

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

PROBLEMA TEÓRICO Nº 1

Puntaje: 8 PUNTOS

Compuestos medicinales

En la tabla # 1 se muestra el nombre y la estructura de diferentes compuestos químicos provenientes de fuentes naturales o que han sido sintetizados en el laboratorio. Algunos de ellos pueden ser utilizados con fines medicinales.

Los tres primeros corresponden a los ácidos grasos oléico, erúcico y esteárico. La mezcla, en cierta proporción, de los ácidos grasos insaturados oléico y erúcico, constituye el llamado "aceite de Lorenzo" y se emplea para aliviar una enfermedad neurodegenerativa de rara ocurrencia, la *Adrenoleucodistrofia*.

Otro de los compuestos, el ácido L-ascórbico o vitamina C, tiene excelentes propiedades antioxidantes y su deficiencia causa la enfermedad conocida como escorbuto.

Finalmente, los cuatro compuestos restantes contienen derivados del benceno. Ellos son el ácido salicílico, el *p*-aminofenol, el ácido acetil salicílico y el *p*-acetaminofenol; estos dos últimos constituyentes del principio activo de la Aspirina y el Paracetamol respectivamente, compuestos empleados como calmantes y antipiréticos.

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

Tabla #1. Nombre y estructura de ocho compuestos químicos.

1	 Acido (Z)-9-octadecenoico (ácido oléico)
2	 Acido (Z)-13-docosenoico (ácido erúxico)
3	 Acido octadecanoico (ácido esteárico)
4	 Acido L-ascórbico
5	 Acido -2-hidroxibenzoico ó ácido salicílico
6	 p-Aminofenol
7	 Acido 2-acetoxibenzoico ó Acido acetilsalicílico
8	 p-Acetaminofenol ó p-Hidroxiacetanilida

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química

Universidad de La Habana











Nombre: _____

Código: _____ País: _____

Las sustancias antes mencionadas han sido almacenadas en diferentes frascos, rotulados con etiquetas desde la letra **A** a la **H**, tal y como aparecen en la tabla # 2. Atendiendo a la información que se brinda en la tabla # 1, deduzca que compuesto está contenido en cada frasco de la tabla # 2. Escriba en su hoja de respuesta el número de la sustancia correspondiente en el cuadro situado a la derecha de cada frasco.

Tabla # 2.

Frasco	Respuesta	Temperatura de fusión	Reacción con Br ₂ / CCl ₄	Se puede obtener a partir de	Información adicional
		69 °C	No reacciona inmediatamente	alguno de los compuestos antes mencionados, por hidrogenación catalítica	
		170 °C		D con un equivalente de anhídrido acético, usando catalizador	Puede experimentar una alquilación de Friedel-Crafts más fácilmente que E
		149 °C			Puede formar un puente de hidrogeno intramolecular
		187 °C			Forma puente de hidrógeno intermolecular pero no intramolecular
		136 °C		C con un equivalente de anhídrido acético usando catalizador	
		34 °C	Decolora la disolución		Uno de los productos de la ozonólisis es el ácido 13-oxo-tridecanoico $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{H}-\text{C} & -(\text{CH}_2)_{11}- & \text{C}-\text{OH} \end{array}$
		14 °C	Decolora la disolución		
		192 °C	Decolora la disolución		La molécula es quiral.

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

PROBLEMA TEÓRICO Nº 2

Puntaje: 10 PUNTOS

Determinación de calores de combustión

Debido a las dificultades crecientes para acceder a las fuentes de energía convencionales, se ha estudiado una serie de combustibles alternativos, muchos de ellos provenientes de desechos agrícolas, como el bagazo de la caña de azúcar. Para evaluar sus posibilidades como combustibles, es necesario determinar sus calores de combustión.

