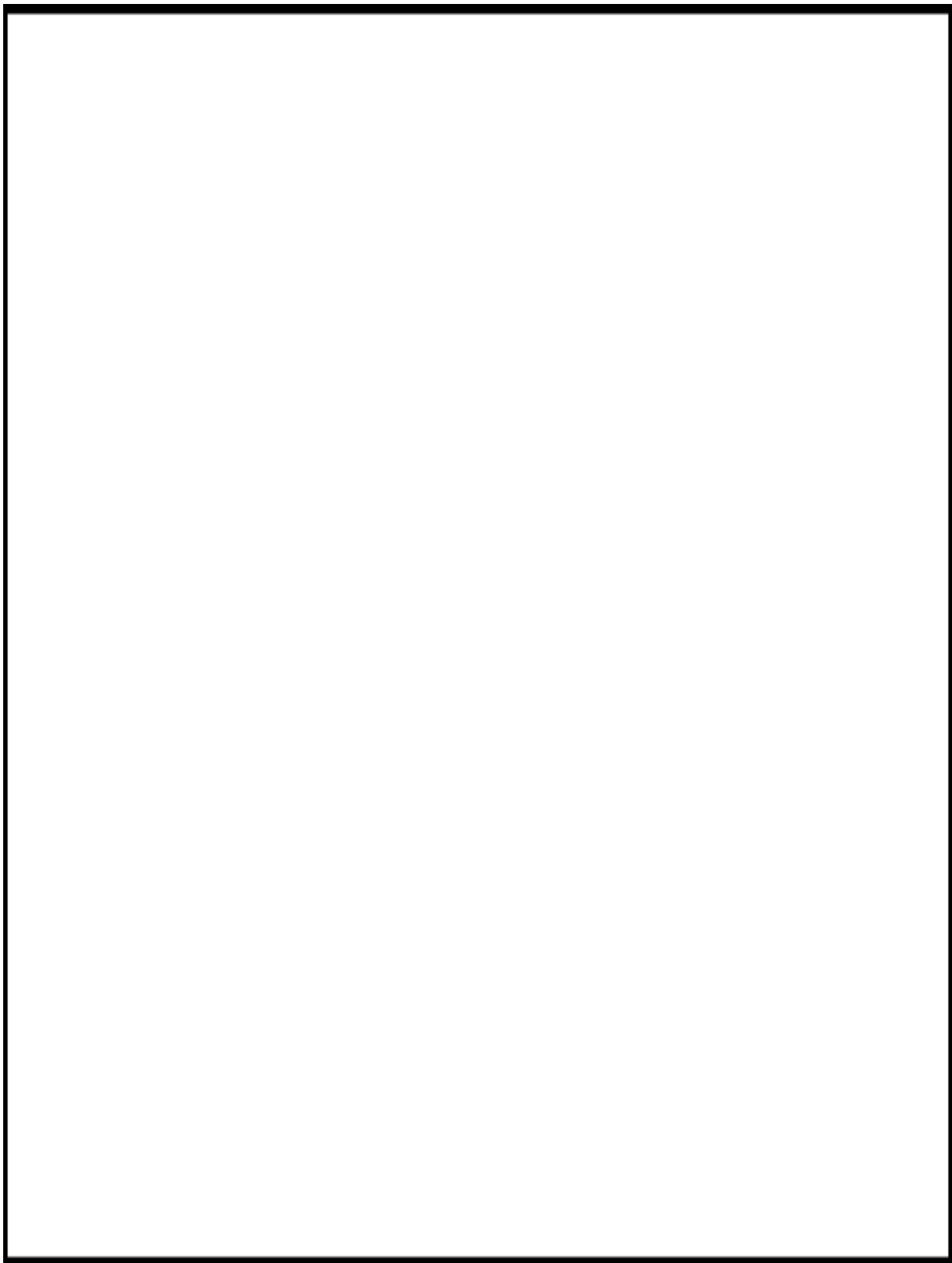
Con base en la información anterior, calcule la concentración en  $\text{mg kg}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $M = 207,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  $\text{Cd}^{2+}$  ( $M = 112,411 \text{ g mol}^{-1}$ ) en la disolución madre y la disolución B. La densidad de la disolución resultante a la temperatura de trabajo es de  $1,000 \text{ g mL}^{-1}$ .



2. (5 puntos) A partir de las disoluciones preparadas anteriormente, se tomó una alícuota de la disolución B y se colocó en un Erlenmeyer. Calcule la masa (en mg) que se requiere de APBH ( $M = 213,23 \text{ g mol}^{-1}$ ) para precipitar selectivamente todo el Pb presente como el complejo insoluble de  $\text{Pb}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$  a pH 5.  $K_{ps} \text{Pb}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 = 5,6 \times 10^{-11}$ . Asuma que no hay un cambio significativo en el volumen de disolución final con la adición de APBH a la disolución y que el efecto de otras especies en disolución sobre el equilibrio de solubilidad es despreciable. **Si no respondió la pregunta anterior, suponga que la concentración de la disolución B es de  $5,10 \text{ mg kg}^{-1}$ .**



3. (12 pts) Una vez que se retiró la interferencia de plomo por precipitación y filtración de la alícuota de 25,00 mL de la disolución B, se diluyó el filtrado hacia un balón aforado de 50,00 mL y se aforó con la disolución amortiguadora de pH 5. De esta disolución, se tomó una alícuota de 25,00 mL y se mezcló con 15 mL de APBH  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ .  $K_{ps} \text{ Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 = 4,2 \times 10^{-8}$
- a) (4 pts) Justifique con cálculos por qué precipita el complejo insoluble de APBH con Cd en las condiciones dadas.
  - b) (8 pts) Calcule la solubilidad molar del sólido en las aguas madres. Asuma que el efecto de otras especies en disolución sobre el equilibrio de solubilidad es despreciable.



4. (9 pts) Como parte del análisis, es necesario utilizar un amortiguador de pH 5,0 para evitar la precipitación de los iones de interés como hidróxidos. Describa la

preparación de 500 mL de la disolución amortiguadora, si se cuenta con las opciones que se muestran en el siguiente cuadro. Suponga que cuenta **únicamente** con 300 mL de las disoluciones del ácido 0,80 mol L<sup>-1</sup> y NaOH 6 mol L<sup>-1</sup>. Incluya los cálculos necesarios y la justificación de la escogencia de las sustancias

5. Cuadro I. Pares ácido-base disponibles para la preparación de una disolución amortiguadora.

Par ácido-base	Constante de ionización ácida o básica
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>a1</sub> = 7,11 x 10 <sup>-3</sup>
NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>3</sub>	K <sub>b</sub> = 1,75 x 10 <sup>-5</sup>
HOAc/NaOAc	K <sub>a</sub> = 1,75 x 10 <sup>-5</sup>
HCN/NaCN	K <sub>a</sub> = 4,9 x 10 <sup>-10</sup>