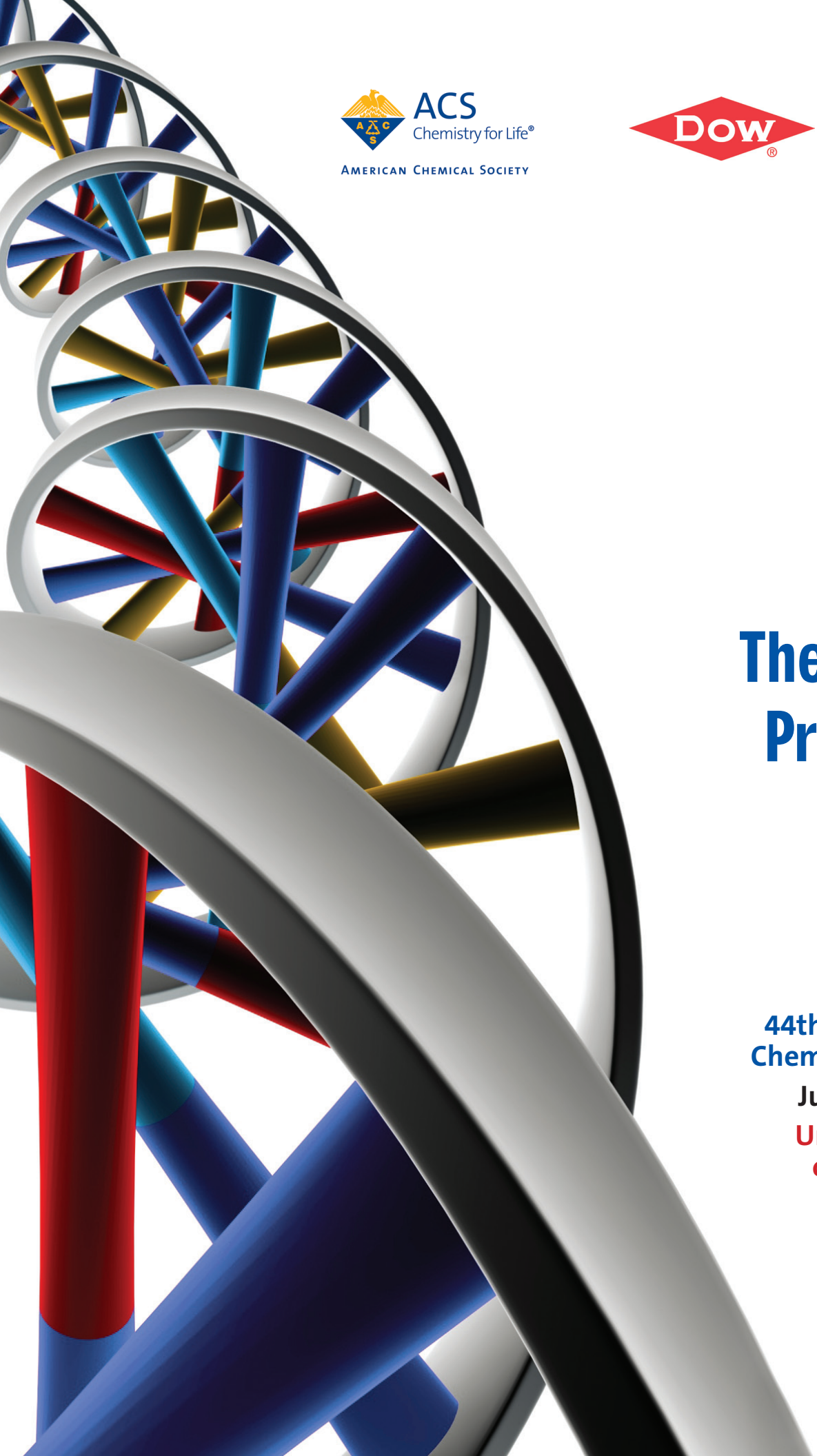


ACS Chemistry for Life®
American Chemical Society

DOW®

University of Maryland 1856

Washington, D.C. • USA
IChO 44
2012 International Chemistry Olympiad

Theoretical Problems

44th International Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States of America

Nombre: Código:

Instrucciones

- Escribe tu nombre y código en cada página.
- Este examen tiene **8** problemas y una Tabla periódica en 49 páginas.
- Tienes 5 horas para resolver los problemas del examen. **Empieza** solo cuando te den la orden de **START.**
- Usa solo el bolígrafo y la calculadora que te han dado.
- Escribe los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta. Utiliza la parte de detrás de las hojas como papel de borrador.
- Escribe los cálculos relevantes en los recuadros cuando sea necesario. Recibirás la máxima calificación solo si se está escrito el procedimiento para obtener el resultado final.
- Cuando hayas terminado el examen, introduce todas las hojas del examen en el sobre. No selles el sobre.
- Debes **parar de trabajar** cuando te den la orden de **STOP**.
- No abandones tu sitio hasta que te autoricen los supervisores.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir la versión oficial en inglés.

Nombre: Código:

Constantes Físicas, Formulas y Ecuaciones

Constante de Avogadro's, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Constante de Boltzmann, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}

Constante de Universal de los gases, $R = 8.3145$ J·K^{-1}·mol^{-1} = 0.08205 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}

Velocidad de la luz, $c = 2.9979 \times 10^{8}$ m·s^{-1}

Constante de Planck's, $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J·s

Masa del electrón, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}$ kg

Presión Standard, $P = 1$ bar = 10^5 Pa

Presión atmosférica, $P_{atm} = 1.01325 \times 10^5$ Pa = 760 mmHg = 760 Torr

Cero de la escala Celsius, 273.15 K

1 nanómetro (*nm*) = 10^{-9} m

1 picómetro (*pm*) = 10^{-12} m

Ecuación de una circunferencia, $x^2 + y^2 = r^2$

Área de un círculo, πr^2

Perímetro de un círculo, $2\pi r$

Volumen de una esfera, $4\pi r^3/3$

Área de una esfera, $4\pi r^2$

Ley de difracción de Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Nombre: Código:

Name: Code:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.00794 **H** 0.28																	2 4.00260 **He** 1.40
2	3 6.941 **Li**	4 9.01218 **Be**											5 10.811 **B** 0.89	6 12.011 **C** 0.77	7 14.0067 **N** 0.70	8 15.9994 **O** 0.66	9 18.9984 **F** 0.64	10 20.1797 **Ne** 1.50
3	11 22.9898 **Na**	12 24.3050 **Mg**											13 26.9815 **Al**	14 28.0855 **Si** 1.17	15 30.9738 **P** 1.10	16 32.066 **S** 1.04	17 35.4527 **Cl** 0.99	18 39.948 **Ar** 1.80
4	19 39.0983 **K**	20 40.078 **Ca**	21 44.9559 **Sc**	22 47.867 **Ti** 1.46	23 50.9415 **V** 1.33	24 51.9961 **Cr** 1.25	25 54.9381 **Mn** 1.37	26 55.845 **Fe** 1.24	27 58.9332 **Co** 1.25	28 58.6934 **Ni** 1.24	29 63.546 **Cu** 1.28	30 65.39 **Zn** 1.33	31 69.723 **Ga** 1.35	32 72.61 **Ge** 1.22	33 74.9216 **As** 1.20	34 78.96 **Se** 1.18	35 79.904 **Br** 1.14	36 83.80 **Kr** 1.90
5	37 85.4678 **Rb**	38 87.62 **Sr**	39 88.9059 **Y**	40 91.224 **Zr** 1.60	41 92.9064 **Nb** 1.43	42 95.94 **Mo** 1.37	43 (97.905) **Tc** 1.36	44 101.07 **Ru** 1.34	45 102.906 **Rh** 1.34	46 106.42 **Pd** 1.37	47 107.868 **Ag** 1.44	48 112.41 **Cd** 1.49	49 114.818 **In** 1.67	50 118.710 **Sn** 1.40	51 121.760 **Sb** 1.45	52 127.60 **Te** 1.37	53 126.904 **I** 1.33	54 131.29 **Xe** 2.10
6	55 132.905 **Cs**	56 137.327 **Ba**	57-71 **La-Lu**	72 178.49 **Hf** 1.59	73 180.948 **Ta** 1.43	74 183.84 **W** 1.37	75 186.207 **Re** 1.37	76 190.23 **Os** 1.35	77 192.217 **Ir** 1.36	78 195.08 **Pt** 1.38	79 196.967 **Au** 1.44	80 200.59 **Hg** 1.50	81 204.383 **Tl** 1.70	82 207.2 **Pb** 1.76	83 208.980 **Bi** 1.55	84 (208.98) **Po** 1.67	85 (209.99) **At**	86 (222.02) **Rn** 2.20
7	87 (223.02) **Fr**	88 (226.03) **Ra** 2.25	89-103 **Ac-Lr**	104 (261.11) **Rf**	105 (262.11) **Db**	106 (263.12) **Sg**	107 (262.12) **Bh**	108 (265) **Hs**	109 (266) **Mt**	110 (271) **Ds**	111 (272) **Rg**	112 (285) **Cn**	113 (284) **Uut**	114 (289) **Fl**	115 (288) **Uup**	116 (292) **Lv**	117 (294) **Uus**	118 (294) **UUo**

Atomic number → 1 (1.00794, H, 0.28) ← Atomic weight; ← **Atomic symbol**; ← Covalent radius, Å

57 138.906 **La** 1.87	58 140.115 **Ce** 1.83	59 140.908 **Pr** 1.82	60 144.24 **Nd** 1.81	61 (144.91) **Pm** 1.83	62 150.36 **Sm** 1.80	63 151.965 **Eu** 2.04	64 157.25 **Gd** 1.79	65 158.925 **Tb** 1.76	66 162.50 **Dy** 1.75	67 164.930 **Ho** 1.74	68 167.26 **Er** 1.73	69 168.934 **Tm** 1.72	70 173.04 **Yb** 1.94	71 174.04 **Lu** 1.72
89 (227.03) **Ac** 1.88	90 232.038 **Th** 1.80	91 231.036 **Pa** 1.56	92 238.029 **U** 1.38	93 (237.05) **Np** 1.55	94 (244.06) **Pu** 1.59	95 (243.06) **Am** 1.73	96 (247.07) **Cm** 1.74	97 (247.07) **Bk** 1.72	98 (251.08) **Cf** 1.99	99 (252.08) **Es** 2.03	100 (257.10) **Fm**	101 (258.10) **Md**	102 (259.1) **No**	103 (260.1) **Lr**

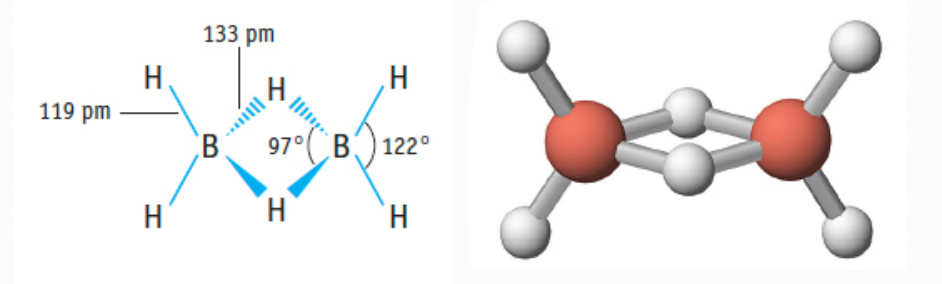
Nombre: Código:

PROBLEMA 1 **7.5% del total**

a–i	a–ii	a-iii	b	c	Problema 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. Hidruros de Boro y Otros Compuestos de Boro

La química del boro fue desarrollado inicialmente por Alfred Stock (1876-1946). Han sido caracterizadas más de 20 moléculas neutras de hidruros de boro de formula general B_xH_y. El hidruro de boro más simple es el diborano, B_2H_6.



i. Usando los datos que se muestran a continuación, deduce la **fórmula molecular** para otros dos miembros de esta serie de hidruros de boro, **A** y **B**.

Substancia	Estado (25 °C, 1 bar)	Porcentaje en Masa de Boro	Masa Molar (g/mol)
A	Líquido	83.1	65.1
B	Sólido	88.5	122.2

A = _____ B_5H_{11}_____ B = _____ $B_{10}H_{14}$_____

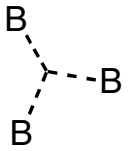
2 points each = 4 points

Nombre: Código:

ii. William Lipscomb recibió el Premio Nobel de Química en 1976 por sus estudios sobre las estructuras de hidruros de boro elucidando los problemas del enlace químico. Lipscomb descubrió que *en todos los hidruros de boro, cada átomo de B tiene un enlace normal de 2 electrones con al menos un átomo de hidrógeno* (B–H). Sin embargo, se pueden formar enlaces de diferentes tipos, y él desarrolló un esquema para describir la estructura de un borano dando un número *styx* donde:

s = número de puentes B–H–B en la molécula

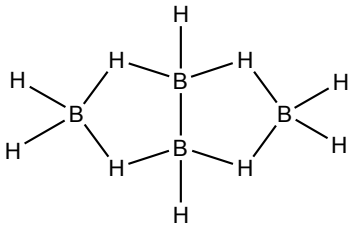
t = número de enlaces BBB de tres centros en la molécula



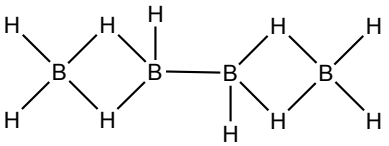
y = número de enlaces B–B de dos centros en la molécula

x = número de grupos BH_2 en la molécula

El número *styx* en el B_2H_6 es 2002. Propón una estructura para el tetraborano, B_4H_{10}, con un número *styx* de 4012.



actual structure



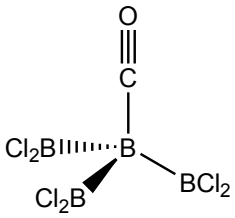
unknown but acceptable structure

2 points for either of these structures

Nombre: Código:

iii. Un compuesto de boro está formado por boro, carbono, cloro y oxígeno (B_4CCl_6O). Medidas espectrales indican que la molécula tiene dos tipos de átomos de B, con geometrías tetraédrica y trigonal plana, en una relación 1:3 respectivamente. Estos espectros son también consistentes con un triple enlace CO. Dado que la formula molécular del compuesto es B_4CCl_6O, sugiere una estructura para dicha molécula.