Para la determinación del calor de combustión de sólidos se utiliza el calorímetro de bomba, consistente en una masa determinada de agua, contenida en un recipiente adiabático, dentro del cual se introduce otro recipiente metálico de paredes gruesas, que se cierra herméticamente, conocido como bomba calorimétrica, donde ocurre la combustión completa (en exceso de O_2) de la muestra que se desea evaluar, que queda convertida en $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. De la variación de la temperatura del calorímetro podrá conocerse el calor de combustión de la muestra, que es prácticamente independiente de la presión.

Se quema en la bomba calorimétrica una muestra de 0,1120 g de ácido benzoico ($C_6H_5CO_2H$), observándose que la temperatura aumenta en $3,66^\circ C$. A continuación se quema en el mismo equipo una muestra de 0,1552 g de bagazo de caña, obteniéndose una elevación de temperatura de $3,44^\circ C$.

Datos

Entalpía de combustión estándar del ácido benzoico*: -3224 kJ/mol

*Este valor es prácticamente idéntico a su energía interna de combustión.

Entalpía de combustión estándar del carbón (hulla): $-34,80 \text{ kJ/g}$.

Entalpía de formación estándar del CO_2 : -393 kJ/mol

Entalpía de formación estándar del agua líquida: -286 kJ/mol

Entalpía de formación estándar del vapor de agua: -242 kJ/mol

Capacidad calorífica específica del agua líquida: $4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ C$

Masas molares de elementos:

$M(X)/g\cdot mol^{-1}$ C: 12,01 H: 1,01 O: 16,00

Equivalencias de unidades:

1 lb = 454 g

1 BTU = 1053,36 J

$t_F = 1,8t_C + 32$

Donde t_F es la temperatura expresada en $^\circ F$ y t_C expresada en $^\circ C$

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

- 2.1) Escriba la ecuación química correspondiente a la combustión del ácido benzoico en condiciones estándar, especificando el estado de agregación de las sustancias.
- 2.2) ¿Qué valor tiene la capacidad calorífica del calorímetro utilizado?
- 2.3) ¿Qué valor tiene la entalpía de formación molar del ácido benzoico?
- 2.4) ¿Qué valor tiene el calor de combustión del bagazo por unidad de masa?
- 2.5) Si se desea sustituir el carbón utilizado en una caldera por bagazo, ¿qué masa de bagazo será necesaria para sustituir una tonelada de carbón?
- 2.6) ¿Qué valor tiene la entalpía estándar de vaporización molar del agua?
- 2.7) La IUPAC recomienda la utilización del sistema internacional de unidades pero en algunos países aun se utilizan otros, por lo que con frecuencia es necesario expresar diferentes magnitudes en dichos sistemas. En el Reino Unido, por ejemplo, se utiliza el llamado sistema inglés de unidades, en el cual la libra (lb) es unidad de masa y la British Thermal Unit (BTU) la de energía, mientras que el grado Fahrenheit es empleado para expresar la temperatura. ¿Qué valor tendrá la capacidad calorífica específica del agua líquida si se expresa en BTU/lb·°F?

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

PROBLEMA TEÓRICO Nº 3

Puntaje: 10 puntos

Valoraciones ácido-base

A un estudiante le entregan cuatro muestras líquidas diferentes (**A, B, C, D**) para determinar su composición cuantitativa. Al dirigirse al laboratorio de trabajo se le extravía el listado donde se identifica cada una. La única información que recuerda es que los componentes podían ser:

- hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato de sodio, carbonato ácido de sodio), mezclas binarias compatibles de algunos de los anteriores

Dado que no desea pedirle de nuevo el listado al profesor, decide identificar y cuantificar cada muestra realizando diferentes trabajos experimentales, utilizando para ello disoluciones patrones de HCl y KOH (ambas de concentración 0,1000 mol/L) y dos indicadores, fenolftaleína y metil naranja (anaranjado de metilo). A continuación se presentan los resultados obtenidos por el estudiante que le permitieron identificar y cuantificar los componentes en cada muestra:

Muestra A.

