

Nombre: _____
 Cédula de Identidad: _____
 Liceo: _____
 Departamento: _____

XVIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA – NIVEL 2

Planilla de corrección

1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h
3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	4a	4b	4c	4d
4e	4f	4g	5a	5b	5c	5d	5e	Total/100			

PREMIOS NOBEL DE QUÍMICA

El Premio Nobel de Química es el galardón más importante que un químico puede recibir por su trabajo de investigación. Desde 1901, ha sido entregado hasta el momento 106 veces a 168 científicos de todo el mundo. Frederick Sanger es el único químico que lo ha ganado dos veces, en 1958 y 1980, por sus trabajos sobre la estructura química de la insulina y el ADN. En esta prueba deberás resolver problemas relacionados con el trabajo de investigación de diferentes científicos galardonados con el Premio Nobel de Química.

PROBLEMA 1: MARIE CURIE

(20 PUNTOS)

María Salomea Skłodowska–Curie, conocida habitualmente como Marie Curie, nació en Varsovia, Polonia, en 1867 y falleció en Passy, Francia, en 1934. Fue una mujer científica que realizó numerosos avances en física, matemática y química. Fue pionera en el campo de la radiactividad y tuvo el honor de ser la primera persona en recibir dos Premios Nobel en distintas especialidades, Física y Química, así como la primera mujer en ser profesora en la Universidad de París. En una de sus líneas de investigación más famosas, Marie Curie y su esposo Pierre se dedicaron a estudiar la pechblenda, un mineral proveniente de las minas de plata y cobalto de Saint Joachimstal, en Bohemia. Este mineral tenía la curiosa propiedad de ser más radiactivo que el uranio que se extraía de él. La pechblenda, constituida mayormente por óxido de uranio(IV), puede ser de color verde o pardo con porciones amorfas de color amarillo.

a) Indica en cada caso la opción correcta.

La pechblenda es:

- Un elemento más radiactivo que el uranio
- Un compuesto mineral
- Una mezcla homogénea
- Una mezcla heterogénea

El uranio es:

- Un elemento metálico
- Un elemento no metálico
- Un elemento del bloque *d*
- Un elemento representativo

b) El uranio tiene en su estado fundamental la siguiente configuración electrónica: $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$.
Escribe los cuatro números cuánticos de los electrones de valencia de dicho átomo.

n	l	m_l	m_s

Tras varios años de trabajo constante, Marie Curie logró aislar junto con su esposo Pierre un nuevo elemento químico denominado radio. Obtuvieron 1,345 g de cloruro de radio-226 ($^{226}\text{RaCl}_2$), tras manipular casi ocho toneladas de pechblenda durante años. La actividad A de una muestra radiactiva puede calcularse como:

$$A = \lambda N; \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

donde A es la actividad de la muestra en desintegraciones por unidad de tiempo, N es el número de átomos radiactivos presentes y $t_{1/2}$ es el tiempo en el que la muestra disminuye su actividad a la mitad.

c) Calcula el $t_{1/2}$ del ^{226}Ra en años, sabiendo que la actividad A de la muestra de $^{226}\text{RaCl}_2$ obtenida por Marie Curie era $1,17 \times 10^{18}$ desintegraciones por año.

Datos: Masa atómica Ra = 226 g/mol

Masa atómica Cl = 35,5 g/mol

d) El curio (Ci) es una unidad de radiactividad, nombrada así en homenaje a Pierre y Marie Curie. Es igual a una actividad de $3,7 \times 10^{10}$ desintegraciones por segundo. Calcula la actividad en Ci de la muestra de $^{226}\text{RaCl}_2$ obtenida por Marie Curie. Considera que un año tiene 365 días de 24 horas.