Structure:



2 points. Not required to show the stereochemistry

Nombre: Código:

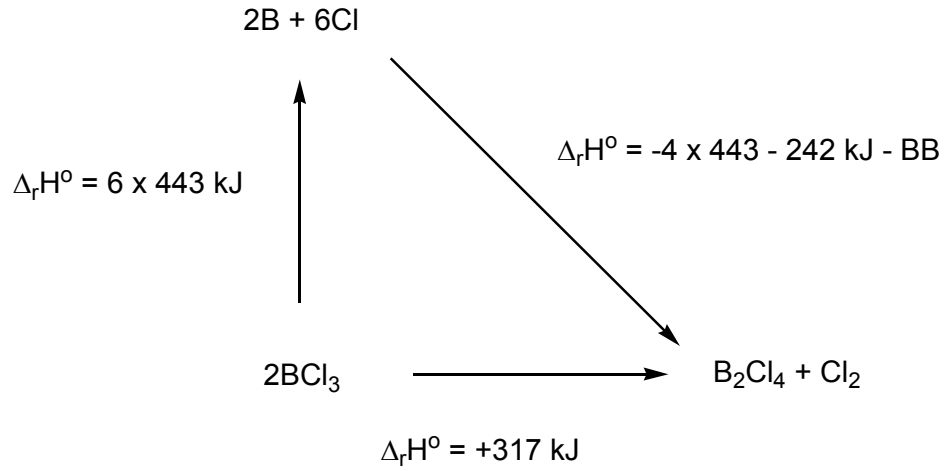
b. Termoquímica de los Compuestos de Boro

Estima la entalpía de disociación del enlace simple B–B en el $B_2Cl_4(g)$ usando la siguiente información:

Enlace	**Entalpia de Disociación del Enlace (kJ/mol)**
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Compuesto	**$\Delta_f H°$ (kJ/mol)**
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489

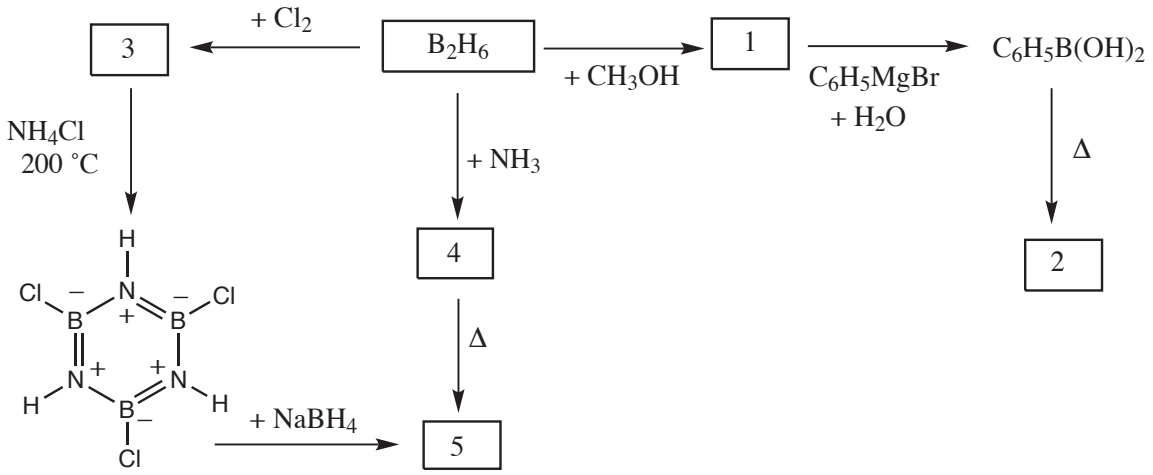
A Born-Haber cycle gives a B-B bond dissociation enthalpy of 327 kJ/mol



2 points

c. Química del Diborano

Da una estructura para cada compuesto numerado en el esquema de abajo. Cada compuesto numerado es un compuesto que contiene boro.



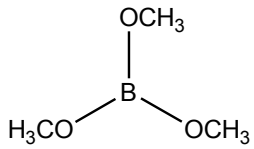
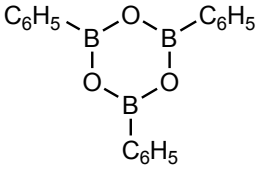
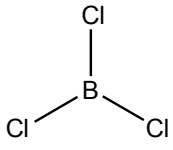
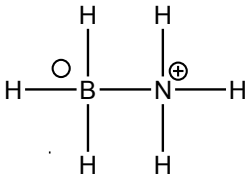
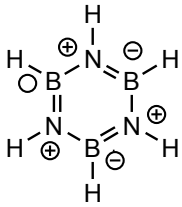
NOTAS:

a. El punto de ebullición del compuesto **5** es 55 ˚C.

b. En todas las reacciones se usa un exceso de reactivos.

c. La disminución del punto de congelación de 0.312 g del compuesto **2** en 25.0 g de benceno es 0.205 ˚C. La constante de disminución del punto de congelación del benceno (constante crioscópica) es 5.12 ˚C/molal.

Nombre: Código:

Number	Molecular Structure of Compound
1	$B(OCH_3)_3$ 
2	 A dimer or tetramer $[C_6H_5BO]_x$ are also acceptable (x = 2, 4).
3	BCl_3 
4	BNH_6  Formal charges not necessary
5	$B_3N_3H_6$  Formal charges not necessary

10 points, 2 points each but only 1 point for formula only

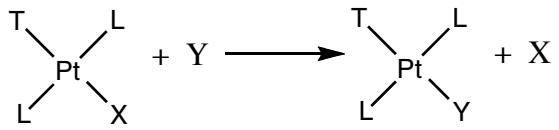
Nombre: Código:

PROBLEMA 2 **7.8% del Total**

a–i	a–ii	b-i	b-ii	c	Problema 2	7.8%
4	**4**	**6**	**1**	**5**	**20**	

Compuestos de Platino (II), Isómeros y Efecto *Trans*

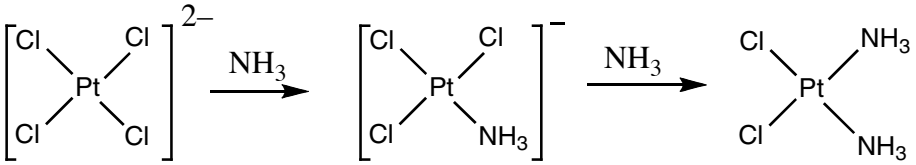
El Platino y otros metales del Grupo 10 forman complejos plano cuadrados cuyos mecanismos de reacción han sido muy estudiados. Por ejemplo, se conoce que en las reacciones de sustitución de estos complejos se mantiene la estereoquímica.



También se sabe que la velocidad de sustitución del ligando X por Y depende de la naturaleza del ligando *trans* con respecto a X, esto es, del ligando T. A esto se le llama el ***efecto trans.*** Cuando T es una de las moléculas o iones de la lista siguiente, la velocidad de sustitución en la posición trans disminuye de izquierda a derecha:

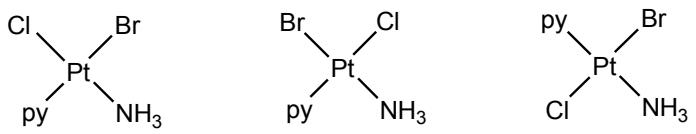
$$CN^- > H^- > NO_2^-, I^- > Br^-, Cl^- > \text{piridina}, NH_3, OH^-, H_2O$$

Las preparaciones de *cis*- y *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ depende del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, llamado cisplatino en quimioterapia, implica la reacción de K_2PtCl_4 con amoniaco.



Nombre: Código:

i. Dibuja todos los estereoisómeros posibles de los compuestos plano cuadrados de platino (II) con fórmula Pt (py) (NH_3)BrCl (donde py = piridina, C_5H_5N).

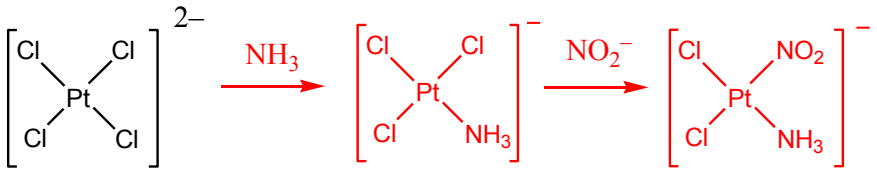


4 points. Penalty of -1 for excessive number of structures

3D perspective structures not required. Need clear indication of relative location of ligands.

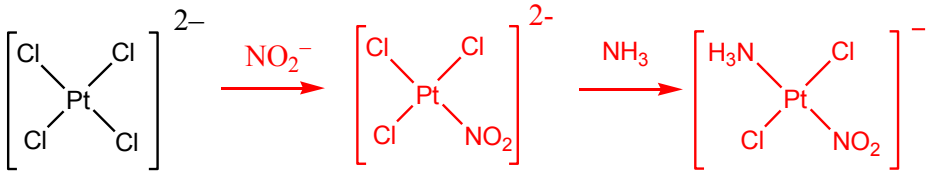
ii. Escribe las reacciones incluyendo el(los) intermedio(s) de reacción, si los hay, para preparar en disolución acuosa cada uno de los estereoisómeros del $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ usando como reactivos $PtCl_4^{2-}$, NH_3, y NO_2^-. Las reacciones están controladas cinéticamente por el efecto *trans*.

cis-isomer:



2 points

trans-isomer:



2 points

b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Sustitución de los Complejos Plano Cuadrados.

La sustitución del ligando X por Y en complejos plano cuadrados

$$ML_3X + Y \rightarrow ML_3Y + X$$

se puede producir mediante una o ambas de estas formas:

• *Sustitución Directa:* El ligando entrante Y se une al metal central, formando un complejo de número de coordinación cinco, que rápidamente elimina al ligando, X, para dar el producto, ML_3Y.

$$ML_3X \xrightarrow[**]{+\,Y} [ML_3XY] \xrightarrow{-\,X} ML_3Y$$

** = etapa determinante de la velocidad, constante de velocidad = k_Y

• *Sustitución asistida por el disolvente:* Una molécula de disolvente S se une al metal central para dar ML_3XS, que elimina X para dar ML_3S, y rápidamente Y desplaza a S para dar ML_3Y.

$$ML_3X \xrightarrow[**]{+\,S} [ML_3XS] \xrightarrow{-\,X} [ML_3S] \xrightarrow[-\,S]{+\,Y} ML_3Y$$

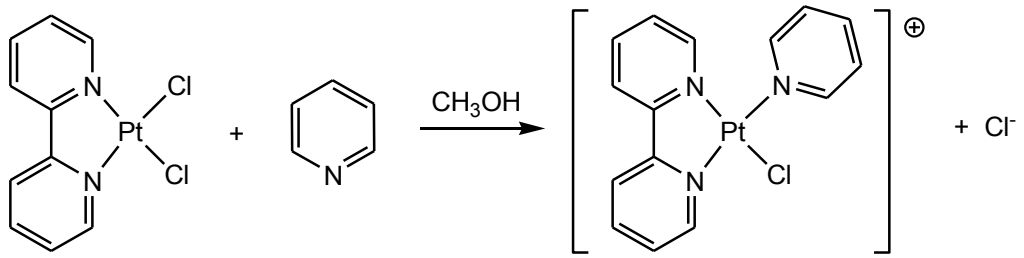
** = etapa determinante de la velocidad, constante de velocidad = k_S

La ley de velocidad total para estas substituciones es

$$\text{Velocidad} = k_S\,[ML_3X] + k_Y\,[Y][ML_3X]$$

Cuando [Y] >> $[ML_3X]$, entonces Velocidad = $k_{obs}\,[ML_3X]$.

Los valores de k_S y k_Y dependen de los reactivos y del disolvente usado. Un ejemplo es el desplazamiento del ligando Cl^-, por piridina (C_5H_5N), en un complejo plano cuadrado de platino (II), ML_2X_2, (El esquema mostrado anteriormente para ML_3X también sirve para ML_2X_2)



Los datos para la reacción a 25 ˚C en metanol cuando [piridina] >> a la concentración del complejo de platino se muestran en la tabla siguiente:

Nombre: Código:

Concentración de piridina (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. Calcula los valores de k_S y k_Y. Escribe las unidades apropiadas para cada constante. Puedes usar esta cuadrícula si quieres.