Se requieren 15,3 mL del ácido para valorar una alícuota de 10,0 mL de la muestra utilizando fenolftaleína como indicador. Cuando a la disolución resultante de dicha valoración se le adiciona metil naranja y se continúa valorando, se consumen 33,2 mL más de ácido para arribar al punto final de esta segunda valoración.

Muestra B.

Al adicionar fenolftaleína a una alícuota de 10,0 mL de la muestra se observa coloración rosada muy pálida. Cuando a continuación se adiciona metil naranja y se valora con el ácido, ocurre un cambio de color cuando el volumen consumido es 38,5 mL.

Muestra C.

Se requieren 24,3 mL de ácido para valorar una alícuota de 10,0 mL de la muestra utilizando fenolftaleína como indicador. Al tomar otra alícuota igual de la muestra y valorar usando metil naranja como indicador se utilizan 48,6 mL del ácido.

Muestra D.

Al valorar con el ácido una alícuota de 10,0 mL de la muestra empleando fenolftaleína como indicador se consumen 40,0 mL. Al adicionar a continuación un exceso controlado de ácido, hervir, enfriar y valorar por retroceso con la solución patrón de la base, se encuentra que el volumen de álcali requerido coincide con el exceso de ácido que se había añadido.

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

Sobre la base de los datos que se le brindan, complete la siguiente tabla en la Hoja de Respuestas.

M U E S T R A	Componente(s) en la muestra	Ecuación(es) de la(s) reacción(es) que ocurre(n) al valorar usando como indicador:		g/L de cada componente en la muestra
		Fenolftaleina	Metil Naranja	
A				
B		X		
C				
D			X	

DATOS:

- **Masas Molares (g/mol):**

M(Na) = 23,0 M(H) = 1,00 M(C) = 12,0 M(O) = 16,0

- **Tabla de intervalo de viraje de los indicadores:**

Indicador	Intervalo de viraje (pH)	Color de la forma ácida	Color de la forma básica
Fenolftaleina	8,0 - 9,8	Incoloro	Rojo
Metil Naranja	3,1 - 4,4	Rojo	Anaranjado

XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.

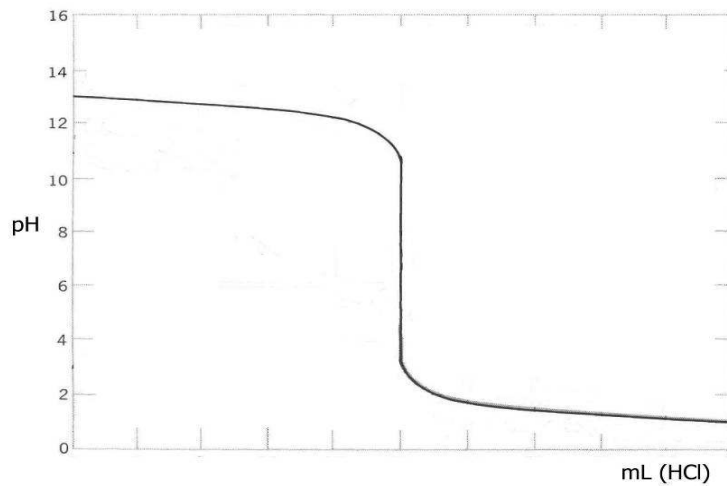
Facultad de Química
Universidad
de La Habana