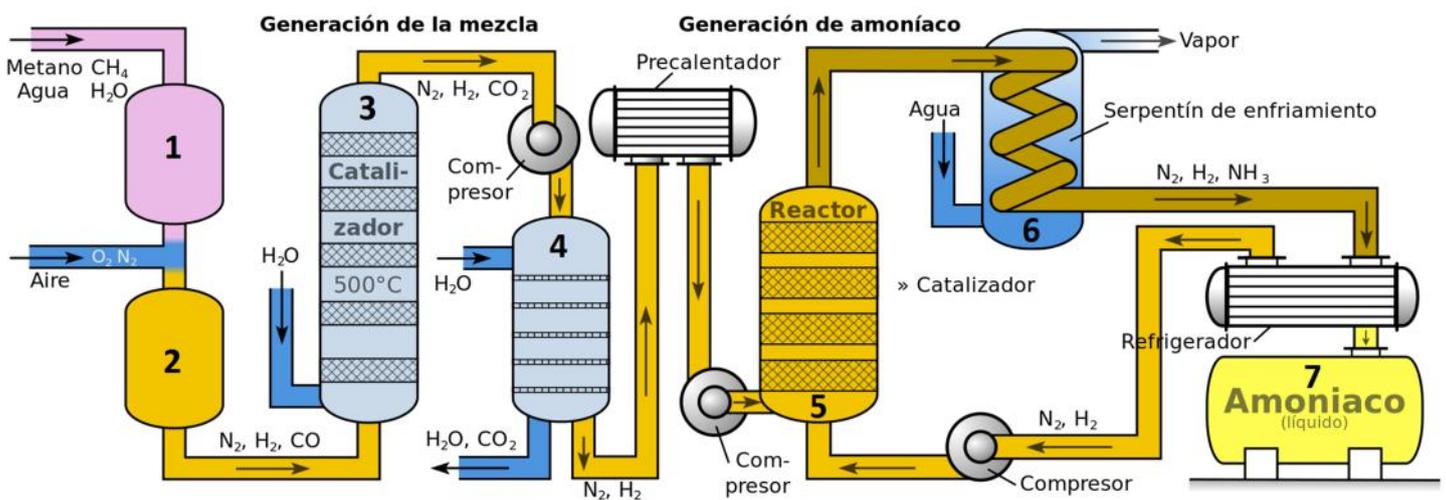
PROBLEMA 2: FRITZ HABER

(20 PUNTOS)

Fritz Haber (1868 – 1934) fue un químico alemán nacido en el seno de una familia judía de origen europeo. Luego de trabajar en el negocio químico de su padre decidió seguir una carrera académica. Durante su estancia en la Universidad de Karlsruhe, desde 1894 hasta 1911, Fritz Haber desarrolló junto a Carl Bosch el Proceso Haber–Bosch, en el que se logró la síntesis catalítica de amoníaco a partir del dinitrógeno atmosférico, en condiciones de alta temperatura y presión.

El proceso Haber–Bosch fue un hito en la industria química, ya que independizó la síntesis del amoníaco y de productos nitrogenados, tales como fertilizantes, explosivos y materias primas químicas, de los depósitos naturales, especialmente el nitrato de sodio, del cual Chile era uno de los principales productores. Por todo esto Fritz Haber recibió el Premio Nobel de Química en 1918.

El siguiente diagrama muestra los diferentes compartimentos (numerados del 1 al 7) para la producción industrial de amoníaco mediante el proceso Haber–Bosch, partiendo de aire, metano y vapor de agua.



a) Se colocan 30 kg de $\text{CH}_4(\text{g})$ en el compartimento 1, cerrado y rígido, cuyo volumen es 13619 L. Luego se adiciona $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y se calienta el sistema a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. El manómetro marca una presión total de 34,5 atm. Calcula las presiones parciales en atm y la fracción molar de ambos compuestos.

A la mezcla gaseosa anterior se le agrega un catalizador de níquel, el cual acelera la siguiente reacción entre el metano y el vapor de agua:



Este proceso provee de uno de los reactivos del proceso Haber–Bosch, el H_2 , el cual se obtiene con 65 % de rendimiento.

b) Sabiendo que el metano proveniente del gas natural es usualmente 90 % puro, y que el agua está en exceso, estima la masa en g de H_2 que se obtiene.