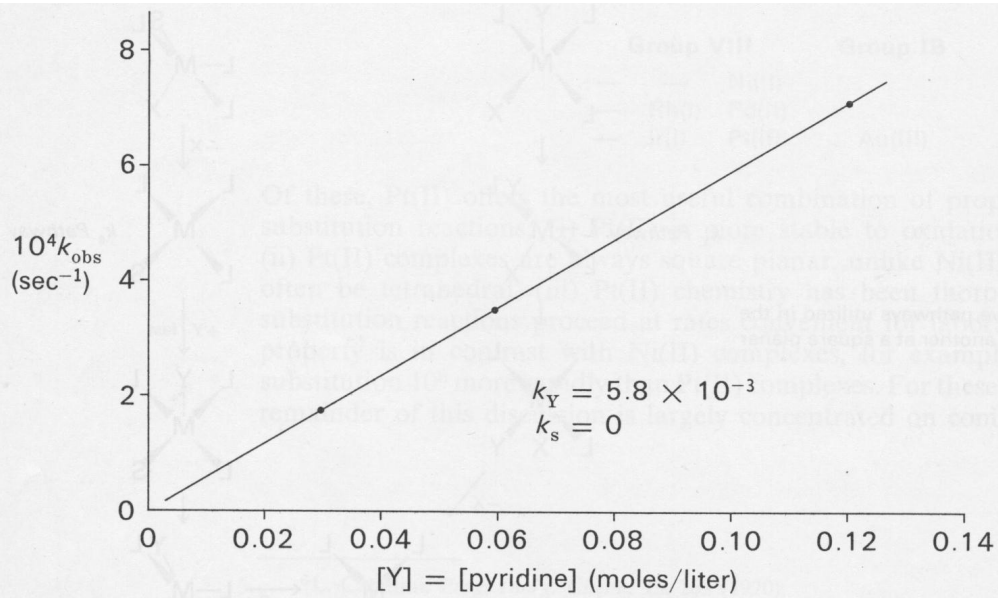


Figure 13–2. Verification of the rate law $k_{obs} = k_s + k_Y$[pyridine] for the reaction of $Pt(bipy)Cl_2$ with pyridine to give $Pt(bipy)(py)Cl^+$. Data taken from L. Cattalini, A. Orio, and A. Doni, *Inorg. Chem.*, **5**, 1517 (1966).

$k_Y = 5.8 \times 10^{-3}\ s^{-1}M^{-1}$
$k_S = 0\ s^{-1}$ (allow small range of values, + or – 0.2×10^{-3})

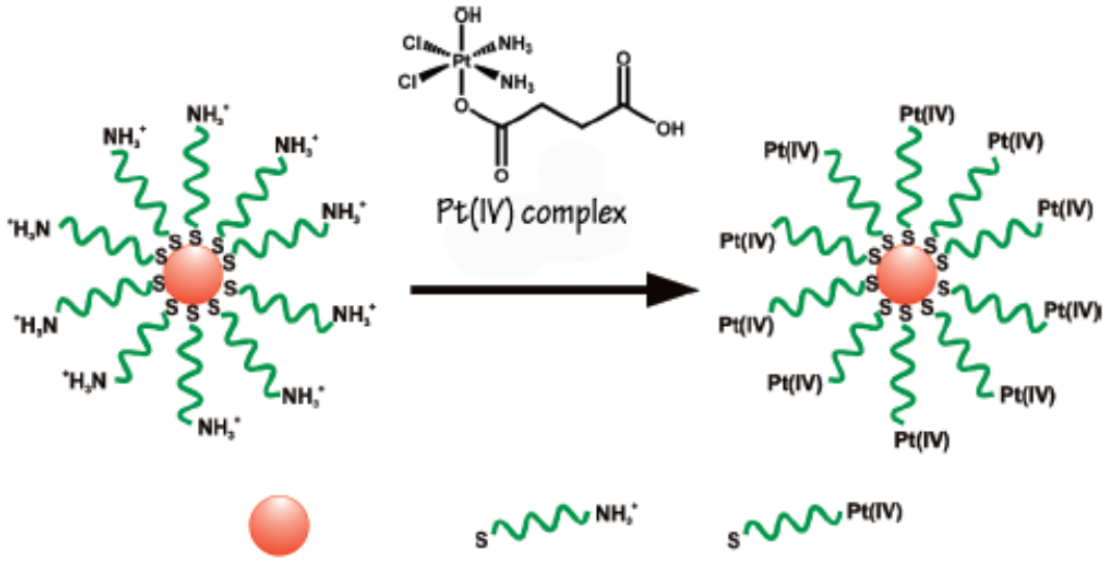
6 points
- 1 point for each unit
- 1 point for each number
- 2 points for method

ii. Cuando [piridina] = 0.10 mol/L, cuál de estas frases es verdadera? (Márcala con una X en el cuadro correspondiente:)

	La mayor parte del producto que contiene piridina se forma por el camino de sustitución asistida por el disolvente (k_S)
X	La mayor parte del producto que contiene piridina se forma por el camino de sustitución directa (k_Y)
	Las cantidades de producto obtenido son similares por ambos caminos.
	No se pueden obtener conclusiones en relación a las cantidades relativas de producto obtenido por ambos caminos.

c. Un agente de quimioterapia

Para mejorar el efecto del cisplatino en células cancerígenas, el grupo del profesor Lippard en el MIT unió un complejo de platino (IV) a oligonucleótidos unidos a nanopartículas de oro.



Las nanopartículas de oro tienen un diámetro de 13 nm. A cada nanopartícula están unidos 90 grupos oligonucleótidos, de los que un 98% están unidos al complejo de Pt(IV). Considera que el recipiente de reacción usado para tratar las células con el reactivo de nanopartículas de Pt(IV) tiene un volumen de 1.0 mL y que la disolución es 1.0×10^{-6} M en Pt. **Calcula la masa de oro y de platino usados en este experimento**. (Densidad del oro = 19.3 g/cm^3)

Nombre: Código:

Mass of platinum

a) Amount of Pt used = (1.0 x 10^{-6} mol/1000 mL)(1.0 mL) = 1.0 x 10^{-9} mol Pt

This is equivalent to **2.0 x 10^{-7} g Pt**

1 point

Mass of gold

b) (90 groups/nanoparticle)(0.98 Pt bound complexes)

= 88 Pt complexes/nanoparticle or 88 Pt atoms per nanoparticle

c) 1.0 x 10^{-9} mol Pt is equivalent to 6.0 x 10^{14} Pt atoms

d) (6.0 x 10^{14} Pt atoms)(1 nanoparticle/88 Pt atoms) = 6.8 x 10^{12} nanoparticles

e) Size of gold nanoparticles:

Radius = 6.5 x 10^{-7} cm and volume of gold nanoparticle = 1.2 x 10^{-18} cm^3

Mass of gold nanoparticle = 2.3 x 10^{-17} g

Amount of gold in a nanoparticle = 1.2 x 10^{-19} mol

Atoms of gold in a nanoparticle = 7.1 x 10^{4} atoms

f) Mass of gold:

Total number of gold atoms = (6.8 x 10^{12} particles)(7.1 x 10^{4} atoms/particle)

= 4.8 x 10^{17} atoms of gold

Equivalent to **1.5 x 10^{-4} g gold**

4 points

Nombre: Código:

PROBLEMA 3 **7.5 % del Total**

a	b	c-i	c-ii	Problema 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Los iones de tiomolibdato derivan de los iones molibdato, MoO_4^{2-}, por sustitución de los átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolibdato se encuentran en aguas profundas como el Mar Negro, donde la reducción biológica del sulfato produce H_2S. La transformación de molibdato a tiomolibdato produce una rápida pérdida de Mo disuelto en el agua de mar que va a los sedimentos, agotando de Mo los océanos, un elemento traza esencial para la vida.

Los siguientes equilibrios controlan las concentraciones relativas de iones molibdato y tiomolibdato en disoluciones acuosas diluidas.

$$MoS_4^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoOS_3^{2-} + H_2S(ac) \qquad K_1 = 1.3\times10^{-5}$$
$$MoOS_3^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_2S_2^{2-} + H_2S(ac) \qquad K_2 = 1.0\times10^{-5}$$
$$MoO_2S_2^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_3S^{2-} + H_2S(ac) \qquad K_3 = 1.6\times10^{-5}$$
$$MoO_3S^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + H_2S(ac) \qquad K_4 = 6.5\times10^{-6}$$

a. Sí en el equilibrio, una disolución contiene MoO_4^{2-} 1×10^{-7} M y $H_2S(ac)$ 1×10^{-6} M, cuál sería la concentración de MoS_4^{2-}?

Multiplying the mass action laws for the four given reactions produces:

$$\frac{MoO_4^{2-}(H_2S)^4}{MoS_4^{2-}} = \frac{1\times10^{-7}(1\times10^{-6})^4}{MoS_4^{2-}} = 1.4\times10^{-20}$$

$[MoS_4^{2-}]$ = 7×10^{-12} Units: M

3 points for correct MoS_4^{2-} answer; 1 point correct units

Nombre: Código:

Las disoluciones que contienen $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ y MoS_4^{2-} presentan máximos de absorción en el intervalo de longitud de onda del espectro visible entre 395 y 468 nm. Los otros iones, así como el H_2S, absorben de forma despreciable en ese rango de longitudes de onda. Las absortividades molares (ε) a estas dos longitudes de onda se dan en la siguiente tabla:

	ε a 468 nm L mol^{-1} cm^{-1}	ε a 395 nm L mol^{-1} cm^{-1}
MoS_4^{2-}	11870	120
$MoOS_3^{2-}$	0	9030
$MoO_2S_2^{2-}$	0	3230

b. Una disolución que *no* está en equilibrio, contiene una mezcla de MoS_4^{2-}, $MoOS_3^{2-}$ y $MoO_2S_2^{2-}$ y otras especies que no contienen Mo. La concentración total de todas las especies que contienen Mo es 6.0×10^{-6} M. En una celda de absorción de 10.0 cm, la absorbancia de una disolución a 468 nm es 0.365 y a 395 nm es 0.213. Calcula las concentraciones de los tres aniones que contienen Mo en esta mezcla.

MoS_4^{2-} concentration is determined by absorbance at 468 nm:

$0.365 = (11870)(10.0)(MoS_4^{2-})$. $(MoS_4^{2-}) = 3.08\times10^{-6}$ M 4 points

From conservation of Mo,

$(MoOS_3^{2-}) + (MoO_2S_2^{2-}) = Mo_{Total} - (MoS_4^{2-}) = 6.0\times10^{-6} - 3.08\times10^{-6} = 2.9\times10^{-6}$

By rearrangement,

$(MoO_2S_2^{2-}) = 2.9\times10^{-6} - (MoOS_3^{2-})$

From optical absorbance at 395 nm,

$0.213 = (120)(10.0)(3.08\times10^{-6}) + (9030)(10.0)(MoOS_3^{2-}) + (3230)(10.0)(MoO_2S_2^{2-})$

$0.213 = (120)(10.0)(3.08\times10^{-6}) + (9030)(10.0)(MoOS_3^{2-}) + (3230)(10.0)(2.9\times10^{-6} - (MoOS_3^{2-}))$

$(MoOS_3^{2-}) = 2.0\times10^{-6}$ M 4 points

$(MoO_2S_2^{2-}) = 2.9\times10^{-6} - (MoOS_3^{2-}) = 0.9\times10^{-6}$ M

$(MoO_2S_2^{2-}) = 0.9\times10^{-6}$ M 4 points

$MoO_2S_2^{2-}$ _____

$MoOS_3^{2-}$ _____

MoS_4^{2-} _____

c. Una disolución que contiene inicialmente 2.0×10^{-7} M de MoS_4^{2-} se hidroliza en un sistema cerrado. El H_2S producido se acumula hasta alcanzar el equilibrio. Calcula las concentraciones finales en el equilibrio de H_2S(ac), y de los cinco aniones que contienen Mo (MoO_4^{2-}, MoO_3S^{2-}, $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ y MoS_4^{2-}). Ignora la posibilidad de que el H_2S se pueda ionizar a HS^- bajo ciertas condiciones de pH. *(Un tercio de la puntuación se dará por escribir las 6 ecuaciones independientes que resuelven el problema y dos tercios se darán por el cálculo de las concentraciones correctas.)*

i. Escribe las seis ecuaciones independientes que determinan el sistema.

Mass balance for Mo:

$2.0\times10^{-7} = (MoS_4^{2-}) + (MoOS_3^{2-}) + (MoO_2S_2^{2-}) + (MoO_3S^{2-}) + (MoO_4^{2-})$ 2 points

Mass balance for S:

$8.0\times10^{-7} = 4(MoS_4^{2-}) + 3(MoOS_3^{2-}) + 2(MoO_2S_2^{2-}) + (MoO_3S^{2-}) + (H_2S)$ 2 points

Equilibrium constants:

$1.3\times10^{-5} = (MoOS_3^{2-})(H_2S)/(MoS_4^{2-})$
$1.0\times10^{-5} = (MoO_2S_2^{2-})(H_2S)/(MoOS_3^{2-})$
$1.6\times10^{-5} = (MoO_3S^{2-})(H_2S)/(MoO_2S_2^{2-})$
$6.5\times10^{-6} = (MoO_4^{2-})(H_2S)/(MoO_3S^{2-})$

0.5 point each = 2 points

Six equations in any format will be accepted provided they somehow introduce the four equilibrium constants and the two correct mass balance constraints.