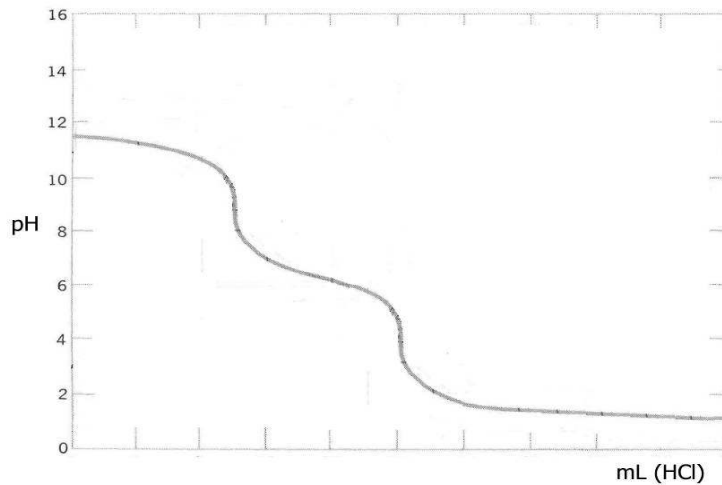
Nombre: _____

Código: _____ País: _____

• Curvas de valoración:



Valoración de NaOH con HCl



Valoración de Na_2CO_3 con HCl

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

PROBLEMA TEÓRICO Nº 4

Puntaje: 12 PUNTOS

Hidrocarburos halogenados. Formación y transformaciones.

Los derivados halogenados de los hidrocarburos, salvo raras excepciones, son todos productos de síntesis de laboratorio. Por ejemplo, tanto la monobromación del (2*R*,3*R*)-2-bromo-3-metilpentano (**I**) (t.e. 120 -121 °C) con Br₂ en presencia de luz Ultravioleta (UV), como la adición de Br₂ al (*E*)-3-metil-2-penteno (**II**) (t.e. 70 - 72 °C) dan lugar a la formación de isómeros dibromados.

- 4.1) Dibuje las estructuras de **I** y **II**.
- 4.2) ¿Qué tipo de reacción se produce cuando se realiza la halogenación de **I**? Formúlela.
- 4.3) Analizando la estereoquímica de la reacción planteada en el inciso 4.2:
- (a) Marque que estereoisómeros se forman:
- ____ enantiómeros
 - ____ diastereoisómeros
 - ____ meso compuestos
- (b) Diga si los compuestos obtenidos son quirales:
- ____ Si
 - ____ No
- (c) Diga si la mezcla de reacción presenta actividad óptica:
- ____ Si
 - ____ No
- (d) Nombre los centros estereogénicos (estereocentros) en los compuestos obtenidos (*R* ó *S*). Para su designación utilice las proyecciones de Fischer.
- 4.4) Formule la reacción de **II** con Br₂.
- 4.5) En la reacción de **II** con Br₂ ¿qué estereoisómeros se producen? Para la explicación utilice proyecciones de caballete y Fischer.

XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

4.6) Diga cómo puede llevarse a cabo experimentalmente la bromación del (2*R*,3*R*)-2-bromo-3-metilpentano (I). Marque con una X la respuesta o respuestas correctas:

- a) Mezclando el Br₂ con el bromo alcano (I) a temperatura ambiente _____.
- b) Mezclando el Br₂ con el bromo alcano (I) a temperatura ambiente en presencia de luz _____.
- c) Tratando el bromo alcano con N-bromosuccinimida (NBS) y calentando a reflujo _____.

4.7) De las dos propuestas que aparecen a continuación, marque con una X como se puede llevar a cabo experimentalmente la reacción del Br₂ con el (*E*)-3-metil-2-penteno (II).

- a) Se calienta el Br₂ con II a reflujo utilizando como disolvente el CCl₄ _____.
- b) Se adiciona gota a gota el Br₂ disuelto en CCl₄ a II, a una temperatura de 0 - 5 °C _____.

4.8) Formule la reacción en la que el compuesto I reacciona con metóxido de sodio en metanol.

- a) ¿El producto de la reacción es ópticamente activo?
____ Si
____ No

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

PROBLEMA TEÓRICO Nº 5

Puntaje: 10 PUNTOS

Obtención del dicromato de potasio.