La mezcla gaseosa se combina con aire en el compartimento 2 y agua en el compartimento 3, en donde se transforma el CH_4 y CO restantes en CO_2 . Antes de proceder a la formación del amoníaco, es necesario extraer el anhídrido carbónico generado, haciéndolo reaccionar en el compartimento 4 con 2000 L diarios de una solución de hidróxido de sodio cuyo pH es 12,5. Esta solución se prepara disolviendo la cantidad necesaria de la sal NaOH en agua.

c) Calcula qué masa en kg de hidróxido de sodio sólido se deberá comprar por semana para mantener en funcionamiento el proceso.

Luego del compartimento 4 se tiene una mezcla gaseosa que posee sólo H_2 y N_2 gaseosos. Esta mezcla se precalienta y se inyecta en el compartimento 5, en donde ocurre el siguiente proceso:



Durante mucho tiempo, Fritz Haber trabajó para optimizar el rendimiento de amoníaco. Luego de finalizados sus ensayos, el proceso fue adquirido por la empresa alemana BASF, en donde Carl Bosch dirigió los experimentos necesarios para el escalado industrial del mismo. Por este trabajo recibió el Premio Nobel de Química en 1931.

d) En un experimento se colocó en un recipiente cerrado y rígido, a 741°C , 200 atm de H_2 y 50 atm de N_2 . Cuando se estableció el equilibrio (2), la presión total era de 235 atm. Calcula la constante de equilibrio K_p a esta temperatura.

e) En otro experimento se disminuyó la temperatura a 300°C , y se determinó que $K_p = 4,34 \times 10^{-3}$. Determina el valor de K_c a la misma temperatura.

f) Uno de los obstáculos que Haber y Bosch tuvieron que enfrentar es que la reacción (2) es muy lenta. Esto es debido a que la energía requerida para romper el enlace entre los átomos de N en el N_2 es muy grande. Determina la energía de enlace en el N_2 , en kJ/mol, sabiendo que las energías de los enlaces simples N-H y H-H son 389,1 kJ/mol y 436,0 kJ/mol respectivamente.

PROBLEMA 3: SVANTE ARRHENIUS**(20 PUNTOS)**

Svante August Arrhenius recibió el premio Nobel en 1903 "en reconocimiento a los extraordinarios servicios que ha prestado al avance de la química por su teoría de la disociación electrolítica". Su tesis doctoral, que presentó en 1883, trataba sobre experimentos relacionados con la conductividad eléctrica de soluciones diluidas. Además contenía una versión preliminar de su teoría, que establecía que las moléculas de ácidos, bases y sales se disocian en iones al disolverse en agua, a diferencia de lo que había sido planteado por Michael Faraday y otros científicos, que creían que los iones solamente eran producidos cuando las soluciones eran sometidas a una corriente eléctrica.

Mediante sus experimentos de electroquímica, Faraday obtenía información de la estequiometría de distintos compuestos. Encontró, por ejemplo, que la misma cantidad de electricidad que descomponía 337 mg de cloruro de estaño(II) en estaño sólido y cloro gaseoso (Cl_2), podía descomponer 32 mg de agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos.

a) Para la descomposición electrolítica del agua en medio ácido, escribe las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción global del proceso.

Oxidación:

Reducción:

Reacción global:

b) Para la descomposición electrolítica del cloruro de estaño(II), escribe las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción global del proceso.

Oxidación:

Reducción:

Reacción global:

c) Calcula la carga eléctrica en coulomb que se empleó en el experimento de Faraday.

d) Además del estaño(II), el estaño es estable en otros estados de oxidación, como elemento (Sn) y formando parte de otros compuestos, como por ejemplo el cloruro de estaño(IV). Completa las siguientes tablas. (4 puntos, 0.5 puntos c/fila correcta)

Escribe la configuración electrónica del estado fundamental del estaño en sus diferentes formas y la del anión cloruro.

Completa la siguiente tabla para otros compuestos estables del estaño.