Nombre: Código:

ii. Calcula las seis concentraciones de los iones realizando aproximaciones razonables, escribe las respuestas con dos cifras significativas.

It is likely that multiple approaches will be found for solving these equations. Here is one approach:

The maximum possible H_2S concentration is 8.0×10^{-7} M, the amount formed if complete hydrolysis occurs. At this H_2S concentration, MoO_3S^{2-} is only about 12% of (MoO_4^{2-}) and the remaining thio anions are much less abundant. Therefore, because the problem justifies a solution that is precise only to two significant figures, the mass balance equations can be truncated:

$2.0 \times 10^{-7} = (MoO_3S^{2-}) + (MoO_4^{2-})$ (Mo mass balance)
$8.0 \times 10^{-7} = (MoO_3S^{2-}) + (H_2S)$ (S mass balance)

Subtracting the first from the second and rearranging gives:

$$(MoO_4^{2-}) = (H_2S) - 6.0 \times 10^{-7}$$

Likewise, the S mass balance can be rearranged,

$$(MoO_3S^{2-}) = 8.0 \times 10^{-7} - (H_2S)$$

Employing the equilibrium constant for the reaction involving MoO_4^{2-} and MoO_3S^{2-}

$$6.5 \times 10^{-6} = \frac{(MoO_4^{2-})(H_2S)}{(MoO_3S^{2-})} = \frac{[(H_2S) - (6.0 \times 10^{-7})](H_sS)}{[(8.0 \times 10^{-7}) - (H_2S)]}$$

Rearrangement and solution by the quadratic formula gives (H_2S). Back substitution gives the remaining concentrations.

H_2S __7.8×10^{-7} M __ MoO_4^{2-} ___1.8×10^{-7} M ___ MoO_3S^{2-}___2.1×10^{-8} M___

$MoO_2S_2^{2-}$ ___1.0×10^{-9} M $MoOS_3^{2-}$ ___8.1×10^{-11} M___ MoS_4^{2-} ___4.9×10^{-12} M___

2 points each answer; 12 points total

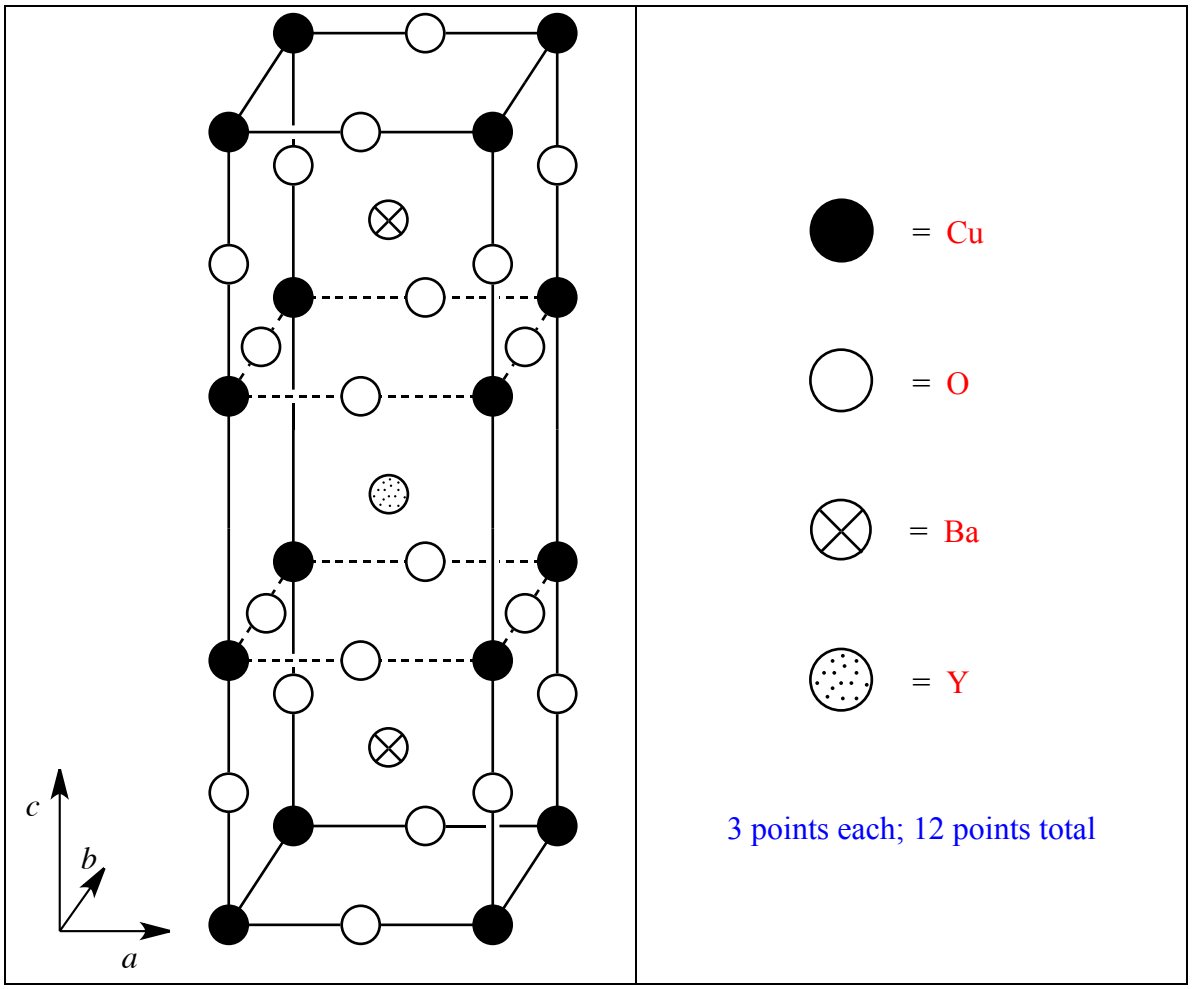
Nombre: Código:

PROBLEMA 4 **7.8% del Total**

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problema 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

En los años 1980 fue descubierta una clase de materiales cerámicos que son superconductores a una temperatura inusualmente alta de 90 K. Este material contiene itrio, bario, cobre y oxígeno, y es conocido como "YBCO". Dicho material tiene una composición nominal $YBa_2Cu_3O_7$, pero su composición real es variable de acuerdo con la siguiente fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

a. Una celda unidad de la estructura cristalina ideal del YBCO se muestra abajo. Identifica que círculos corresponden a cada elemento en la estructura.



La verdadera estructura es ortorrómbica ($a \neq b \neq c$), pero es aproximadamente tetragonal, con $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Una muestra de YBCO con δ = 0.25 se sometió a difracción de rayos X usando radiación Cu Kα (λ = 154.2 pm). El pico de difracción de menor ángulo se observó a 2θ = 7.450º. Asumiendo que $a = b = (c/3)$, calcula los valores de a y c.

$\sin\theta = n\lambda/2d$
$d = (1)(154.2\text{ pm})/2\sin(3.725^\circ)$
$d = 1187$ pm
Lowest-angle => d = longest axis = c
$c = 1187$ pm
$a = c/3 = 396$ pm

8 points for calculating d; 6/8 points if student uses θ in radians and reports a positive value (0/8 points if negative distance); 6/8 points if uses 2θ instead of θ.
6 points for correctly assigning a and c.

14 points total

a = 396 pm

c = 1187 pm

c. Estima la densidad de esta muestra de YBCO (con δ = 0.25) en g cm^{-3}. Si no has podido calcular el valor de a y c del apartado (b), usa a = 500. pm, c = 1500. pm.

$V_{\text{unit cell}} = a \times b \times c = 3a^3 = 3(396\text{ pm})^3 = 1.863 \times 10^{-22}\text{ cm}^3$
$m_{\text{unit cell}} = (1/N_A)(88.91 + 2\times137.33 + 3\times63.55 + 6.75\times16.00)$
$m_{\text{unit cell}} = (662.22\text{ g/mol})/(6.0221 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}) = 1.100 \times 10^{-21}$ g
Density = $(1.100 \times 10^{-21}\text{ g})/(1.863 \times 10^{-22}\text{ cm}^3) = 5.90\text{ g cm}^{-3}$

4 points for V
4 points for $m_{\text{unit cell}}$
2 points for ρ

Density = 5.90 g cm^{-3}

10 points total

d. Cuando YBCO se disuelve en HCl acuoso 1.0 M, se observa la formación de burbujas de gas (identificadas como O_2 por cromatografía de gases). Después de hervir durante 10 min para expulsar los gases disueltos, la disolución se hace reaccionar con un exceso de una disolución de KI, volviéndose amarilla-marrón. Esta disolución se puede valorar con una disolución de tiosulfato con almidón para determinar el punto final. Si el YBCO se añade directamente a una disolución que es 1.0 M en KI y 1.0 M en HCl en atmósfera de Ar, la disolución se vuelve amarilla-marrón pero no se observa desprendimiento de gases.

i. Escribe la ecuación iónica ajustada para la reacción cuando el sólido $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se disuelve en HCl acuoso con desprendimiento de O_2.

$$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}\ (s) + 13\ H^+\ (aq) \rightarrow$$
$$Y^{3+}\ (aq) + 2\ Ba^{2+}\ (aq) + 3\ Cu^{2+}\ (aq) + (0.25[1 - 2\delta])O_2\ (g) + 6.5\ H_2O\ (l)$$

2 points species; 2 ponts coefficients

ii. Escribe la ecuación iónica neta ajustada para la reacción cuando la disolución del apartado (**i**) reacciona con un exceso de KI en disolución ácida sin oxígeno disuelto.

$$2\ Cu^{2+}\ (aq) + 5\ I^-\ (aq) \rightarrow 2\ CuI\ (s) + I_3^-\ (aq)$$
–or–
$$2\ Cu^{2+}\ (aq) + 4\ I^-\ (aq) \rightarrow 2\ CuI\ (s) + I_2\ (aq)$$

1 point species, 1 point coefficients. Iodo complexes of Cu(I) (e.g., CuI_2^-) will be given full marks as products

iii. Escribe la ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando la disolución del apartado (**ii**) se valora con tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).

$$I_3^-\ (aq) + 2\ S_2O_3^{2-}\ (aq) \rightarrow 3\ I^-\ (aq) + S_4O_6^{2-}\ (aq)$$
–or–
$$I_2\ (aq) + 2\ S_2O_3^{2-}\ (aq) \rightarrow 2\ I^-\ (aq) + S_4O_6^{2-}\ (aq)$$

1 point species, 1 point coefficients

iv. Escribe la ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando el sólido $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se disuelve en HCl acuoso y en un exceso de KI en atmósfera de Ar.

$$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}\ (s) + (14 - 2\delta)\ H^+\ (aq) + (9 - 3\delta)\ I^-\ (aq) \rightarrow$$
$$Y^{3+}\ (aq) + 2\ Ba^{2+}\ (aq) + 3\ CuI\ (s) + (7 - \delta)\ H_2O\ (l) + (2 - \delta)\ I_3^-\ (aq)$$

–or–

$$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}\ (s) + (14 - 2\delta)\ H^+\ (aq) + (7 - 2\delta)\ I^-\ (aq) \rightarrow$$
$$Y^{3+}\ (aq) + 2\ Ba^{2+}\ (aq) + 3\ CuI\ (s) + (7 - \delta)\ H_2O\ (l) + (2 - \delta)\ I_2\ (aq)$$

2 points species, 2 points coefficients

e. Se prepararon dos muestras idénticas de YBCO con un valor desconocido de δ. La primera muestra se disolvió en 5 mL de HCl acuoso 1.0 M, produciéndose desprendimiento de O_2. Después de hervir la muestra para expulsar los gases, se enfrío y se adicionó 10 mL de la disolución de KI 0.7 M en atmósfera de Ar, la valoración con tiosulfato utilizando almidón como indicador requiere 1.542×10^{-4} moles de tiosulfato. A la segunda muestra de YBCO se le añadió directamente 7 mL de una disolución que era 1.0 M en KI y 0.7 M en HCl en atmósfera de Ar; la valoración de esta disolución requiere 1.696×10^{-4} moles de tiosulfato para alcanzar el punto final.

i. Calcula el número de moles de Cu en cada una de las muestras de YBCO.

$n_{Cu} = n_{thiosulfate}$ in the first titration

$n_{Cu} = 1.542 \times 10^{-4}$ mol

4 points, errors in chemistry displayed in (d) will be carried forward without penalty

$n_{Cu} = 1.542 \times 10^{-4}$ mol

ii. Calcula el valor de δ para estas muestras de YBCO.