El dicromato de sodio y el de potasio son los compuestos del cromo más importantes en la industria. En la rama textil (algodón, lana, seda) se usan en la preparación de los baños de mordientes. En el campo de la galvanotecnia, presentan una variedad de usos en la protección de superficies de aceros, y de metales como el magnesio, aluminio y sus aleaciones. Se adicionan en tuberías de petróleo crudo y en las del agua de sistemas refrigerantes, como inhibidores de la corrosión. También han sido utilizados en la fabricación de pigmentos, en litografía, limpieza de materiales de vidrio, fotografía, etc. En química analítica, las disoluciones de dicromato de potasio son usadas en valoraciones volumétricas redox, debido a su carácter oxidante y a su condición de estándar primario. Para todas estas aplicaciones el dicromato de sodio se prefiere por ser más barato, pero el dicromato de potasio presenta la ventaja de no ser higroscópico.

Todos los compuestos de Cr (VI) son muy tóxicos por ingestión, inhalación y por contacto con la piel y han sido confirmados como agentes cancerígenos humanos. Por estas razones, su manipulación, transportación, almacenaje y tratamiento de residuales debe realizarse bajo adecuadas medidas de seguridad.

Un químico debe obtener en el laboratorio, $K_2Cr_2O_7$ y solo dispone de un compuesto de cromo: $Cr(CH_3CO_2)_3$. El propone el siguiente esquema de trabajo:

- A. Tratar el $Cr(CH_3CO_2)_3$ disuelto con exceso de $KOH(ac)$ hasta lograr la disolución del precipitado formado.
 - B. Hacer reaccionar la disolución resultante con exceso de H_2O_2 al 3% en masa.
 - C. Calentar a ebullición para eliminar el exceso de H_2O_2 .
 - D. Acidular con CH_3CO_2H glacial.
 - E. Enfriar la disolución con baño de hielo, filtrar y lavar los cristales obtenidos.
- 5.1) Escriba las ecuaciones iónicas balanceadas que representan las reacciones químicas de formación y disolución del precipitado obtenido en el punto A.
- 5.2) ¿Cuál es el carácter ácido-base del precipitado formado?
- 5.3) Escriba el nombre y el número de coordinación del ion complejo presente en la disolución resultante en el paso A.

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



OIAQ 09

Nombre: _____

Código: _____ País: _____

- 5.4) Escriba la ecuación iónica balanceada que representa la reacción que tiene lugar en el paso B.
- 5.5) Si se parte de 0,01 mol de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ y se utiliza un volumen tres veces mayor de H_2O_2 al 3% en masa (densidad $1,000 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) que el determinado estequiometricamente. ¿Cuál es el volumen (expresado en mL) de disolución de H_2O_2 que debe emplearse?
- 5.6) Represente la estructura de Lewis de la molécula de H_2O_2 .
- 5.7) Escriba la ecuación iónica balanceada que representa la reacción de descomposición que ocurre en el paso C.
- 5.8) Escriba las ecuaciones iónicas balanceadas que representan los equilibrios presentes en la disolución ácida resultante en el paso D (no tenga en cuenta el equilibrio del agua).
- 5.9) Teniendo en cuenta los siguientes datos:

T/°C	Solubilidad en g en 100 g de H_2O	
	KCH_3CO_2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0	217	5
20	256	12
40	323	26

¿Considera que los cristales de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ obtenidos serán relativamente puros? Marque con una X la respuesta correcta.

	No, porque de acuerdo a la técnica experimental utilizada, siempre los cristales de dicromato de potasio quedarán muy impurificados con acetato de potasio.
	Si, porque las impurezas quedan disueltas en las aguas madres.
	No, debido a las solubilidades de ambas sustancias.

- 5.10) En las mismas condiciones del inciso 5.5, ¿cuál es la masa máxima de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (expresada en g) que teóricamente puede obtenerse?

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



OIAQ 09

Nombre: _____

Código: _____ País: _____

5.11) Si no se calentara a ebullición antes de acidular (en el paso D) ¿se seguiría obteniendo $K_2Cr_2O_7$? Marque con una X la respuesta correcta

<input type="checkbox"/>	No, ya que se reduce el ion dicromato en medio ácido.
<input type="checkbox"/>	Si, al acidular siempre la especie que es estable es el dicromato de potasio.
<input type="checkbox"/>	No, lo que se obtiene es cromato de potasio.

Datos:

X	H	C	O	K	Cr
M(X)/g.mol ⁻¹	1,01	12,0	16,0	39,1	52,0
Z(X)	1	6	8	19	24

Par redox	E ⁰ / V	Par redox	E ⁰ / V
medio ácido		medio básico	
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	CrO ₄ ²⁻ / [Cr(OH) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁻	- 0,13
O ₂ /H ₂ O ₂	0,68	HO ₂ ⁻ / OH ⁻	0,88
H ₂ O ₂ /H ₂ O	1,77	O ₂ / HO ₂ ⁻	- 0,08

**XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.**

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

PROBLEMA TEÓRICO Nº 6

Puntaje: 10 PUNTOS

Razones Isotópicas

Los elementos químicos son, en general, mezclas de isótopos. La composición isotópica de un elemento químico es relativamente constante. Las razones isotópicas (RI) o cocientes entre las cantidades de los diferentes isótopos de un elemento en una muestra pueden determinarse mediante Espectrometría de Masas (EM). Esta técnica es suficientemente sensible para detectar pequeñas variaciones en las razones isotópicas de los elementos en diferentes muestras. Estas variaciones en razones isotópicas se han aplicado a la detección de adulteración de zumos de naranja. En efecto, la razón $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (R) en un material de origen vegetal depende del tipo de planta, por lo que la adición de azúcar de caña o sirope de maíz a un zumo natural de naranja es fácilmente detectable. El procedimiento general consiste en la conversión total del carbono contenido en la muestra en CO_2 por combustión completa. El CO_2 es entonces ionizado formando iones positivos monocargados cuya masa puede determinarse mediante EM. La especie $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ aparece a una masa de 44 uma mientras que a masa 45 uma aparecen las especies $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ y $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$.

Las razones isotópicas relativas para el elemento carbono se expresan como:

$$\delta^{13}\text{C} / \text{‰} = [(R_{\text{muestra}} - R_{\text{referencia}}) / R_{\text{referencia}}] \cdot 1000$$

Donde R_{muestra} y $R_{\text{referencia}}$ son los cocientes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en la muestra y en el estándar o referencia respectivamente. $R_{\text{referencia}}$ se toma como 0,0112372.

Los valores reportados de $\delta^{13}\text{C}$ para la caña de azúcar y el maíz son de +20 a +8‰ y para los cítricos de +35 a +22‰.

Los productos de la combustión completa de dos lotes de zumo de naranja, comercializados como libres de edulcorantes, fueron examinados mediante la técnica antes descrita, arrojando los resultados que se muestran en la siguiente tabla. Las intensidades de las señales son proporcionales al número de especies formadas.

m / uma	Intensidad relativa de las señales	
	Lote 1	Lote 2
44 ± 0,01	131,25	140,18
45 ± 0,01	1,597	1,730

Determine si estos lotes se pueden certificar como libres de edulcorantes (sirope de maíz o azúcar de caña).

XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.
La Habana, Cuba, 2009.

Facultad de Química
Universidad
de La Habana



Nombre: _____

Código: _____ País: _____

Lote 1

6.1) R_{muestra} : _____

6.2) $\delta^{13}\text{C}$: _____

6.3) Certificable: Sí _____ No _____

Lote 2

6.4) R_{muestra} : _____

6.5) $\delta^{13}\text{C}$: _____

6.6) Certificable: Sí _____ No _____

Datos

Isótopo	Masa / uma	Abundancia natural media / %
^{12}C	12,000000	98,90
^{13}C	13,003355	1,10
^{16}O	15,994915	99,762
^{17}O	16,999131	0,038
^{18}O	17,999160	0,200