Especie	Configuración electrónica
Sn	
Sn ²⁺	
Sn ⁴⁺	
Cl ⁻	

Fórmula	Nombre
	Perclorato de estaño(II)
Sn(NO ₃) ₄	
Sn(BrO) ₂	
	Fosfato de estaño(II)

e) Completa la siguiente tabla indicando los iones en los que se disocian cada uno de los siguientes electrolitos. La primera fila ya está resuelta como ejemplo.

Compuesto	Catión	Anión
NaCl	Na ⁺	Cl ⁻
NiSO ₄		
KOH		
NH ₄ Cl		
H ₂ CO ₃		

Arrhenius también estudió el *grado de disociación* de una especie en disolución acuosa, α , que se define como el cociente entre la concentración molar de sustancia que se ha disociado ($[d]$) y la concentración molar total de soluto en la disolución ($[t]$):

$$\alpha = \frac{[d]}{[t]}$$

Para disoluciones de ácido acético y ácido clorhídrico de concentración 0,1 mol/L, los valores de α determinados por Arrhenius son 0,013 y 0,914 respectivamente.

f) Calcula la constante de disociación del ácido acético (K_a) a partir del valor de α .

g) ¿Cómo esperas que sea la constante de disociación del ácido clorhídrico?

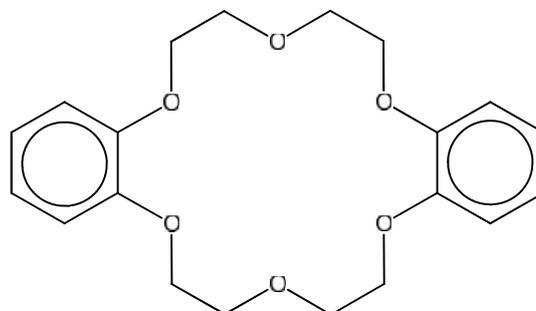
- menor que la del ácido acético
- igual que la del ácido acético
- mayor que la del ácido acético

h) Calcula el pH de una disolución 1 mol/L de ácido acético, suponiendo que $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

PROBLEMA 4: CHARLES PEDERSEN, DONALD CRAM Y JEAN-MARIE LEHN (20 PUNTOS)

El premio Nobel de Química de 1987 fue otorgado en forma compartida a Charles Pedersen (Du Pont, USA), Donald Cram (UCLA, USA) y Jean-Marie Lehn (Universidad Louis Pasteur, Francia), por “el desarrollo y uso de moléculas con interacciones de alta selectividad mediante interacciones dependientes de la estructura”. En pocas palabras, diseñaron moléculas orgánicas específicas que podían unirse selectivamente a ciertos iones metálicos y no a otros. El conjunto de sus trabajos dio lugar a una nueva rama de la química denominada Química Supramolecular.

Una de las moléculas preparadas es la que se muestra en la figura. Forma parte de una familia de compuestos que se denominan *corandos*.



a) Para este corando, indica cuál es la opción correcta en cada caso:

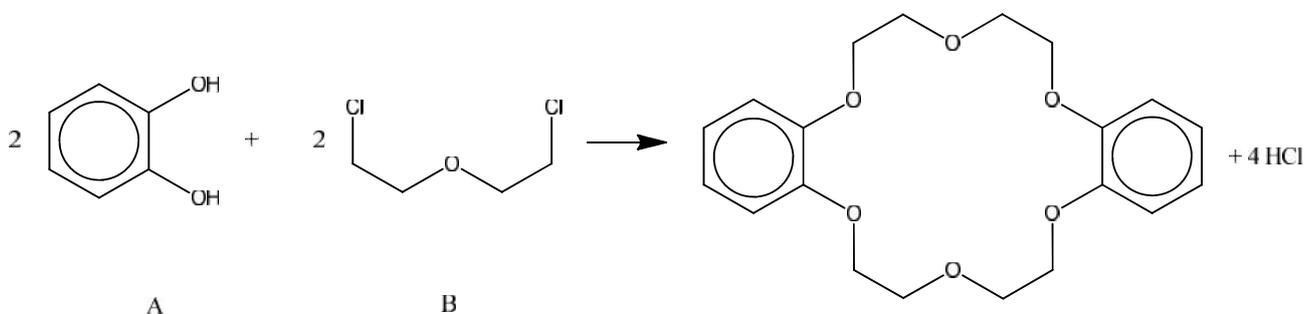
Los grupos funcionales que se observan son:

- Grupos alcohol
- Grupos cetona
- Grupos éter
- Grupos ácido carboxílico
- Grupos aldehído

¿Cuántos pares de electrones sin compartir presenta cada átomo de oxígeno?

