

EXAMEN DE CAPACIDAD

PROGRAMA DE POSGRADO EN QUÍMICA

PRIMER SEMESTRE, 2015

NOMBRE COMPLETO

INSTRUCCIONES

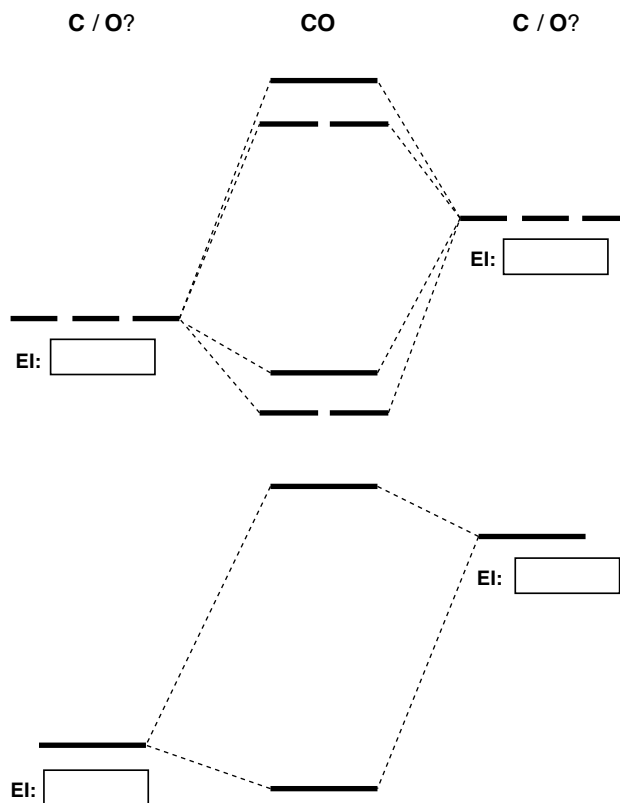
- Escriba su nombre de forma legible en el espacio indicado.
- Queda terminantemente prohibido firmar o hacer cualquier anotación que permita la identificación del candidato en las otras hojas de la prueba.
- Este cuaderno de preguntas deberá ser entregado completo al finalizar la prueba.
- No quite la grapa. No separe las hojas.
- Responda cada pregunta en el espacio reservado para ello.
- Cuando se requieran cálculos, presentar solamente los pasos fundamentales para aclarar su respuesta.
- Se permite el uso de calculadora. No está permitido el uso de cualquier dispositivo de comunicación electrónica (por ejemplo, teléfonos móviles, *smartphones* y *tablets*).
- La parte posterior de cada página se puede utilizar para apuntes. El borrador no se tendrá en cuenta en la corrección.

1

NO ESCRIBA AQUÍ

El diagrama de energía al lado representa la distribución de los orbitales moleculares de monóxido de carbono. La tabla muestra el diagrama de las energías de ionización (EI) correspondientes a los orbitales de valencia de los átomos de C y O. Datos: ${}_6\text{C}^{12}$ y ${}_8\text{O}^{16}$.

E ↑



a) Complete los cuadros de respuesta con los valores de la energía de ionización (EI) obtenidos de la tabla y distribuya correctamente los electrones en los orbitales de C, O y CO. Escriba junto a cada orbital molecular de CO su clasificación (tipo).

Átomo	EI (kJ mol ⁻¹)
O	3116
	1524
C	1872
	1023

b) Escriba las dos estructuras de Lewis más importantes del monóxido de carbono y señale con la flecha adecuada cuál es la relación entre ellas.

1

NO ESCRIBA AQUÍ

c) ¿Cuál es el orden de enlace de la molécula de CO en el estado fundamental? ¿Esta molécula es paramagnética o diamagnética? Justifique su respuesta.

d) La diferencia de electronegatividad entre los átomos de C y O es grande. Sin embargo, el momento dipolar eléctrico de la molécula de monóxido de carbono es aproximadamente 0,1 D (Debye). Explique estos datos experimentales.