Total Cu = 1.542×10^{-4} mol

Cu(III) = $(1.696 \times 10^{-4}$ mol$) - (1.542 \times 10^{-4}$ mol$) = 1.54 \times 10^{-5}$ mol

So 90% of Cu is Cu(II), 10% is Cu(III)

For charge balance, $2(7 - \delta) = 3 + 2\times2 + 3\times(0.90\times2 + 0.10\times3) = 13.30$

$\delta = 0.35$

4 points for partition of Cu(III)/Cu(II)

4 points for calculating δ

Alternatively, using the balanced equations in (d):

In the 1st titration, each mol YBCO = 1.5 mol I_3^- = 3 mol $S_2O_3^{2-}$

In the 2d titration, each mol YBCO = $(2-\delta)$ mol I_3^- = $(4-2\delta)$ mol $S_2O_3^{2-}$

Nombre: Código:

So $(1.542 \times 10^{-4}\ \text{mol})/(1.696 \times 10^{-4}\ \text{mol}) = 3/(4-2\delta) = 1.5/(2-\delta)$

$2-\delta = 1.650$

$\delta = 0.35$

4 points for translating (d) to a relation between titrations and δ

4 points for calculating δ

$\delta = 0.35$

Nombre: Código:

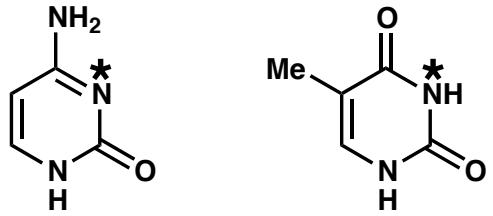
PROBLEMA 5 **7.0 % del Total**

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problema 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	**7.0%**

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una de las moléculas fundamentales para la vida. Este problema está centrado en las diferentes maneras en las que se puede modificar la estructura molecular del ADN, tanto de forma natural como a través de métodos diseñados por el hombre.

a. Considera las bases pirimidínicas, citosina (**C**) y timina (**T**). El átomo N-3 (indicado con un asterisco, *) de una de estas bases es un sitio nucleofílico común en la alquilación de ADN de una sola hebra, mientras que el de la otra base no lo es.

i. **<u>Selecciona</u>** (marca con un círculo) la base, **C** o **T**, que tiene el átomo N-3 más nucleofílico.



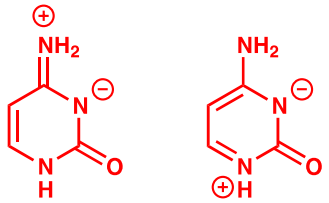
C T

(i) **C** **T**

2 points

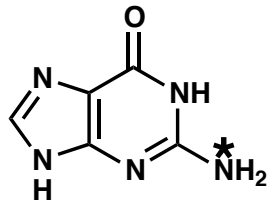
ii. Para justificar tu respuesta, **<u>dibuja</u>** dos estructuras resonantes adicionales a la que se ha dado para la molécula has seleccionado. Indica la carga formal de cada átomo en las estructuras resonantes que has escrito (siempre que la carga formal sea diferente de cero).

(ii)

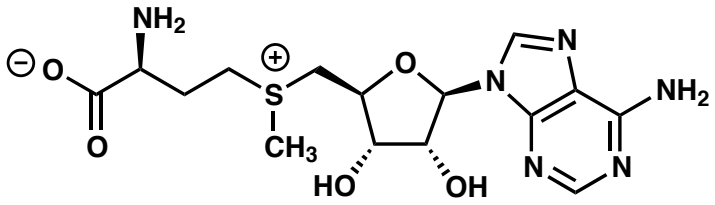


4 points (2 points each; 1 of these points for formal charges)
Full marks for this part if student chooses T in part (i) but draws two valid resonance structures
3 points for valid resonance structures of the base not selected in part (i)

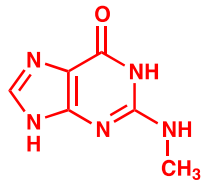
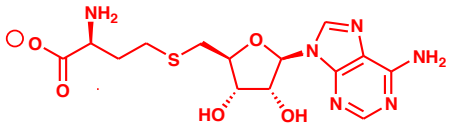
b. Una modificación común del ADN es la metilación de la guanina (**G**), en la posición indicada con un asterisco (*), por la S-adenosil metionina (SAM). **Dibuja** las estructuras de los dos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



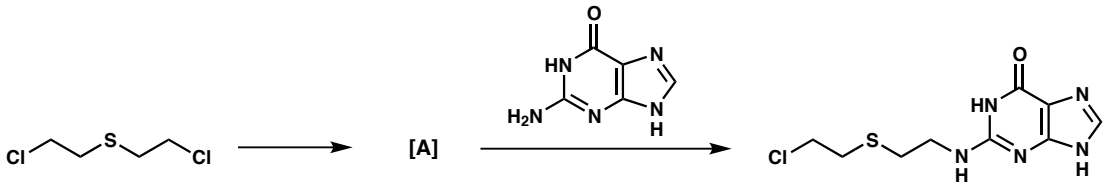
G



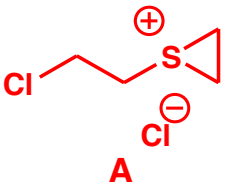
SAM

 2 points; full marks if protonated; full marks for dimethylated	 2 points; full marks if protonated

c. Uno de los primeros agentes alquilantes de ADN producidos por el hombre fue el gas mostaza.



El gas mostaza experimenta primero una reacción intramolecular para formar el intermedio de reacción **A**, el cual alquila directamente el ADN para dar el producto de ácido nucleico que se muestra en la ecuación de arriba. **Dibuja** una estructura para el intermedio de reacción **A**.



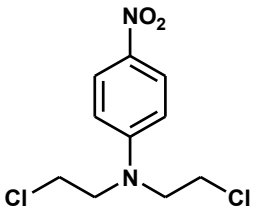
A

2 points

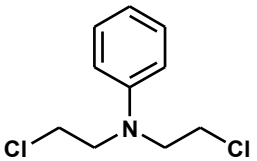
Nombre: Código:

d. Los compuestos análogos al gas mostaza pero que contienen nitrógeno, reaccionan de forma análoga al gas mostaza (que contiene azufre) del apartado c. La reactividad del compuesto se puede modificar dependiendo del tercer sustituyente en el átomo de nitrógeno. La reactividad del gas mostaza con nitrógeno aumenta con el incremento en la nucleofília del átomo de nitrógeno central. **Selecciona** el más reactivo y el menos reactivo de cada uno de los siguientes grupos de gas mostaza con nitrógeno.

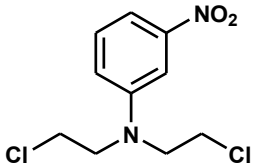
i.



I



II



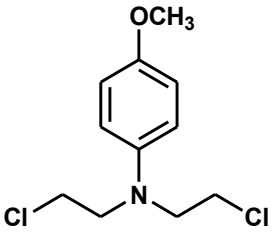
III

MÁS REACTIVO: II

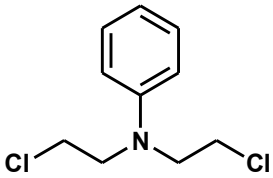
MENOS REACTIVO: I

4 points (2 points each)

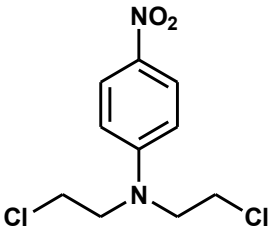
ii.



I



II



III

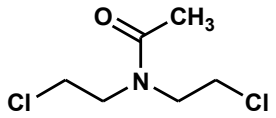
MÁS REACTIVO: I

MENOS REACTIVO: III

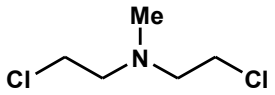
4 points (2 points each)

Nombre: Código:

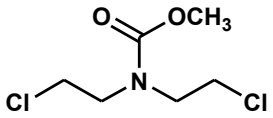
iii.



I



II



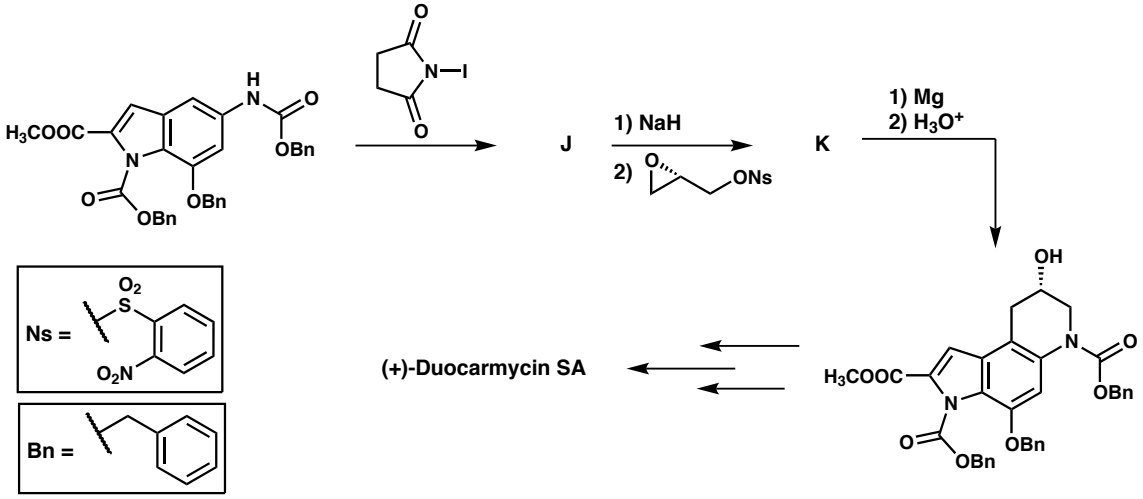
III

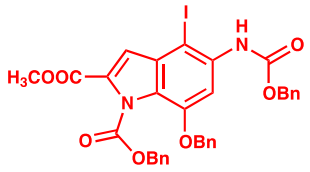
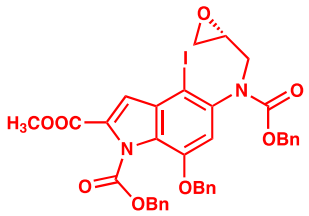
MÁS REACTIVO: II

MENOS REACTIVO: I

4 points (2 points each)

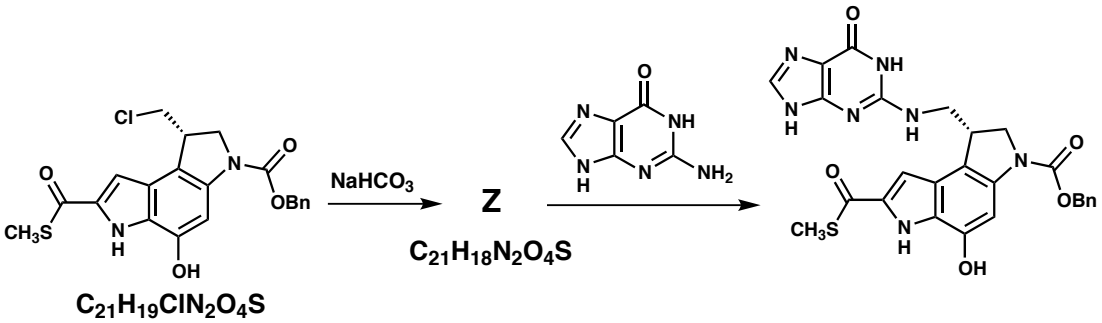
e. Algunos productos naturales actúan como agentes alquilantes del ADN y, por ello, pueden servir como anticancerígenos gracias a su actividad antitumoral. Un ejemplo de este tipo de compuestos son las duocarmicinas. Abajo se muestran las etapas de una síntesis asimétrica total del producto natural duocarmicina. **Dibuja** las estructuras de los compuestos aislables **J** y **K**.



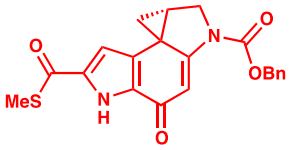
J	K
 2 points; 1 point for other regioisomers	 4 points (3 points for enantiomer, 3 points for epoxide opening and nosyl still present)

Nombre: Código:

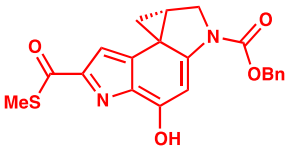
f. Con el fin de estudiar cómo funcionan las duocarmicinas se sintetizaron otras moléculas pequeñas relacionadas. Un ejemplo es el tioéster que se muestra a continuación. **Dibuja** la estructura del intermediario **Z**.

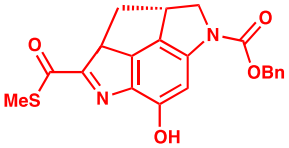


Correct Answer



Z





Full marks

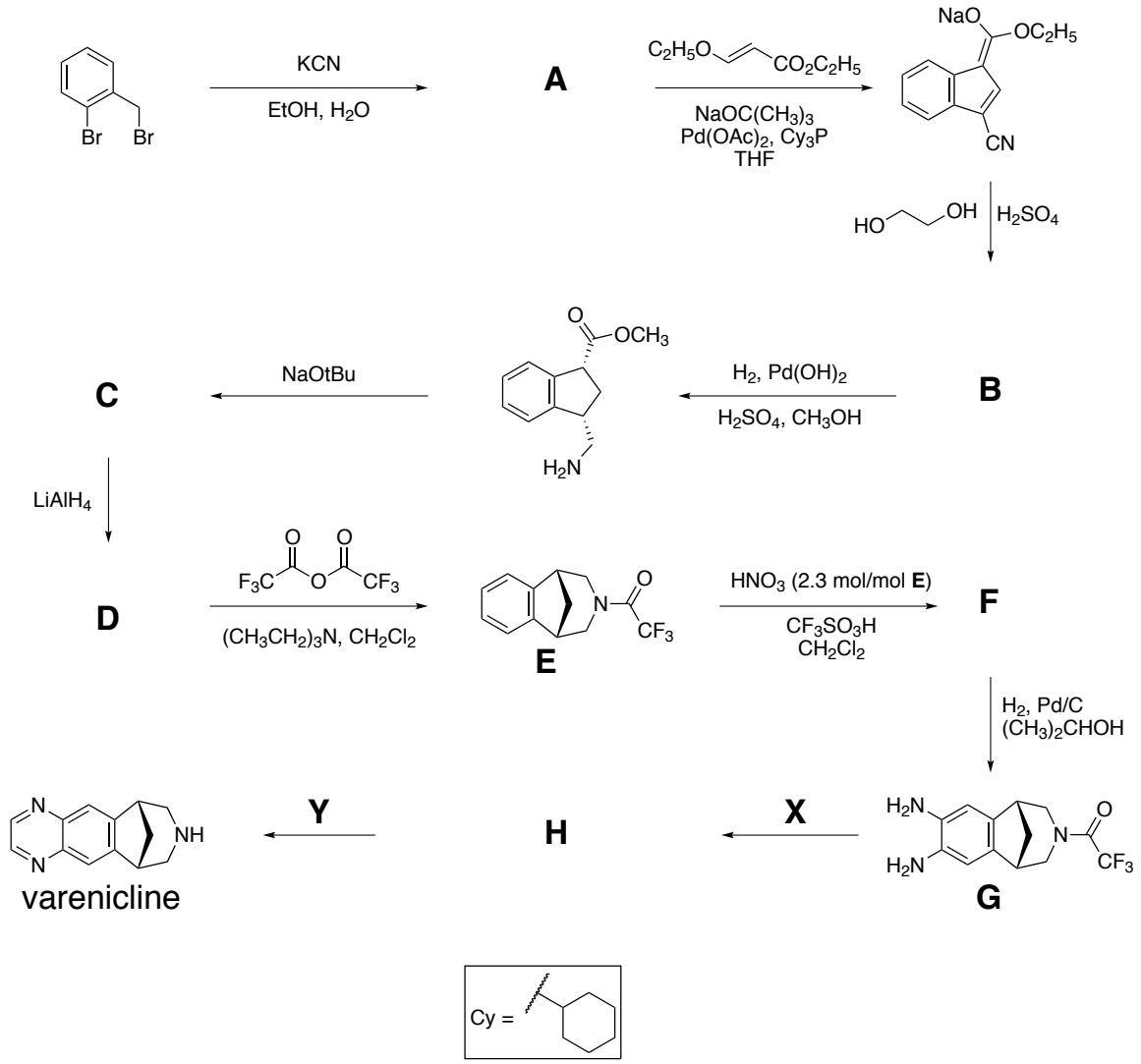
4 points
1 point for elimination product

Nombre: Código:

PROBLEMA 6 **6.6 % del Total**

a	b	c	d	Problema 6	
2	4	6	8	20	**6.6%**

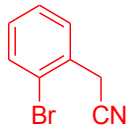
La vareniclina ha sido desarrollada como un tratamiento oral para la adicción al tabaco y puede ser sintetizada por la ruta presentada a continuación. Todos los compuestos indicados por la letra (**A-H**) no tienen carga, y son especies aislables.



Nombre: Código:

a. Sugiere una estructura para el compuesto **A**.

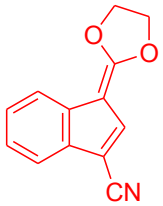
A



2 points

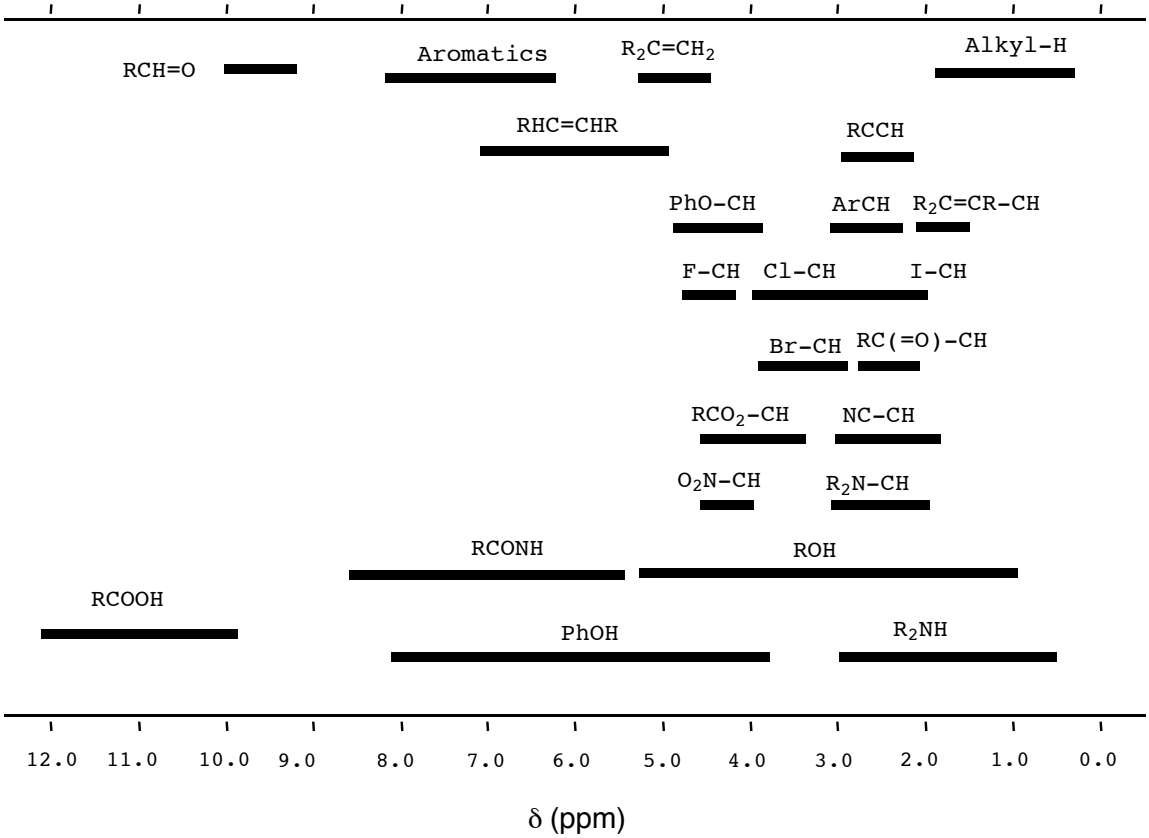
b. Sugiere una estructura para el compuesto **B** consistente con los siguientes datos de ^{1}H-RMN: δ 7.75 (singulete, 1H), 7.74 (doblete, 1H, J = 7.9 Hz), 7.50 (doblete, 1H, J = 7.1 Hz), 7.22 (multiplete, 2H no equivalentes), 4.97 (triplete, 2H, J = 7.8 Hz), 4.85 (triplete, 2H, J = 7.8 Hz)

B

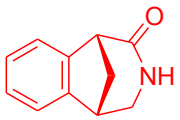
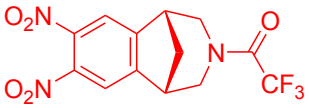


4 points (2 points for a feasible alternative if not NMR-consistent)

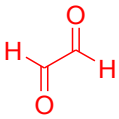
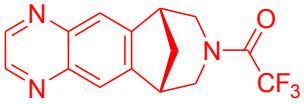
Desplazamientos Químicos de ^{1}H RMN



c. Sugiere una estructura para los compuestos **C**, **D** y **F**.

C  2 points	**D** 2 points
F  2 points	

d. Sugiere reactivos **X** e **Y** para convertir el compuesto **G** en *vareniclina* y muestra el intermedio de reacción aislable **H** en esta ruta sintética.

X  2 points	**Y** **Aqueous NaOH or any other amide hydrolyzing reagents** 2 points
H  2 points (Full credit given for whatever is the correct product of F and X)	

X and Y reversed receive full marks above, as long as G corresponds.

2 additional points for proper order of reagents.

Nombre: Código:

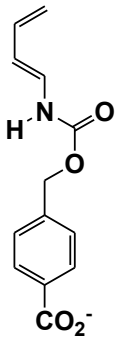
PROBLEMA 7 **7.5 % del total**

a	b	c	d	e	f	Problema 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

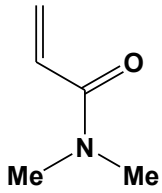
Se diseñó una enzima artificial capaz de unirse a las dos moléculas de sustrato que se muestran a continuación (dieno y dienófilo) y catalizar la reacción de Diels-Alder entre ellas.

a. Se pueden formar ocho productos potenciales en la reacción de Diels-Alder entre estas dos moléculas en ausencia de la enzima.

i. Dibuja en los recuadros las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **regioisómeros** entre sí. Para mostrar la estereoquímica de los productos en los dibujos, utiliza la notación de cuñas sólidas (▬) y discontinuas (⋯). Para representar los sustituyentes de las moléculas que no están involucrados directamente en la reacción utiliza **R** y **R′** como se muestra debajo.

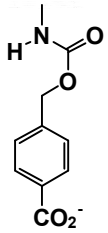


diene

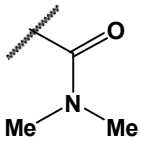


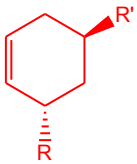
dienophile

R



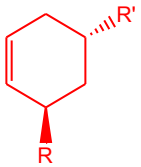
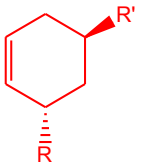
R'



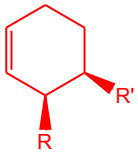
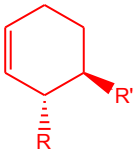
1 point for any reasonable Diels-Alder product 2 points for regioisomeric relationship between compounds	

Nombre: Código:

ii. Dibuja en los recuadros las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **enantiómeros** entre sí. Utiliza cuñas sólidas (▬) y discontinuas (·····) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilizar **R** y **R′** como en el apartado (i).

 1 point for any reasonable Diels-Alder product 2 point for enantiomeric relationship between compounds	

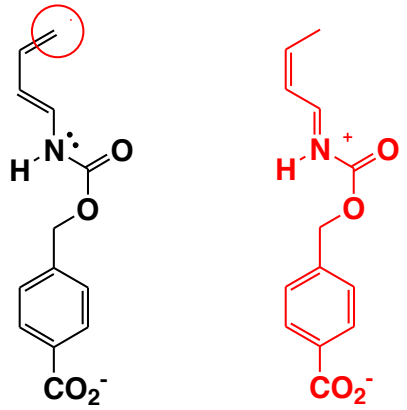
iii. Dibuja en los recuadros las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **diasterómeros** entre sí. Utiliza cuñas sólidas (▬) y discontinuas (·····) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilizar **R** y **R′** como en el apartado (i).

 1 point for any reasonable Diels-Alder product 2 points for diastereomeric relationship between compounds	

Nombre: Código:

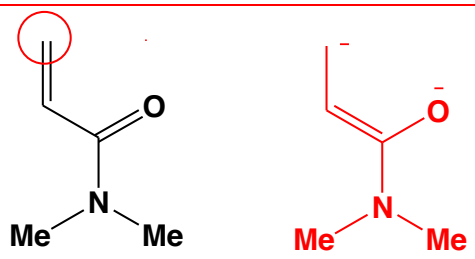
b. La velocidad y regioselectividad de una reacción de Diels-Alder depende del grado de complementariedad electrónica entre los dos reactivos. Las estructuras del dieno y del dienófilo del apartado **a** están dibujadas más abajo.

i. Marca con un círculo el átomo de carbono en el dieno que tiene una densidad electrónica mayor, y que por tanto puede actuar como dador de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dieno para justificar tu respuesta. Indica en la estructura resonante que has dibujado, todas las cargas formales en los átomos que sean diferentes de cero.



5 points (2 points for circled carbon; 2 points for resonance structure; 1 point for charges)

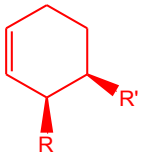
ii. Marca con un círculo el átomo de carbono en el dienófilo que tiene una densidad electrónica menor y que por tanto puede actuar como aceptor de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dienófilo para justificar tu respuesta. Indica en la estructura resonante que has dibujado, todas las cargas formales en los átomos que sean diferentes de cero.



5 points (2 points for circled carbon; 2 points for resonance structure; 1 point for charges)

Nombre: Código:

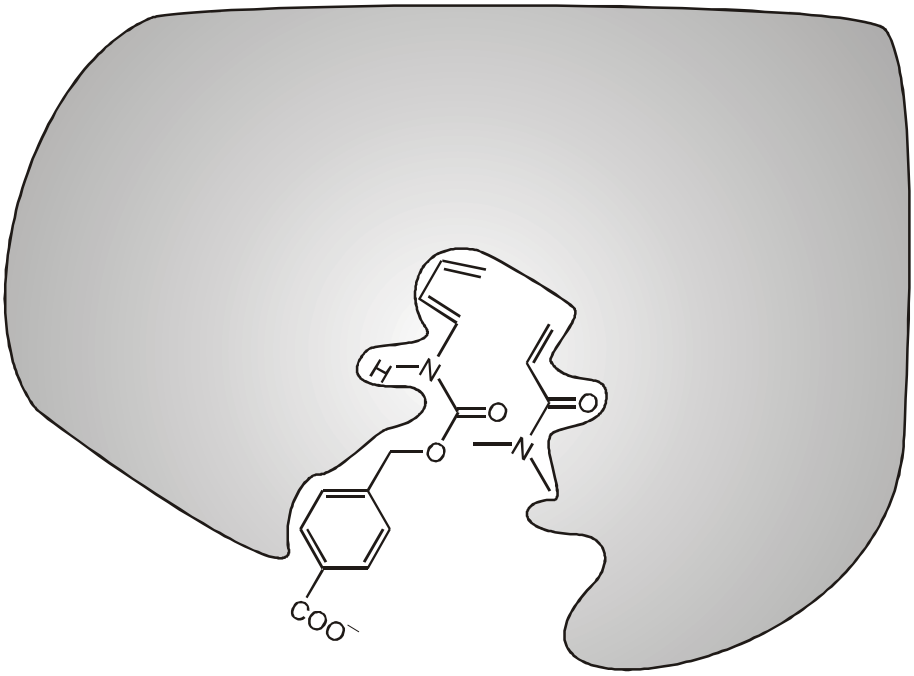
iii. Basándote en tus respuestas de los apartados (**i**) y (**ii**), predice la regioquímica de la reacción de Diels-Alder no catalizada entre el dieno y el dienófilo, dibujando el producto mayoritario. No es necesario mostrar en el dibujo la estereoquímica del producto.

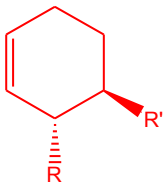


5 points. Stereochemistry not graded. Full marks as long as consistent with b(i) and b(ii)

c. La figura muestra cómo se unen los reactivos de la reacción Diels-Alder al sitio activo de la enzima artificial antes de formar el estado de transición que da lugar al producto. El área gris representa un corte de la enzima. Cuando las dos moléculas se unen al sitio activo, el dienófilo está **por debajo** del plano de corte, mientras que el dieno está **por encima** de dicho plano.

Dibuja en el recuadro la estructura del producto de la reacción catalizada por la enzima. Muestra en tu dibujo la estereoquímica del producto usando **R** y **R′** como en el apartado **a**.





8 points; 4 points if wrong enantiomer; 2 points if wrong diastereomer; 0 points if wrong regioisomer

Nombre: Código:

d. Considera las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). En cada afirmación indica si la misma es Verdadera o Falsa (rodea con un círculo "Verdadero" o "Falso").

i. Las enzimas se unen más fuertemente al estado de transición que a los reactivos o a los productos de la reacción.

Verdadero **Falso**

ii. Las enzimas alteran la constante de equilibrio de la reacción para favorecer el producto.

Verdadero **Falso**

iii. La catálisis enzimática siempre aumenta la entropía de activación de la reacción en comparación con la reacción no catalizada.

Verdadero **Falso**

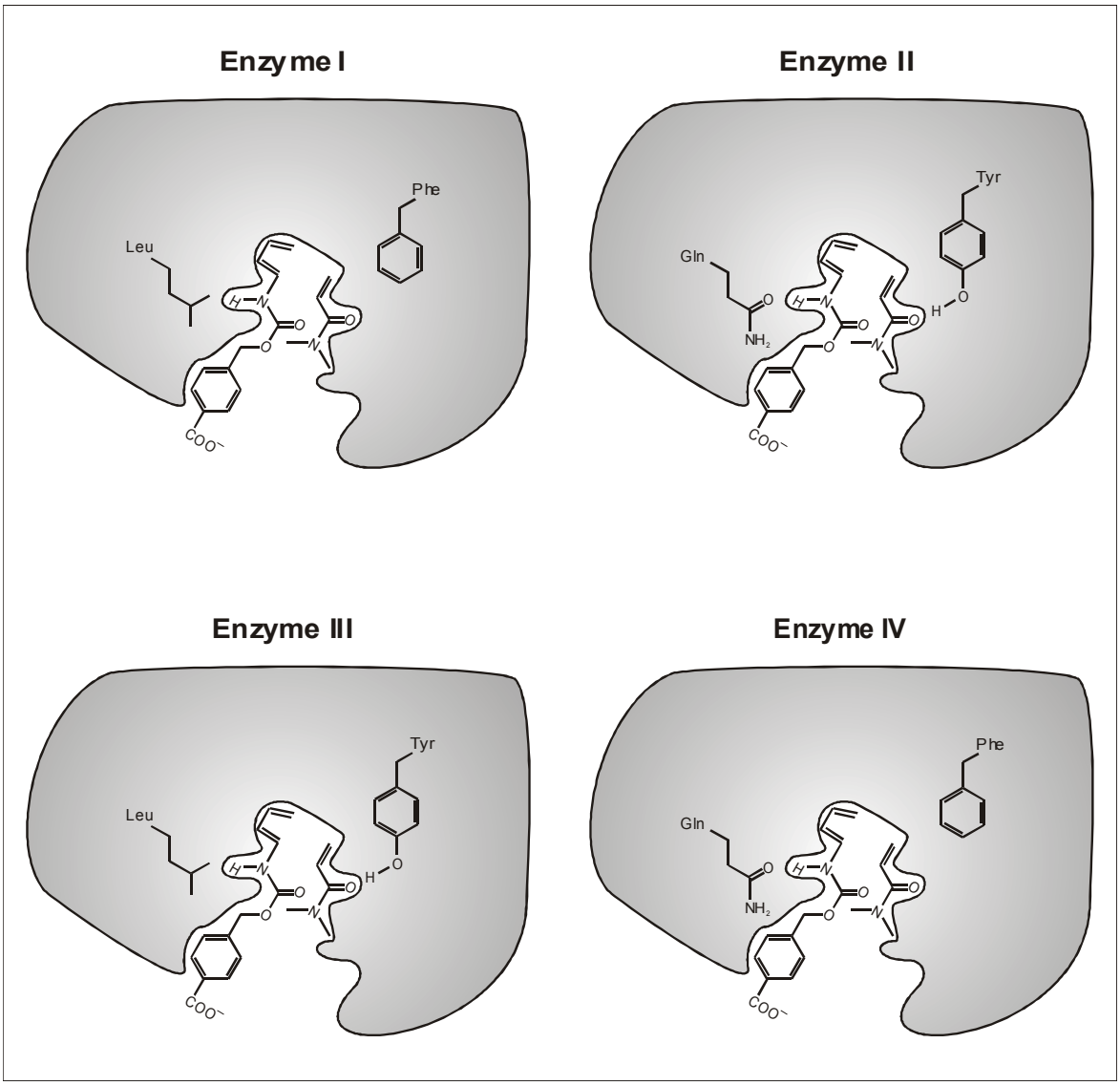
Nombre: Código:

e. Se prepararon versiones modificadas de la enzimas artificial con diferentes actividades catalíticas (enzimas I, II, III y IV, que se muestran en la figura). Estas enzimas tienen diferentes residuos aminoacídicos y están dibujados en la figura. Considera que los grupos funcionales de las enzimas mostrados en la figura, están localizados muy cerca de los fragmentos de unión de los reactivos cuando forman el estado de transición en el sitio activo de la enzima.

De estos cuatro enzimas, cuál de ellos produciría un aumento mayor en la velocidad de la reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción sin catalizar?

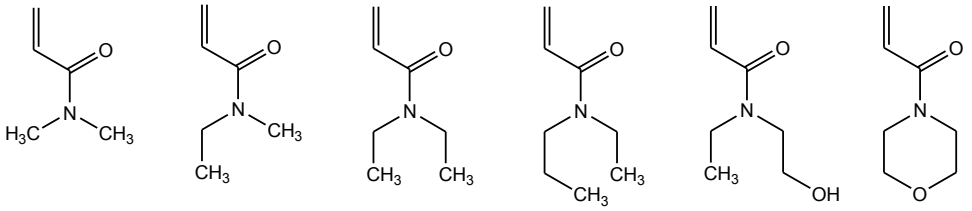
Número de Enzima: II

8 points



Nombre: Código:

f. La especificidad de los enzimas artificiales **V** y **VI** (ver abajo) por el sustrato, se probó usando los dienófilos **1–6** que se muestran a continuación.

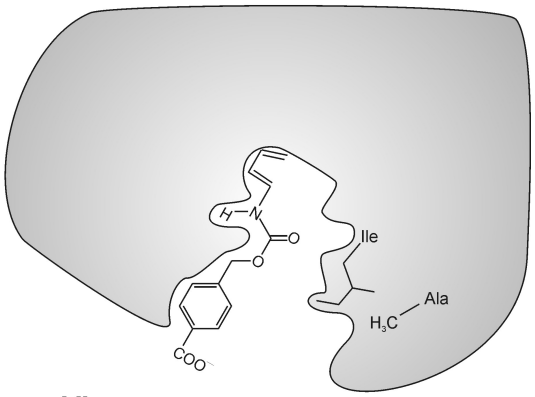


El dienófilo **#1** reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (ver debajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos que se muestran arriba, cuál de ellos reaccionaría más rápidamente en la reacción de Diels-Alder catalizada por la **enzima VI**?

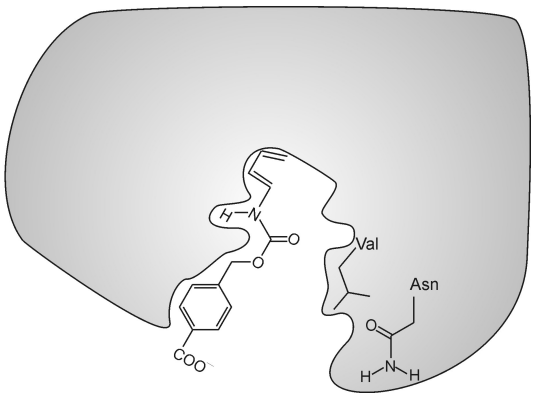
Número de dienófilo: 5

6 points

Enzyme V



Enzyme VI

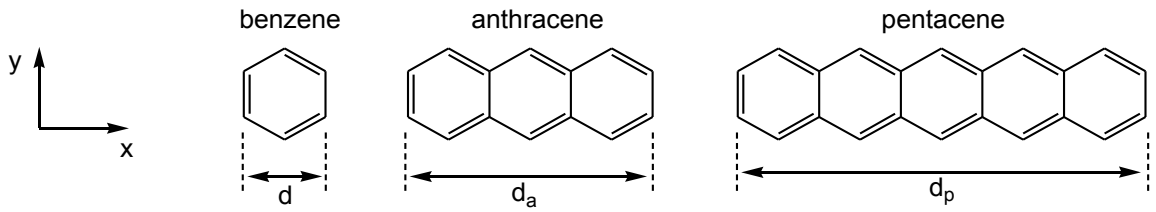


Nombre: Código:

PROBLEMA 8 **8.3% del Total**

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problema 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son contaminantes atmosféricos, componentes de diodos orgánicos emisores de luz y también del medio interestelar. Este problema trata sobre los PAHs lineales, es decir, aquellos formados por un solo anillo de benceno de ancho, mientras que la longitud es variable. Ejemplos específicos son el benceno, el antraceno y el pentaceno, cuyas estructuras se muestran más abajo. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos dependen de la extensión de la nube de electrones π deslocalizada en la molécula.



a. La distancia, *d*, en el anillo de benceno es 240 pm. Utiliza esta información para estimar las distancias a lo largo del eje horizontal (*x*) para el antraceno y el pentaceno, d_a y d_p, respectivamente.

Para el antraceno, d_a = $3(240pm) = 720\ pm$

Para el pentaceno, d_p = $5(240pm) = 1200\ pm$

1 point each
2 points total

b. Para simplificar el problema, asume que los electrones π del benceno pueden modelarse como si estuvieran confinados en un cuadrado. Bajo esta aproximación, los electrones π conjugados de los PAHs pueden considerarse como partículas libres en una caja rectangular bidimensional, en el plano *x*-*y*.

Para electrones en una caja bidimensional a lo largo de los ejes *x* e *y*, los estados de energía cuantizados para los electrones vienen dados por la siguiente ecuación

$$E = \left(\frac{n_x^{\ 2}}{L_x^{\ 2}} + \frac{n_y^{\ 2}}{L_y^{\ 2}} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

En esta ecuación, n_x y n_y corresponden a los números cuánticos para los estados de energía, y pueden ser números enteros entre 1 e ∞, h es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón y L_x y L_y son las dimensiones de la caja.

Para este problema, considera a los electrones π de los PAHs como partículas en una caja bidimensional. En este caso, los números cuánticos n_x y n_y son **independientes**.

i. Para este problema, asume que el benceno tiene una longitud d tanto de largo (x) como de ancho (y). Deduce una fórmula general para las energías cuantizadas en PAHs lineales, en función de los números cuánticos n_x y n_y, la longitud d, el número de anillos fusionados w, y las constantes fundamentales h y m_e.

$$E = \frac{n_y^2}{d^2} + \frac{n_x^2}{w^2 d^2} \div \frac{h^2}{8m_e} = n_y^2 + \frac{n_x^2}{w^2} \div \frac{h^2}{8m_e d^2}$$

3 points

ii. El diagrama de niveles de energía que se muestra a continuación para el pentaceno muestra cualitativamente las energías y los números cuánticos n_x y n_y, para todos los niveles ocupados por electrones π y para el nivel de energía más bajo desocupado, con los electrones de espines opuestos representados como flechas hacia arriba y hacia abajo. Los niveles se encuentran rotulados con los números cuánticos (n_x; n_y).

Pentaceno:

__ (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

Nombre: Código:

El diagrama de niveles de energía para el antraceno se muestra a continuación. Ten en cuenta que algunos niveles pueden tener la misma energía. Rellena el diagrama de niveles de energía con el número correcto de flechas hacia arriba y hacia abajo para representar a los electrones π en el antraceno. Además, deberás completar los espacios entre paréntesis en dicho diagrama, los cuales corresponden a los números cuánticos (n_x; n_y). Completa esos espacios en blanco con los valores pertinentes de n_x y n_y para todos los niveles de energía ocupados y para el nivel de energía más bajo desocupado.

Anthracene:

__ (__; __)
__(_6_; _1_) __ (_3_; _2_)
↑↓ (_2_; _2_)
↑↓ (_1_; _2_)
↑↓ (_5_; _1_)
↑↓ (_4_; _1_)
↑↓ (_3_; _1_)
↑↓ (_2_; _1_)
↑↓ (_1_; _1_)

2 points for the correct placement of electrons and correct number of π electrons
2 points for the correct assignment of quantum numbers
4 points total
Note: Not penalty for labeling additional unoccupied energy levels

iii. Utiliza este modelo para crear un diagrama de niveles de energía para el benceno y completa los niveles de energía pertinentes con electrones. Incluye los niveles de energía ocupados y el nivel de energía más bajo desocupado. Identifica cada nivel de energía en tu diagrama con los correspondientes n_x, n_y. No asumas que el modelo de la partícula en una caja cuadrada utilizado aquí da los mismos niveles de energía que otros modelos.

Benzene:

__ (_2_; _2_)
↑↓ (_2_; _1_) ↑↓ (_1_; _2_)
↑↓ (_1_; _1_)

2 points for the correct energy diagram
2 points for the correct placement of electrons and correct number of π electrons
2 points for the correct assignment of quantum numbers
6 points total

Nombre: Código:

iv. Generalmente, la reactividad de los PAHs está relacionada inversamente con la diferencia de energía *ΔE* entre el nivel de energía más alto ocupado por electrones π y el nivel de energía más bajo desocupado. Calcula la diferencia de energía *ΔE* (en Julios) entre el nivel de energía más alto ocupado y el nivel de energía más bajo desocupado para el benceno, el antraceno y el pentaceno. Utiliza tus resultados de los apartados ii) y iii) para el antraceno o el benceno, respectivamente. En el caso de que no hayas podido resolver esos apartados, utiliza (2; 2) para el nivel de energía más alto ocupado y (3; 2) para el nivel de energía más bajo desocupado, para ambas moléculas (pueden tratarse de valores no reales).

ΔE for benzene: $\Delta E = E(2;2) - E(1;2) = 3\frac{h^2}{8m_e d^2} = 3.14\times10^{-18} J$

Alternate solution:

$\Delta E = E(3;2) - E(2;2) = 5\frac{h^2}{8m_e d^2} = 5.23\times10^{-18} J$

ΔE for anthracene: $\Delta E = E(6;1) - E(2;2) = \frac{5}{9}\frac{h^2}{8m_e d^2} = 5.81\times10^{-19} J$

Alternate solution:

$\Delta E = E(3;2) - E(2;2) = \frac{5}{9}\left(\frac{h^2}{8m_e d^2}\right) = 5.81\times10^{-19} J$

ΔE for pentacene: $\Delta E = E(3;2) - E(9;1) = \frac{3}{25}\frac{h^2}{8m_e d^2} = 1.26\times10^{-19} J$

1 point for each, 3 points total

Ordena el benceno (**B**), el antraceno (**A**) y el pentaceno (**P**) en orden de reactividad creciente, colocando las letras correspondientes de izquierda a derecha, en el siguiente recuadro.

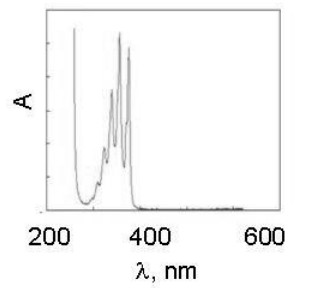
B **A** **P**

Menos reactivo ----------> Más reactivo

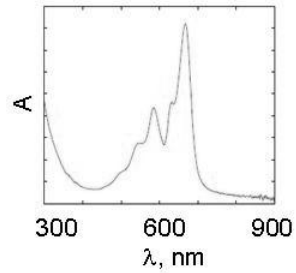
1 point for correct ranking

Nombre: Código:

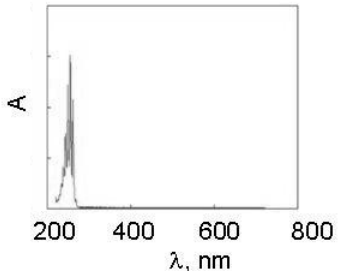
v. A continuación se muestran los espectros de absorción electrónicos (absorbancia vs. longitud de onda) para el benceno (**B**), el antraceno (**A**) y el pentaceno (**P**). Realizando un análisis cualitativo del modelo de la partícula en una caja, indica a qué molécula corresponde cada espectro, escribiendo la letra apropiada en el recuadro a su derecha.



A



P

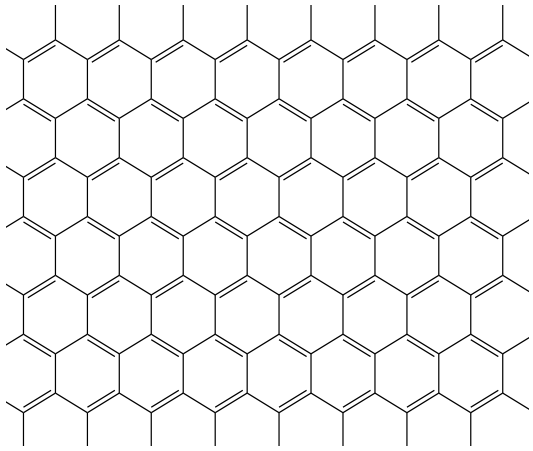


B

2 points: 0 correct = 0 points, 1 correct = 1 point , all correct = 2 points

c. El grafeno corresponde a una lámina de átomos de carbono, organizados en un patrón en dos dimensiones tipo "panal de abejas". Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con una longitud infinita en las dos dimensiones. Andrei Geim y Konstantin Novoselov fueron galardonados en 2010 con el Premio Nobel de Física, por sus innovadores experimentos con grafeno.

Considera una lámina de grafeno con dimensiones del plano de: L_x = 25 nm y L_y = 25 nm. Una sección de esta lámina se muestra a continuación.



i. El área de una unidad hexagonal de 6 carbonos es ~52400 pm^2. Calcula el número de electrones π en una lámina de grafeno de (25 nm × 25 nm). Para este problema puedes ignorar los electrones del borde (es decir, aquellos por fuera de los hexágonos completos en la figura).

The number of hexagonal units in the graphene sheet:

$$N_{units} = \frac{Area_{graphene\ sheet}}{Area_{unit}} = \frac{(25\ nm)^2}{52400\ pm^2} = 12000\ units$$

2points

Since each carbon atom in a graphene sheet is shared by three hexagonal units, each unit of the area 52400 pm^2 contains 6/3=2 carbon atoms contributing 2 π-electrons total.

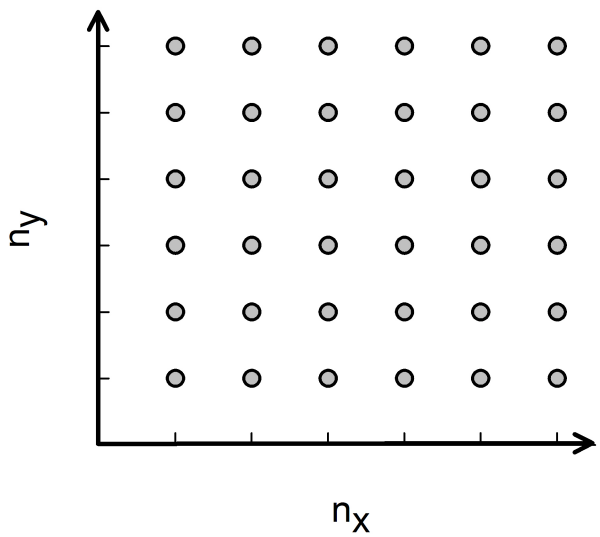
2points

Therefore, 12000 units contribute 12000 pairs of π-electrons.
Answer: 24,000 electrons.

1 point; total is 5 points

ii. Podemos considerar a los electrones π en el grafeno como electrones libres en una caja bidimensional.
En sistemas que contienen un número grande de electrones, no existe un único nivel ocupado de más alta energía, ya que existen muchos niveles de aproximadamente la misma energía, y por encima de ellos los restantes están vacíos. Estos estados ocupados

de más alta energía determinan el llamado nivel de Fermi. El nivel de Fermi en el grafeno consiste en combinaciones múltiples de los números cuánticos n_x y n_y. Determina la energía del nivel de Fermi para una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm × 25 nm, relativa al nivel más bajo ocupado. El nivel más bajo ocupado tiene una energía distinta de cero; de todas formas, es despreciable, y puede asumirse igual a cero. Para resolver este problema, puede ser útil representar a los estados cuánticos (n_x, n_y) como puntos en un gráfico bidimensional (como se muestra a continuación) y considerar cómo los niveles de energía se llenan con pares de electrones. Para el número de electrones utiliza tu resultado del apartado (**i**). Si no has podido resolver el apartado (**i**), utiliza un valor de 1000 (el cual puede tratarse de un valor no real).



Two electrons fill each state, so the Fermi level has 12000 filled levels. This corresponds to the number of (n_x,n_y) pairs that are occupied.

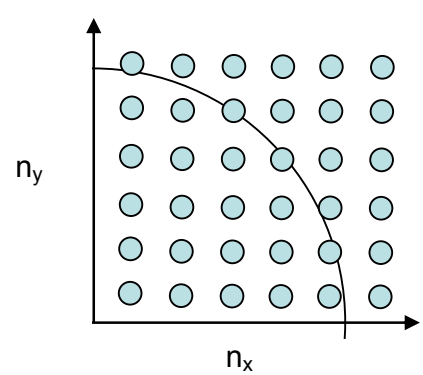
Since L_x=L_y and the lowest energy level's energy is approximated as zero,

$$\Delta E = E_{highest_occupied} = \left(n_x^{\ 2} + n_y^{\ 2}\right)\frac{h^2}{8m_e L^2}$$

1 point

This is rearranged to the equation of a circle.

$$R^2 = \left(n_x^{\ 2} + n_y^{\ 2}\right) = \frac{E8m_e L^2}{h^2} = cons\tan t$$



2 points

The area of the populated grid is $Area_{grid} = \frac{\pi R^2}{4}$.

The area of each quantum number pair is 1.

1 point

Therefore, the number of points is given as

$$N_{points} = \frac{Area_{grid}}{Area_{pair}} = \frac{\pi R^2}{4} = N_{states} = 12000$$

1 point

Rearranging and solving for energy yields the Fermi energy.

$$N_{states} = \frac{\pi R^2}{4} = \frac{\pi 8 m_e L^2 E}{4h^2} = 12000$$

$$E = \frac{4h^2(12000)}{\pi 8 m_e L^2} = 1.48 \times 10^{-18} J$$

3 points

Total: 8 points

Alternate solution:

$$N_{states} = \frac{\pi R^2}{4} = \frac{\pi 8 m_e L^2 E}{4h^2} = 1000$$

$$E = \frac{4h^2(1000)}{\pi 8 m_e L^2} = 1.23 \times 10^{-19} J$$

iii. La conductividad de los materiales tipo grafeno se relaciona de forma inversa con la diferencia de energía entre el nivel más bajo desocupado y el más alto ocupado. Utiliza tus análisis y conocimientos de los electrones π en los PAHs y en el grafeno para predecir si la conductividad de una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm × 25 nm, a una temperatura dada, es menor, igual o mayor que la conductividad de una lámina cuadrada de grafeno de 1 m × 1 m (la más grande obtenida hasta la fecha). Marca con un círculo la respuesta correcta:

menor igual mayor

The energy gaps decrease with the graphene sample size increase and the conductivity increases as the energy gap decreases.

2 points