- Ninguno
- 2
- 4
- 6
- 8

Este corando se obtiene mediante una reacción de condensación en butanol como:



b) En un procedimiento rutinario, se parte de 80 mL de una solución 0,75 M de A en butanol y se hacen reaccionar con 14,3 g de B. La reacción procede con un 40 % de rendimiento. Determina la masa del corando que se obtiene, sabiendo que su masa molar es 360,40 g/mol.

Luego de realizada la reacción anterior y separado el producto (corando sólido) los residuos son neutralizados antes de su eliminación, ya que durante la reacción se producen 1,752 g de ácido.

c) Determina la mínima masa de Na_2CO_3 (masa molar 106 g/mol) que es necesaria para neutralizar todo el ácido producido, teniendo en cuenta que se requiere de un exceso del 100 %.

d) El corando se une fuertemente a iones como Na^+ , K^+ y Cs^+ . Indica la opción correcta en cada caso:

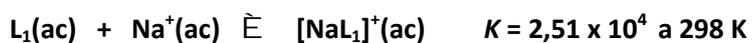
Estos tres iones se derivan de elementos que pertenecen al grupo de:

- los halógenos
- los metales alcalinos
- los metales alcalinotérreos
- los gases nobles
- los metales de transición

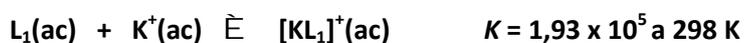
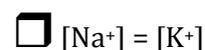
La primera energía de ionización de los elementos Na, K y Cs crece en el orden:

- $\text{Cs} < \text{K} < \text{Na}$
- $\text{K} < \text{Cs} < \text{Na}$
- $\text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$
- $\text{Cs} < \text{Na} < \text{K}$
- $\text{Na} < \text{Cs} < \text{K}$

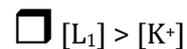
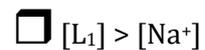
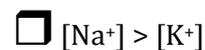
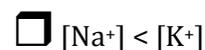
La unión del corando (que ahora anotaremos L_1) a los iones Na^+ y K^+ puede representarse por las ecuaciones:



(reacción 1)



(reacción 2)



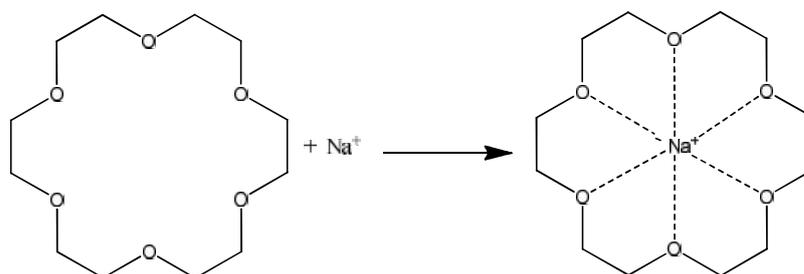
e) En un experimento se colocan cantidades suficientes de L_1 , Na^+ y K^+ , de tal forma que las concentraciones iniciales de ellos son iguales. Considerando que se darán ambas reacciones, 1 y 2, ¿qué relación de concentraciones en el equilibrio esperas?

El corando L_1 es un compuesto de color blanco poco soluble en agua. Cuando se suspende en agua y se agrega una solución acuosa de NaCl o KCl, se observa su disolución.

f) Indica cuál de las siguientes opciones explica este fenómeno.