2

NO ESCRIBA AQUÍ

A temperatura ambiente y presión constante, se preparó una solución de agua-álcohol mezclando 40 mL de etanol puro y 60 mL de agua pura. Sin embargo, el volumen final obtenido fue de menos de 100 mL, o sea, el volumen final de la solución es menor que la suma de los volúmenes de sus componentes. Teniendo en cuenta que no ocurrió reacción entre las dos sustancias, responda las preguntas a continuación.

a) Teniendo en cuenta los volúmenes molares (V_m) de agua y etanol a 25 °C y los volúmenes de estas sustancias utilizadas para preparar la solución, describa la estructura del complejo agua-etanol medio formado por cuatro moléculas. Si es necesario, redondear los valores calculados para los primeros números enteros. Considere la interacción entre el agua y el etanol preferible a las interacciones agua-agua y etanol-etanol. Datos: $V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $V_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

b) A temperatura ambiente, la densidad del agua es igual a 0,997 g/mL y la densidad del etanol es 0,789 g/mL. Sin embargo, la densidad de una mezcla de 50% (m/m) de etanol/agua es 0,909 g/mL. Con estos datos, demuestre cuál es el porcentual de contracción de volumen para una mezcla de 50% (m/m) de etanol y agua.

3

NO ESCRIBA AQUÍ

Se desea preparar una solución tampón a $\text{pH} = 5,0$ y concentración total de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. El laboratorio cuenta con las soluciones indicadas en la tabla a continuación.

a) Hay tres combinaciones posibles de dos de las soluciones presentadas en la tabla para preparar el tampón deseado. Indique cuáles son las combinaciones y describa los equilibrios pertinentes. Justifique su elección de acuerdo con el concepto de solución tampón.

Ácido, base o sal	K_1	Conc. (mol L^{-1})
HCl	-	0,50
NaOH	-	0,50
Ácido Fórmico	$K_a = 1,0 \times 10^{-4}$	0,50
Ácido Acético	$K_a = 1,7 \times 10^{-5}$	0,50
Ácido Bórico	$K_a = 6,4 \times 10^{-10}$	0,50
Ácido Fosfórico	$K_{a1} = 2,2 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 1,6 \times 10^{-7}$ $K_{a3} = 1,0 \times 10^{-12}$	0,50
Acetato de sodio	$K_h = 5,7 \times 10^{-10}$	0,50
Borato de sodio	$K_h = 1,6 \times 10^{-5}$	0,50
Formiato de sodio	$K_h = 1,0 \times 10^{-10}$	0,50

K_a = constante de disociación del ácido.

K_h = constante de hidrólisis de la sal.

b) ¿Cuál es la proporción entre las concentraciones del ácido y de la base conjugada para preparar el tampón deseado?

3

NO ESCRIBA AQUÍ

c) ¿Qué hacer para preparar 1,0 L de esta solución tampón? Muestre todos los cálculos para una de las combinaciones propuestas en el punto 3b.

3**NO ESCRIBA AQUÍ**

La siguiente tabla muestra los datos termodinámicos para la disociación de ácidos etanoicos a 298 K en agua.

d) Complete la tabla. Datos: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

	Ác. acético	Ác. cloroacético	Ác. dicloroacético	Ác. tricloroacético
$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-0.57	-4.69	-0.42	4.18
$T\Delta_r S^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-27.49		-7.49	
$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	26.92	16.40	7.07	1.69
pK_a	4.7	2.9	1.2	
Calder y Barton, <i>J. Chem. Educ.</i> 48 : 338 (1971)				

e) Presente una explicación para la gran diferencia de acidez observada entre el ácido acético y el ácido tricloroacético teniendo en cuenta la estabilidad relativa entre la base y el ácido conjugado correspondiente. Muestre las estructuras/ecuaciones químicas necesarias.

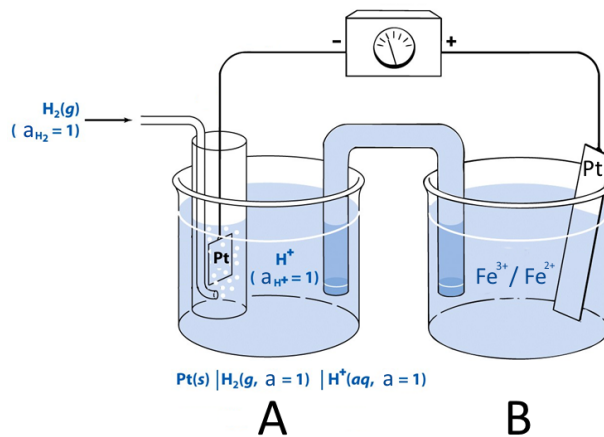
f) Teniendo en cuenta los valores $\Delta_r H^\circ$ y $T\Delta_r S^\circ$ mostrados en la tabla, ¿diría usted que su explicación del punto 3e para la diferencia de acidez es la correcta? Justifique su respuesta.

4

NO ESCRIBA AQUÍ

Un tampón redox contiene un agente oxidante y el agente reductor conjugado en el recipiente B de la célula galvánica que se muestra a continuación.

a) Calcule el potencial de la célula galvánica cuando esta contiene 5 mmol de Fe^{3+} y 15 mmol de Fe^{2+} .



b) Teniendo en cuenta que la reacción electroquímica entre el Fe^{3+} y Fe^{2+} es rápida y reversible, ¿qué tipo de reacción electroquímica se producirá en la superficie del electrodo de Pt si una diferencia de potencial externa de 1,0 V se aplica a la célula electroquímica del punto 4a? Presente y justifique todas las posibilidades utilizadas para resolver el problema.

5

NO ESCRIBA AQUÍ

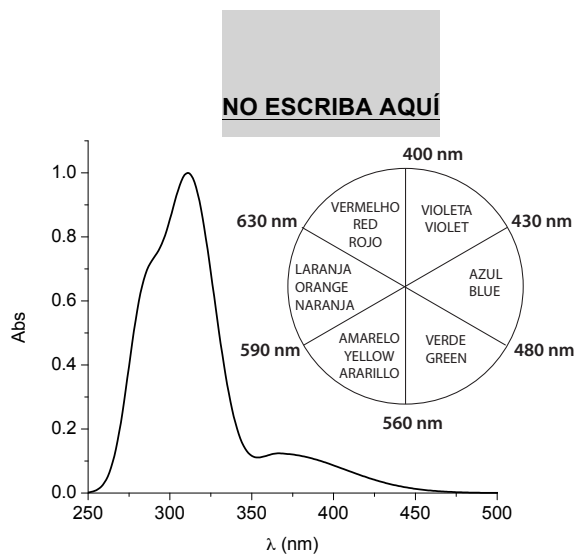
Los análisis de tres compuestos que contienen platino, amoniacó y cloruro presentaron las siguientes composiciones: $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (compuesto **1**), $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ (compuesto **2**) y $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (compuesto **3**).

a) El número de iones Cl^- en solución por fórmula unitaria de los compuestos **1**, **2** y **3** es, respectivamente, dos, uno y cero. En todos los compuestos, el número de coordinación del platino es cuatro. Los compuestos **1** y **2** no presentan isomería, pero el compuesto **3** tiene dos isómeros posibles. Dada esta información, dibuje la estructura de todos los compuestos de platino, incluyendo los isómeros.

b) Se sabe que la solubilidad en agua de uno de los isómeros del compuesto **3** es 2,53 g/L, mientras que la solubilidad del otro es 0,37 g/L. Identifique el isómero más soluble y explique su respuesta.

5

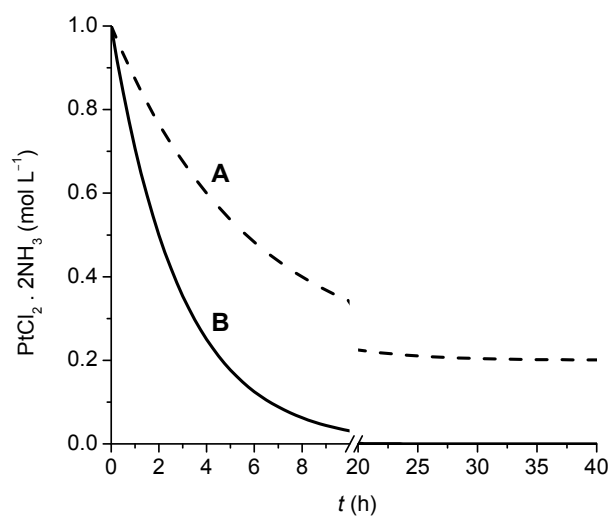
c) Al lado se muestra el espectro de absorción normalizado (Abs) de un isómero de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. La rueda de color (disco de Newton) permite determinar las relaciones aproximadas entre los colores absorbidos y los colores observados, de modo que los colores complementarios se encuentran en lados opuestos de la rueda. Usando el disco de Newton, indique lo color observado del complejo. Justifique.



6

Las curvas cinéticas de la hidrólisis de uno de los isómeros $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ en agua y en solución acuosa de NaCl (saturada) se presentan al lado.

a) Cuál curva (A o B) muestra la reacción en $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$. Justifique su respuesta.



b) Determine el tiempo de media vida y la constante cinética de primer orden de la hidrólisis de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ en agua e en solución acuosa de NaCl (saturada). Dato: $[A] = [A]_0 e^{-kt}$.