- Los iones Na^+ y K^+ disminuyen la polaridad del agua
- Los productos de las reacciones 1 y 2 son compuestos cargados
- Las reacciones 1 y 2 son endotérmicas
- Los iones Na^+ y K^+ neutralizan la carga de L_1
- L_1 se hidroliza en presencia de los iones Na^+ y K^+

La figura muestra otro corando (que denominaremos L_2) y el compuesto que forma al reaccionar con Na^+ . En la molécula se establecen interacciones ion-dipolo entre el Na^+ y los átomos de O que determinan el extremo negativo del dipolo. La energía en kJ de la interacción individual Na^+-O puede estimarse mediante la ecuación:



$$E = \frac{-q}{r^2(4\pi\epsilon_0)}$$

donde q representa la carga del catión (en C), \sim la magnitud del momento dipolar (medida en C m), r es la distancia ion-centro del dipolo (en m) y ϵ_0 la permitividad del vacío (una constante que vale $8,854 \times 10^{-9} \text{ C}^2 \text{ kJ}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

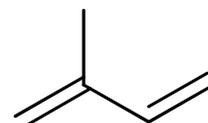
g) Sabiendo que en esta molécula la distancia Na^+ -centro del dipolo vale $4,35 \text{ \AA}$ y $\sim = 3,84 \times 10^{-30} \text{ C m}$, estima la magnitud de la interacción ion-dipolo en kJ por mol de compuesto formado.

PROBLEMA 5: OTTO WALLACH Y HERMANN EMIL FISCHER**(20 PUNTOS)**

Otto Wallach (1847–1931) estudió química en las universidades de Berlín y Gotinga, en Alemania. Ganó el Premio Nobel de Química en el año 1903 por su gran aporte en las áreas de Química Orgánica y Productos Naturales. Wallach fue uno de los primeros científicos dedicados a la investigación química de los terpenoides, los que han sido y son de gran relevancia en el desarrollo de la química orgánica e industrial, y especialmente de los perfumes y de los aceites esenciales.

Los terpenoides son a menudo llamados isoprenoides, dado que el isopreno es su precursor biológico. Presentan una gran variedad estructural, y se clasifican por el número de unidades isopreno que contienen en mono, sesqui, di, tri, tetraterpenos, etc. Los productos que provienen del metabolismo del isopreno abarcan a los terpenos, los carotenos, las vitaminas, los esteroides, entre otros.

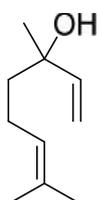
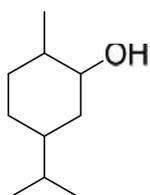
a) A continuación se muestra la estructura del isopreno. Nombra dicho compuesto de acuerdo a las reglas IUPAC.



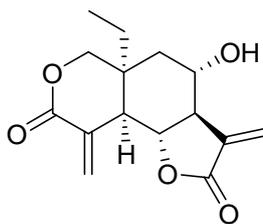
b) Dibuja la estructura de los isómeros de posición del isopreno.



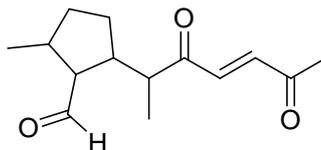
c) Dados los compuestos terpenoides que se muestran a continuación, escribe su nombre IUPAC. (2.5 p c/u)



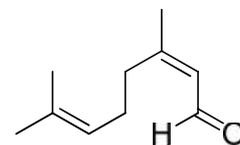
d) Dados los siguientes sesquiterpenos, indica sobre sus estructuras cuáles de los grupos funcionales de la lista adjunta se encuentran presentes.



- i- Alcohol
- ii- Alqueno
- iii- Aldehído
- iv- Cetona
- v- Éster
- vi- Amina
- vii- Aromático



e) Dibuja los isómeros de función del citral.



Citral

Constante de los gases ideales: $R = 0,082 \text{ L atm}/(\text{mol K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol K}) = 2 \times 10^{-3} \text{ kcal}/(\text{mol K})$

Constante de Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Velocidad de la luz: $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

Constante de Avogadro: $N = 6,023 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}$

Carga del electrón: $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Faraday $F = 96500 \text{ C/mol}$

$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}$

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$

$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -