



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Name:

Code: GRC

Οδηγίες

- Γράψε το όνομα και τον κωδικό σου σε κάθε σελίδα.
- Το φυλλάδιο εξέτασης αυτό περιλαμβάνει 8 προβλήματα, ένα Περιοδικό Πίνακα και έχει έκταση 49 σελίδων.
- Έχεις στη διάθεσή σου 5 ώρες για να ολοκληρώσεις την εξέταση. Θα ξεκινήσεις όταν σου δοθεί εντολή **START**.
- Χρησιμοποίησε μόνο το στυλό και την υπολογιστική μηχανή που σου δόθηκε.
- Όλα τα αποτελέσματα πρέπει να αναγράφονται στο αντίστοιχο κατάλληλο τετράγωνο. Οτιδήποτε γράφετε εκτός δε θα βαθμολογείται. Για πρόχειρο να χρησιμοποιείς τη πίσω σελίδα του κάθε φύλλου.
- Όπου χρειάζεται γράφε όλους τους σχετικούς υπολογισμούς στα αντίστοιχα τετράγωνα. Θα πέρνεις όλες τις μονάδες, για τις ορθές απαντήσεις, μόνο όταν φαίνεται ο τρόπος που εργάστηκες.
- Όταν τελειώσεις την εξέταση τοποθέτησε τα φυλλάδια στο φάκελο που δίνεται. Μη σφραγήσεις το φάκελο.
- Θα πρέπει να **σταματήσεις** να γράφεις μόλις δοθεί η εντολή **STOP**.
- Μη φύγεις από τη θέση σου πριν σου δοθεί η σχετική οδηγία από τους επιτηρητές.
- Η επίσημη Αγγλική Έκδοση της εξέτασης είναι στη διάθεση σου, κατόπιν αιτήματος, μόνο για διευκρινήσεις.

Φυσικές σταθερές, Τύποι και Εξισώσεις

Σταθερά Avogadro, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Σταθερά Boltzmann, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Παγκόσμια σταθερά των αερίων, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ταχύτητα φωτός, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Σταθερά Planck, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Μάζα ηλεκτρονίου, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard πίεση, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Ατμοσφαιρική πίεση, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Μηδέν της κλίμακας Celsius scale, 273.15 K

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 picometer (pm) = 10^{-12} m

Εξίσωση κύκλου, $x^2 + y^2 = r^2$

Επιφάνεια κύκλου, πr^2

Περίμετρος κύκλου, $2\pi r$

Όγκος σφαίρας, $4\pi r^3/3$

Επιφάνεια σφαίρας, $4\pi r^2$

Νόμος περίθλασης του Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name:

Code: GRC

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1	1.00794 H 0.28	3	6.941 Li	11	22.9898 Na	19	39.0983 K	37	85.4678 Rb	55	132.905 Cs	87	(223.02) Fr	20	40.078 Ca	38	87.62 Sr	36	83.80 Kr	34	78.96 Se	32	72.61 Ge	30	65.39 Zn	28	58.6934 Ni	26	55.845 Fe	24	51.9961 Cr	22	47.867 Ti	20	44.9559 Sc	19	39.0983 K	17	35.4527 Cl	15	30.9738 P	13	26.9815 Al	11	22.9898 Na	9	18.9984 F	7	14.0067 N	5	10.811 B	3	6.941 Li	1	1.00794 H 0.28																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
		4		12		20		38		56		88		28		46		64		82		100		118		136		154		172		190		208		226		244		262		280		298		316		334		352		370		388		406		424		442		460		478		496		514		532		550		568		586		604		622		640		658		676		694		712		730		748		766		784		802		820		838		856		874		892		910		928		946		964		982		1000		1018		1036		1054		1072		1090		1108		1126		1144		1162		1180		1198		1216		1234		1252		1270		1288		1306		1324		1342		1360		1378		1396		1414		1432		1450		1468		1486		1504		1522		1540		1558		1576		1594		1612		1630		1648		1666		1684		1702		1720		1738		1756		1774		1792		1810		1828		1846		1864		1882		1900		1918		1936		1954		1972		1990		2008		2026		2044		2062		2080		2098		2116		2134		2152		2170		2188		2206		2224		2242		2260		2278		2296		2314		2332		2350		2368		2386		2404		2422		2440		2458		2476		2494		2512		2530		2548		2566		2584		2602		2620		2638		2656		2674		2692		2710		2728		2746		2764		2782		2800		2818		2836		2854		2872		2890		2908		2926		2944		2962		2980		2998		3016		3034		3052		3070		3088		3106		3124		3142		3160		3178		3196		3214		3232		3250		3268		3286		3304		3322		3340		3358		3376		3394		3412		3430		3448		3466		3484		3502		3520		3538		3556		3574		3592		3610		3628		3646		3664		3682		3700		3718		3736		3754		3772		3790		3808		3826		3844		3862		3880		3898		3916		3934		3952		3970		3988		4006		4024		4042		4060		4078		4096		4114		4132		4150		4168		4186		4204		4222		4240		4258		4276		4294		4312		4330		4348		4366		4384		4402		4420		4438		4456		4474		4492		4510		4528		4546		4564		4582		4600		4618		4636		4654		4672		4690		4708		4726		4744		4762		4780		4798		4816		4834		4852		4870		4888		4906		4924		4942		4960		4978		4996		5014		5032		5050		5068		5086		5104		5122		5140		5158		5176		5194		5212		5230		5248		5266		5284		5302		5320		5338		5356		5374		5392		5410		5428		5446		5464		5482		5500		5518		5536		5554		5572		5590		5608		5626		5644		5662		5680		5698		5716		5734		5752		5770		5788		5806		5824		5842		5860		5878		5896		5914		5932		5950		5968		5986		6004		6022		6040		6058		6076		6094		6112		6130		6148		6166		6184		6202		6220		6238		6256		6274		6292		6310		6328		6346		6364		6382		6400		6418		6436		6454		6472		6490		6508		6526		6544		6562		6580		6598		6616		6634		6652		6670		6688		6706		6724		6742		6760		6778		6796		6814		6832		6850		6868		6886		6904		6922		6940		6958		6976		6994		7012		7030		7048		7066		7084		7102		7120		7138		7156		7174		7192		7210		7228		7246		7264		7282		7300		7318		7336		7354		7372		7390		7408		7426		7444		7462		7480		7498		7516		7534		7552		7570		7588		7606		7624		7642		7660		7678		7696		7714		7732		7750		7768		7786		7804		7822		7840		7858		7876		7894		7912		7930		7948		7966		7984		8002		8020		8038		8056		8074		8092		8110		8128		8146		8164		8182		8200		8218		8236		8254		8272		8290		8308		8326		8344		8362		8380		8398		8416		8434		8452		8470		8488		8506		8524		8542		8560		8578		8596		8614		8632		8650		8668		8686		8704		8722		8740		8758		8776		8794		8812		8830		8848		8866		8884		8902		8920		8938		8956		8974		8992		9010		9028		9046		9064		9082		9100		9118		9136		9154		9172		9190		9208		9226		9244		9262		9280		9298		9316		9334		9352		9370		9388		9406		9424		9442		9460		9478		9496		9514		9532		9550		9568		9586		9604		9622		9640		9658		9676		9694		9712		9730		9748		9766		9784		9802		9820		9838		9856		9874		9892		9910		9928		9946		9964		9982		10000		10018		10036		10054		10072		10090		10108		10126		10144		10162		10180		10198		10216		10234		10252		10270		10288		10306		10324		10342		10360		10378		10396		10414		10432		10450		10468		10486		10504		10522		10540		10558		10576		10594		10612		10630		10648		10666		10684		10702		10720		10738		10756		10774		10792		10810		10828		10846		10864		10882		10900		10918		10936		10954		10972		10990		11008		11026		11044		11062		11080		11098		11116		11134		11152		11170		11188		11206		11224		11242		11260		11278		11296		11314		11332		11350		11368		11386		11404		11422		11440		11458		11476		11494		11512		11530		11548		11566		11584		11602		11620		11638		11656		11674		11692		11710		11728		11746		11764		11782		11800		11818		11836		11854		11872		11890		11908		11926		11944		11962		11980		11998		12016		12034		12052		12070		12088		12106		12124		12142		12160		12178		12196		12214		12232		12250		12268		12286		12304		12322		12340		12358		12376		12394		12412		12430		12448		12466		12484		12502		12520		12538		12556		12574		12592		12610		12628		12646		12664		12682		12700		12718		12736		12754		12772		12790		12808		12826		12844		12862		12880		12898		12916		12934		12952		12970		12988		13006		13024		13042		13060		13078		13096		13114		13132		13150		13168		13186		13204		13222		13240		13258		13276		13294		13312		13330		13348		13366		13384		13402		13420		13438		13456		13474		13492		13510		13528		13546		13564		13582		13600		13618		13636		13654		13672		13690		13708		13726		13744		13762		13780		13798		13816		13834		13852		13870		13888		13906		13924		13942		13960		13978		13996		14014		14032		14050		14068		14086		14104		14122		14140		14158		14176		14194		14212		14230		14248		14266		14284		14302		14320		14338		14356		14374		14392		14410		14428		14446		14464		14482		14500		14518		14536		14554		14572		14590		14608		14626		14644		14662		14680		14698		14716		14734		14752		14770	

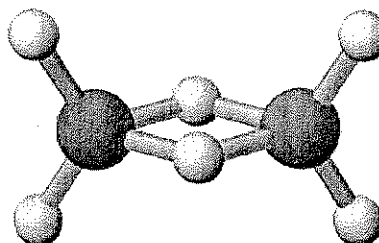
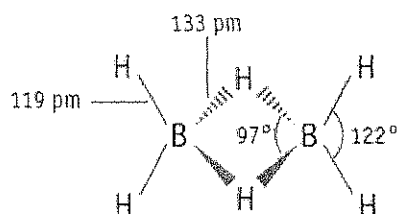
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1

7.5% του συνόλου.

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

α. Υδρίδια και άλλες ενώσεις του Βορίου.

Η Χημεία των υδριδίων του βορίου αναπτύχθηκε αρχικά από τον Alfred Stock (1876-1946). Περισσότερα από 20 ουδέτερα μόρια υδριδίων του βορίου με τον γενικό τύπο B_xH_y έχουν ήδη χαρακτηριστεί. Το απλούστερο υδρίδιο του βορίου είναι το διβοράνιο, B_2H_6 .



- i. Χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα να βρείς το μοριακό τύπο δύο άλλων μελών της σειράς των υδριδίων του βορίου **A** και **B** (A και B)

Ουσία	Κατάσταση (25°C, 1 bar)	Περιεκτικότητα % κ.β. σε Βόριο	Μάζα ανα mol (g/mol)
A	Υγρή	83.1	65.1
B	Στερεά	88.5	122.2

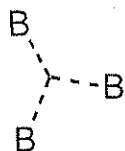
A = _____

B = _____

ii. Το βραβείο Nobel Χημείας απονεμήθηκε στον William Lipscomb το 1976 για τις «μελέτες επάνω στη δομή των υδριδίων του βορίου που διαφωτίζουν το πρόβλημα του χημικού δεσμού» στις ενώσεις αυτές. Ο Lipscomb διαπίστωσε ότι σε όλα τα υδρίδια του βορίου, κάθε άτομο βορίου συνδέεται με ένα κανονικό δεσμό 2 ηλεκτρονίων με τουλάχιστον ένα άτομο H (B-H). Ωστόσο, υπάρχουν και επιπλέον δεσμοί διαφόρων τύπων και έτσι ανέπτυξε ένα σχήμα για την περιγραφή της δομής των βορανίων επινοώντας τον αριθμό *styx*, όπου:

s: είναι ο αριθμός των B-H-B γεφυρών στο μόριο

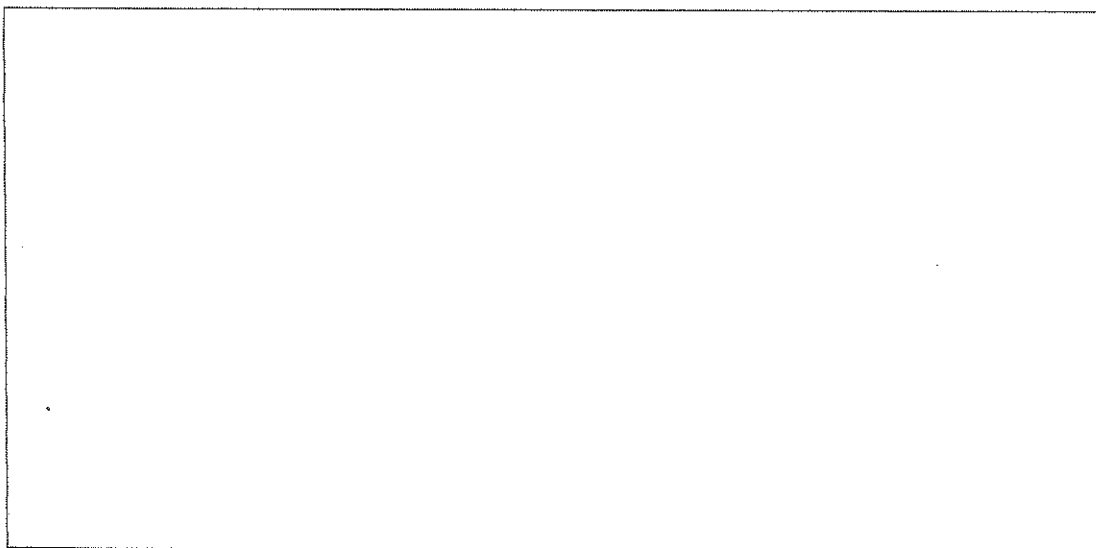
t: είναι ο αριθμός των 3-κέντρων BBB δεσμών στο μόριο



y: είναι ο αριθμός των 2-κέντρων BB δεσμών στο μόριο

x: είναι ο αριθμός των BH₂ ομάδων στο μόριο

Ο αριθμός *styx* για το διβοράνιο B₂H₆ είναι 2002. Να προτείνεις μία δομή για το τετραβοράνιο B₄H₁₀, που έχει αριθμό *styx* 4012.



Name:

Code: GRC

iii. Μία ένωση του Βορίου αποτελείται από Βόριο, Άνθρακα, Χλώριο και Οξυγόνο. (B_4CCl_6O). Φασματοσκοπικές μελέτες έδειξαν ότι το μόριο έχει 2 τύπους ατόμων B, έναν με τετραεδρική και έναν με επίπεδη τριγωνική συμμετρία, με αναλογία των δύο τύπων B 1:3, αντίστοιχα. Τα φάσματα αυτά συμφωνούν με την ύπαρξη τριπλού δεσμού CO στο μόριο. Θεωρώντας δεδομένο ότι ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι B_4CCl_6O , να προτείνεις μία δομή (συντακτικό τύπο) για το μόριο.

Δομή:

Name:

Code: GRC

b. Θερμοχημεία των ενώσεων του Βορίου

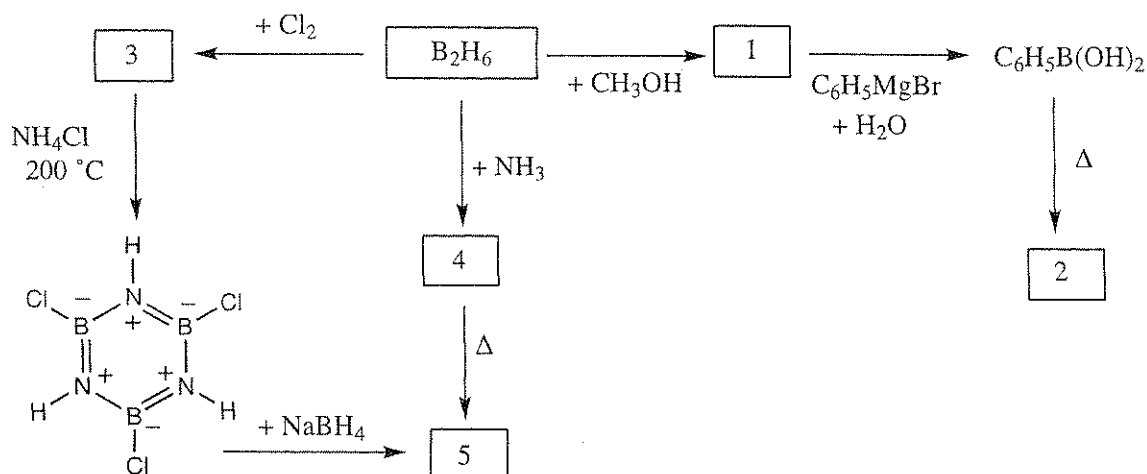
Υπολόγισε την ενθαλπία διάσπαση του απλού δεσμού B-B στο $B_2Cl_4(g)$, χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα.

Δεσμός	Ενθαλπία διάσπασης δεσμού (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Ένωση	ΔH_f° (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489

c. Χημεία του διβορανίου

Δώσε το συντακτικό τύπο και τη δομή κάθε ένωσης που συμβολίζεται με αριθμό στο παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων. Όλες οι ενώσεις που συμβολίζονται με αριθμούς περιέχουν Βόριο.



Σημειώσεις:

- Το σημείο βρασμού της ένωσης 5 είναι $55^\circ C$.
- Σε όλες τις αντιδράσεις έχει χρησιμοποιηθεί περίσσεια αντιδραστηρίων.
- Η ελάττωση του σημείου πήξεως του διαλύματος που προκύπτει με διάλυση 0.312 g της ένωσης 2 σε 25.0 g βενζολίου, είναι $0.205^\circ C$. Η Κρυοσκοπική σταθερά (ελάττωσης του σημείου πήξεως) του βενζολίου είναι $5.12^\circ C/\text{molality}$.

Name:

Code: GRC

Αριθμός	Μοριακή Δομή της Ένωσης
1	
2	
3	
4	
5	

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2

7.8% του συνόλου.

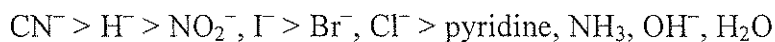
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Ενώσεις του Pt(II), Ισομερή και το *Trans* φαινόμενο.

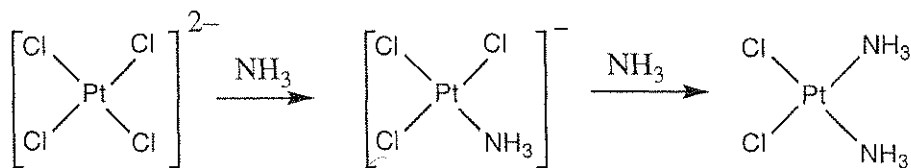
Ο λευκόχρυσος (Pt) και άλλα μέταλλα της Ομάδας 10 σχηματίζουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων των συμπλόκων αυτών έχει μελετηθεί διεξοδικά. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι κατά τις αντιδράσεις υποκατάστασης των συμπλόκων αυτών, διατηρείται η στερεοχημική δομή.



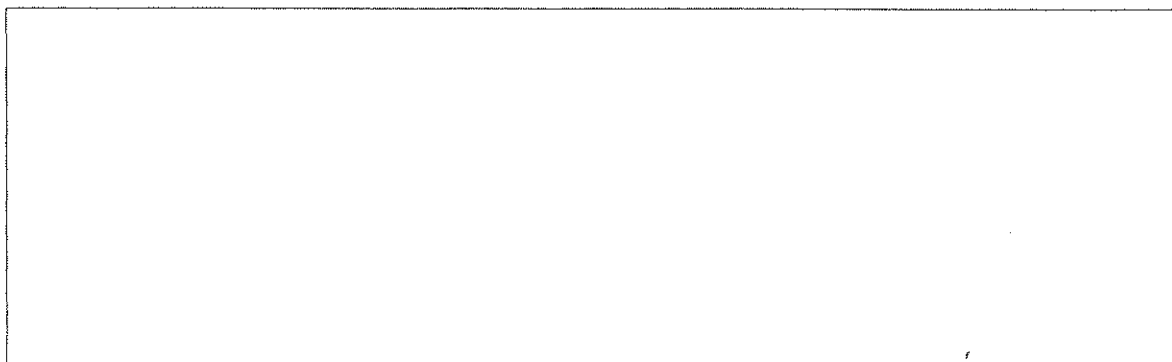
Είναι επίσης γνωστό ότι η ταχύτητα της αντίδρασης υποκατάστασης του υποκαταστάτη X από τον Y εξαρτάται από τη φύση του ligand που βρίσκεται στη θέση *trans* ως προς το X, δηλ. από τον ligand T (στο παραπάνω σχήμα). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως ***trans* φαινόμενο (*trans effect*)**. Όταν ο T είναι ένα από τα μόρια ή ιόντα της παρακάτω σειράς, η ταχύτητα της υποκατάστασης στην *trans* θέση ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.



Η παρασκευή των *cis*- και *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ εξαρτάται από το *trans* φαινόμενο. Η παρασκευή του *cis*-ισομερούς, (ένος αντικαρκινικού φαρμάκου χημειοθεραπείας, με κοινή ονομασία cisplatin) περιλαμβάνει την αντίδραση του K₂PtCl₄ με αμμωνία.



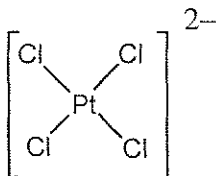
i. Σχεδιάσε όλα τα στερεοϊσομερή του τετραγωνικού επίπεδου συμπλόκου του Pt(II) που έχουν μοριακό τύπο $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (όπου py: πυριδίνη, pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).



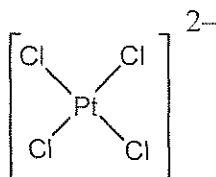
ii. Δώσε διαγραμματικά τη σειρά των αντιδράσεων που περιγράφουν, για κάθε ένα από τα στερεοϊσομερή του $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$, την παρασκευή του σε υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήρια PtCl_4^{2-} , NH_3 , και NO_2^- . Να συμπεριλάβεις στο διάγραμμα το ή τα ενδιάμεσα σύμπλοκα (αν υπάρχουν).

Οι αντιδράσεις ελέγχονται κινητικά από το trans-φαινόμενο.

cis-isomer:

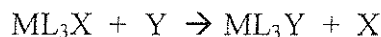


trans-isomer:



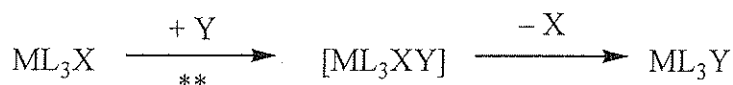
β. Κινητική Μελέτη των Αντιδράσεων Υποκατάστασης των Επίπεδων Τετραγωνικών Συμπλόκων.

Η υποκατάσταση του ligand X από τον Y στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα



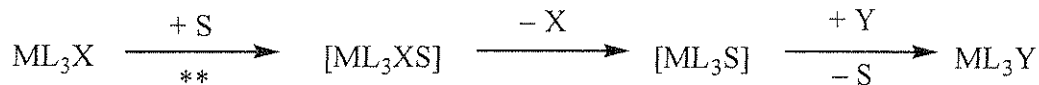
μπορεί να λάβει χώρα με τον έναν ή και με τους δύο παρακάτω τρόπους :

- *Άμεση υποκατάσταση:* Ο εισερχόμενος ligand συνδέεται στο κεντρικό άτομο, σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο με αριθμό συναρμογής 5, από το οποίο αποσπάται γρήγορα ο ligand X, δίνοντας το προϊόν ML_3Y .



** = το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, με σταθερά ταχύτητας = k_Y

- *Υποβοηθούμενη από το διαλύτη υποκατάσταση:* Ένα μόριο διαλύτη S συνδέεται στο κεντρικό άτομο και προκύπτει ML_3XS . Κατόπιν το X αποσπάται και προκύπτει το ML_3S . Η αντικατάσταση του S από το Y λαμβάνει χώρα γρήγορα και παράγεται το τελικό προϊόν ML_3Y .



** = το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, με σταθερά = k_S

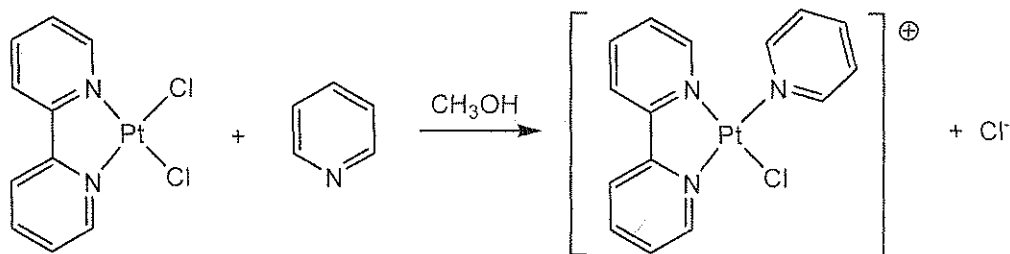
Ο νόμος της ταχύτητας για τέτοιες αντιδράσεις υποκατάστασης είναι

$$\text{Ταχύτητα (Rate)} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Όταν $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, τότε ταχύτητα (Rate) = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Οι τιμές των k_S και k_Y εξαρτώνται από τα αντιδρώντα συστατικά και τον διαλύτη.

Ένα παράδειγμα είναι η υποκατάσταση του ligand Cl^- σε ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο του Pt(II) του τύπου ML_2X_2 , από πυριδίνη ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Οι αντιδράσεις που δόθηκαν παραπάνω για τα ML_3X ισχύουν και για τα σύμπλοκα του τύπου ML_2X_2 .



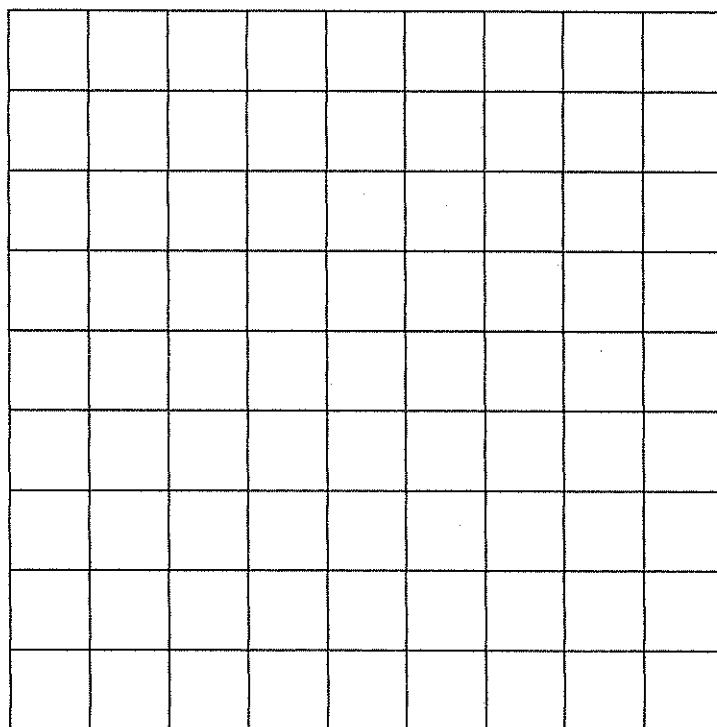
Δεδομένα για την αντίδραση σε μεθανόλη στους 25 °C, στην οποία ισχύει ότι $[\text{pyridine}] \gg [\text{συγκέντρωση συμπλόκου Pt}]$, δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Name:

Code: GRC

Συγκέντρωση πυριδίνης, [pyridine] (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. Υπολόγισε τις τιμές των k_S και k_Y . Δώσε τις κατάλληλες μονάδες μέτρησης για κάθε σταθερά ταχύτητας. Το πλέγμα γραμμών δίνεται, αν επιθυμείς να το χρησιμοποιήσεις ως σύστημα αξόνων.

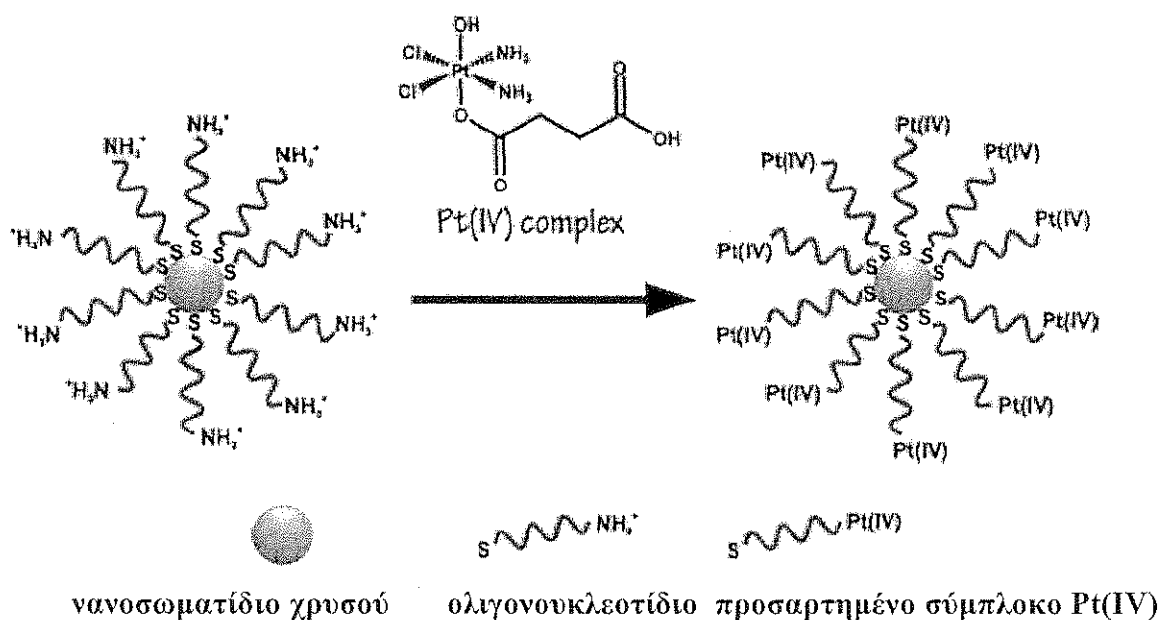


- ii. Όταν $[\text{pyridine}] = 0.10 \text{ mol/L}$, ποιο από τα παρακάτω είναι αληθές;
(Βάλε ✓ (Tick) στο κουτάκι δίπλα στη σωστή απάντηση.)

☐	Το μεγαλύτερο μέρος του παραγώγου της πυριδίνης προέρχεται από τον μηχανισμό υποκατάστασης (k_s) που είναι υποβοηθούμενη από τον διαλύτη
☐	Το μεγαλύτερο μέρος του παραγώγου της πυριδίνης προέρχεται από την άμεση υποκατάσταση (k_Y).
☐	Οι δύο μηχανισμοί παράγουν συγκρίσιμες ποσότητες παραγώγου.
☐	Δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα σχετικά με την αναλογία των παραγώγων των δύο μηχανισμών.

c. Ένας χημειοθεραπευτικός παράγοντας

Σε μία προσπάθεια να κατευθύνει αποτελεσματικότερα το cisplatin προς τα καρκινικά κύτταρα η ομάδα του καθηγητή Lippard από το MIT προσάρτησε σύμπλοκα του Pt(IV) στα ολιγονουκλεοτίδια που βρίσκονται δεσμευμένα επάνω σε νανοσωματίδια χρυσού.



Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια χρυσού με διάμετρο 13 nm.

Σε κάθε νανοσωματίδιο χρυσού βρίσκονται προσκολλημένες 90 ολιγονουκλεοτιδικές ομάδες, με το 98% από αυτές να έχουν προσαρτημένο το σύμπλοκο του Pt (IV).

Θεώρησε ότι το δοχείο αντίδρασης που χρησιμοποιείται για την κατεργασία κυττάρων με το αντιδραστήριο των νανοσωματιδίων-σμπλόκου του Pt(IV) έχει όγκο 1.0 mL και ότι το διάλυμα περιέχει Pt με συγκέντρωση $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. **Υπολόγισε τη μάζα του χρυσού και του λευκοχρύσου που χρησιμοποιείται στο πείραμα.** (Η πυκνότητα του χρυσού είναι 19.3 g/cm^3 .)

Name:

Code: GRC

Μάζα λευκοχρύσου

Μάζα χρυσού

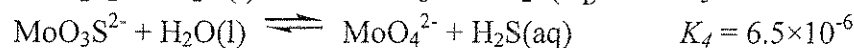
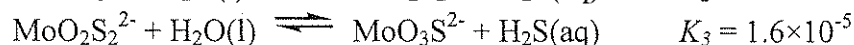
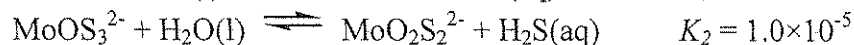
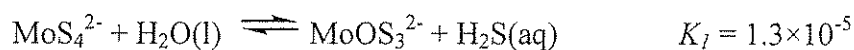
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3

7.5 % του συνόλου

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

Τα θειομολυβδαινικά ιόντα παράγονται από μολυβδαινικά ιόντα MoO_4^{2-} , με αντικατάσταση των ατόμων οξυγόνου με άτομα θείου. Στη φύση, τα θειομολυβδαινικά ιόντα βρίσκονται σε μέρη όπως στα βαθιά νερά της Μαύρης θάλασσας, όπου η βιολογική μείωση των θεικών, παράγει H_2S . Η μετατροπή του μολυβδαινικού σε θειομολυβδαινικό οδηγεί σε δραστική μείωση του διαλυμένου Mo, από το θαλασσινό νερό σε ιζήματα τα οποία καταβυθίζονται, εξαντλώντας τον ωκεανό από Mo, ενός απαραίτητου για τη ζωή ιχθυοστοιχείου.

Οι ακόλουθες αμφίδρομες αντιδράσεις περιγράφουν τις ισορροπίες που ρυθμίζουν τις σχετικές συγκεντρώσεις των μολυβδαινικών και θειομολυβδαινικών ιόντων σε αραιωμένο υδατικό διάλυμα.



- a. Αν στην ισορροπία, ένα διάλυμα περιέχει $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$ και $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S(aq)}$, ποια θα έπρεπε να είναι η συγκέντρωση του MoS_4^{2-} ;

Διαλύματα που περιέχουν $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} και MoS_4^{2-} εμφανίζουν κορυφές απορρόφησης σε μήκη κύματος του ορατού, στα 395 και 468 nm. Τα άλλα ιόντα, όπως και το H_2S , απορροφούν αμελητέα σε μήκη κύματος του ορατού. Οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης (ϵ) σε αυτά τα δύο μήκη κύματος δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

	ϵ στα 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ στα 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

β. Ένα διάλυμα που δεν είναι σε ισορροπία, περιέχει ένα μίγμα από MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} και $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ και καμία άλλη ουσία που να περιέχει Mo. Η συνολική συγκέντρωση όλων των ουσιών που περιέχουν Mo είναι $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. Σε μια κυψελίδα απορρόφησης των 10.0 cm, η απορρόφηση του διαλύματος στα 468 nm είναι 0.365 και στα 395 nm είναι 0.213. Υπολόγισε τις συγκεντρώσεις και των τριών ανιόντων που περιέχουν Mo σε αυτό το μίγμα.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

Name:

Code: GRC

c. Ένα διάλυμα που αρχικά περιέχει $2.0 \times 10^{-7} \text{ M MoS}_4^{2-}$, υδρολύεται σε ένα κλειστό σύστημα. Το παραγόμενο H_2S , αυξάνεται μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία. Υπολόγισε την τελική συγκέντρωση ισορροπίας του $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, και των πέντε ανιόντων που περιέχουν Mo (τα οποία είναι τα MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} και MoS_4^{2-}). Αγνόησε την πιθανότητα το H_2S να έχει ιοντιστεί προς HS^- υπό αυτές τις συνθήκες pH. (Το ένα τρίτο της βαθμολογίας δίνεται για να γράψεις τις έξι ξεχωριστές αντιδράσεις που αναφέρονται στο πρόβλημα, και τα δύο τρίτα της βαθμολογίας δίνονται για τον υπολογισμό των σωστών συγκεντρώσεων).

i. Γράψε τις έξι ξεχωριστές αντιδράσεις που καθορίζουν το σύστημα.

Name:

Code: GRC

ii. Υπολόγισε τις έξι συγκεντρώσεις, πραγματοποιώντας λογικές προσεγγίσεις, δίνοντας τις απαντήσεις σου με δύο σημαντικά ψηφία.

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____

MoOS_3^{2-} _____

MoS_4^{2-} _____

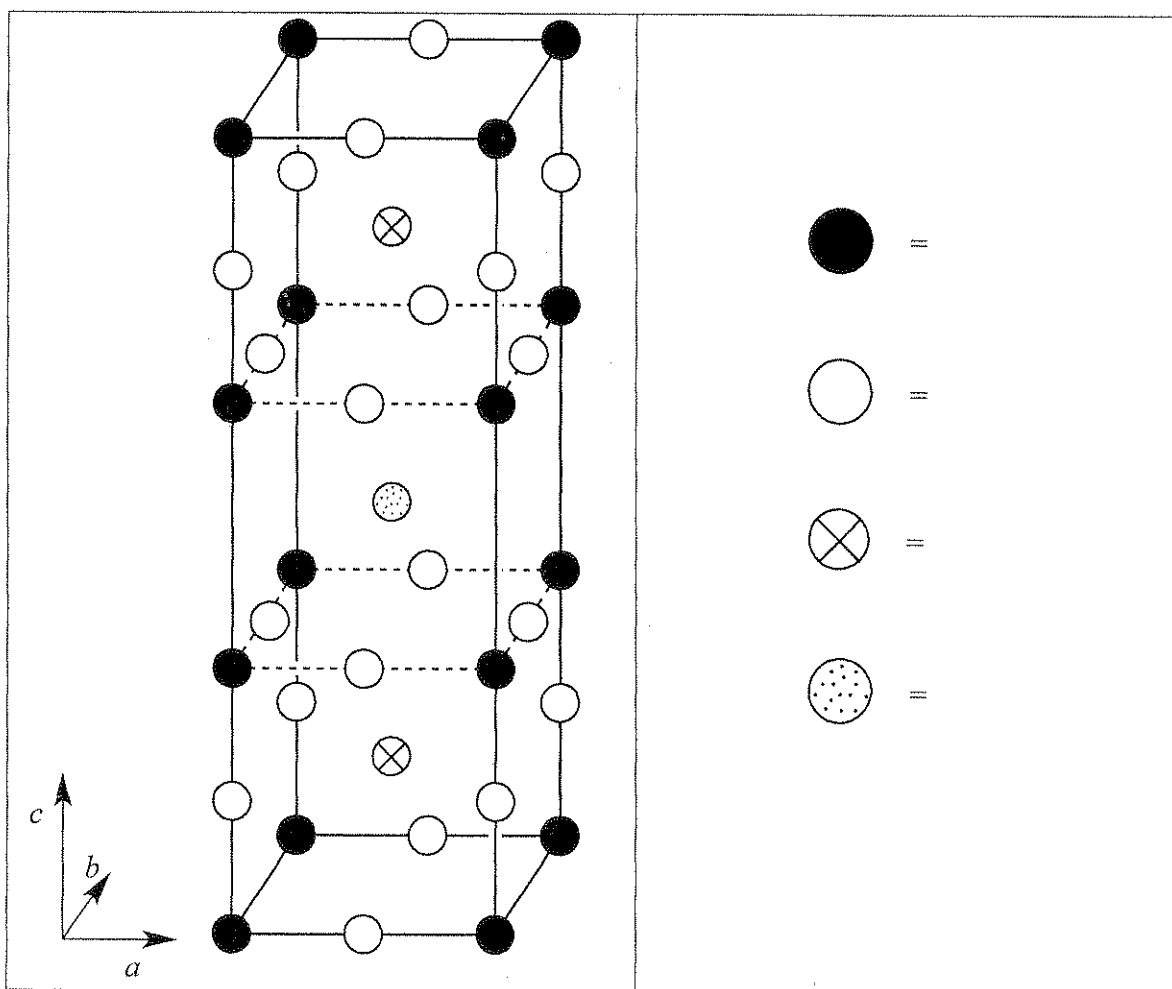
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 4

7.8% του συνόλου

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

Στη δεκαετία του 1980, ανακαλύφθηκε μια κατηγορία κεραμικών υλικών, που παρουσίαζε υπεραγωγιμότητα στην ασυνήθιστα υψηλή θερμοκρασία των 90K. Ένα τέτοιο υλικό περιέχει Ύτριο, Βάριο, Χαλκό και Οξυγόνο και αποκαλείται “YBCO”. Έχει ονομαστική σύνθεση $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, αλλά η πραγματική του σύνθεση μεταβάλλεται σύμφωνα με το χημικό τύπο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

- a. Μια μοναδιαία κυψελίδα μιας ιδεατής κρυσταλλικής δομής του YBCO φαίνεται παρακάτω. Προσδιόρισε ποιο στοιχείο αντιπροσωπεύει κάθε κύκλος του σχήματος.



Name:

Code: GRC

Στην πραγματικότητα η δομή είναι ορθορομβική ($a \neq b \neq c$), αλλά είναι κατά προσέγγιση τετραγωνική με $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Ένα δείγμα YBCO με $\delta=0.25$, μελετάται με περίθλαση ακτίνων X, χρησιμοποιώντας την K α ακτινοβολία του Cu ($\lambda=154.2$ pm). Η μικρότερη γωνία ανάκλασης (λόγω της ενισχυτικής συμβολής από περίθλαση) που παρατηρήθηκε είναι $2\theta=7.450^\circ$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $a = b = (c/3)$, υπολόγισε τις τιμές a και c .

$a =$

$c =$

c. Εκτίμησε την πυκνότητα αυτού του δείγματος YBCO (με $\delta=0.25$) σε g cm^{-3} . Αν δεν έχεις τις τιμές για τα a και c από το ερώτημα (b), τότε χρησιμοποίησε $a=500$. pm, $c=1500$. pm.

Πυκνότητα =

d. Όταν το YBCO διαλύεται σε 1.0M υδατικό διάλυμα HCl, παρατηρούνται φυσαλίδες αερίου (που προσδιορίστηκε με αέρια χρωματογραφία ότι είναι O_2). Μετά από βρασμό για 10 λεπτά για να απομακρυνθούν τα διαλυμένα αέρια, το διάλυμα αντιδρά με περίσσεια διαλύματος KI, και λαμβάνει ένα χρώμα κίτρινο-καφέ. Αυτό το διάλυμα μπορεί να ογκομετρηθεί με διάλυμα θειοθεικών με δείκτη αμύλου. Αν το YBCO προστεθεί απευθείας σε ένα διάλυμα KI 1.0M και HCl 1.0M, σε αδρανές περιβάλλον Ar, το διάλυμα μετατρέπεται σε κίτρινο-καφέ αλλά δεν εκλύεται αέριο.

- i. Να γράψεις την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν στερεό $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ διαλύεται σε υδατικό HCl με έκλυση O_2 .

- ii. Να γράψεις την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν το διάλυμα του ερωτήματος (i) αντιδρά με περίσσεια KI, σε όξινο διάλυμα μετά την απομάκρυνση του εκλυόμενου O_2 .

Name:

Code: GRC

iii. Γράψε την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν το διάλυμα του ερωτήματος (ii) ογκομετρείται με θειοθειικά ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

iv. Γράψε την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν στερεό $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ διαλύεται σε υδατικό HCl που περιέχει περίσσεια KI σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar .

ε. Έχουν παρασκευαστεί δύο πρότυπα δείγματα του YBCO με άγνωστη τιμή του δ . Το πρώτο δείγμα διαλύθηκε σε 5mL υδατικού διαλύματος HCl, εκλύοντας O_2 . Μετά από βρασμό για την απομάκρυνση των αερίων, ψύχουμε και προσθέτουμε 10mL του διαλύματος KI 0.7M, σε αδρανές περιβάλλον Ar και ογκομετρούμε με θειοθειικά, με δείκτη αμύλου. Απαιτήθηκαν 1.542×10^{-4} mol θειοθεικών. Το δεύτερο δείγμα του YBCO προστέθηκε απευθείας σε 7mL ενός διαλύματος KI 1.0M και HCl 0.7M, σε αδρανές περιβάλλον Ar, και για την ογκομέτρησή του απαιτήθηκαν 1.696×10^{-4} mol θειοθεικών.

i. Υπολόγισε τον αριθμό των mol του Cu σε καθένα από τα δείγματα του YBCO.

ii. Υπολόγισε την τιμή του δ για αυτά τα δύο δείγματα του YBCO.

$\delta =$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 5

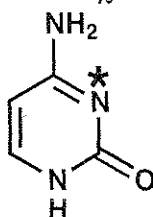
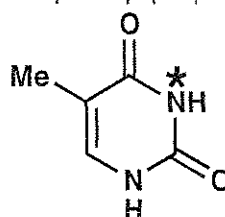
7.0 % του συνόλου

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

Το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) είναι ένα από τα θεμελιώδη μόρια της ζωής. Αυτή η ερώτηση εξετάζει τρόπους με τους οποίους η μοριακή δομή του DNA μπορεί να τροποποιηθεί, τόσο στη φύση όσο και με τρόπους που μπορεί να επινοήσει ο άνθρωπος.

a. Σκεφτείτε τις βάσεις της πυριμιδίνης (Pyrimidine), κυτοσίνης (cytosine, **C**) και θυμίνης (Thymine, **T**). Στη μια από αυτές τις βάσεις το άτομο που ονομάζεται N-3 (σημειωμένο με *) αποτελεί μία κοινή πυρηνόφιλη θέση κατά την αλκυλίωση μονόκλωνου DNA (single strand DNA), ενώ στην άλλη βάση όχι.

i. Κύκλωσε τη βάση **C** ή **T** που έχει το περισσότερο πυρηνόφιλο N-3 άτομο.

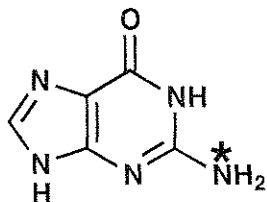
**C****T**

(i)	C	T
-----	----------	----------

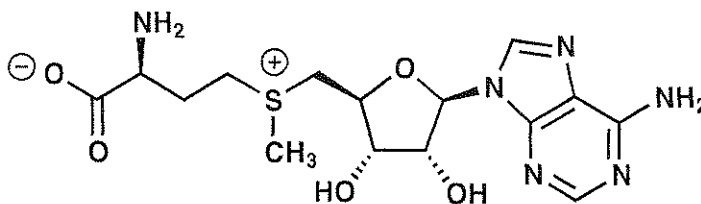
ii. Για το μόριο που επέλεξες σχεδίασε τις δύο δομές συντονισμού (resonance structure) για να δικαιολογήσεις την απάντησή σου. Γράψε το φορτίο σε όλα τα άτομα των δομών που σχεδίασες.

(ii)

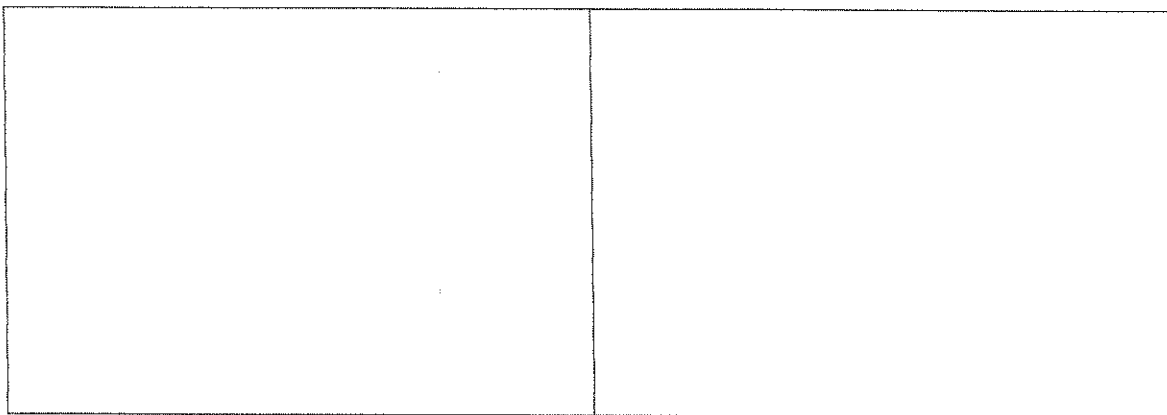
b. Μια συνηθισμένη τροποποίηση του DNA στη φύση είναι η μεθυλίωση της θέσης (που υποδεικνύεται με *) της γουανίνης (G) από τη S-adenosyl methionine (SAM). Να σχεδιάσεις τη δομή και των δύο προϊόντων της αντίδρασης μεταξύ της γουανίνης και της SAM.



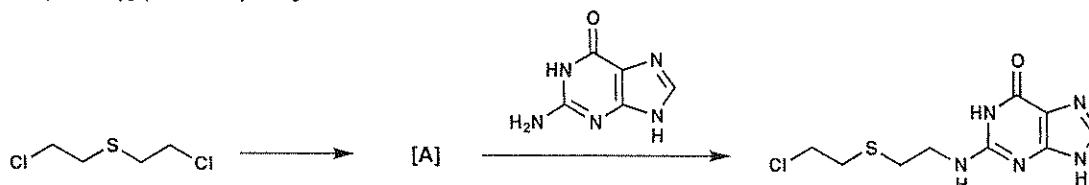
G



SAM

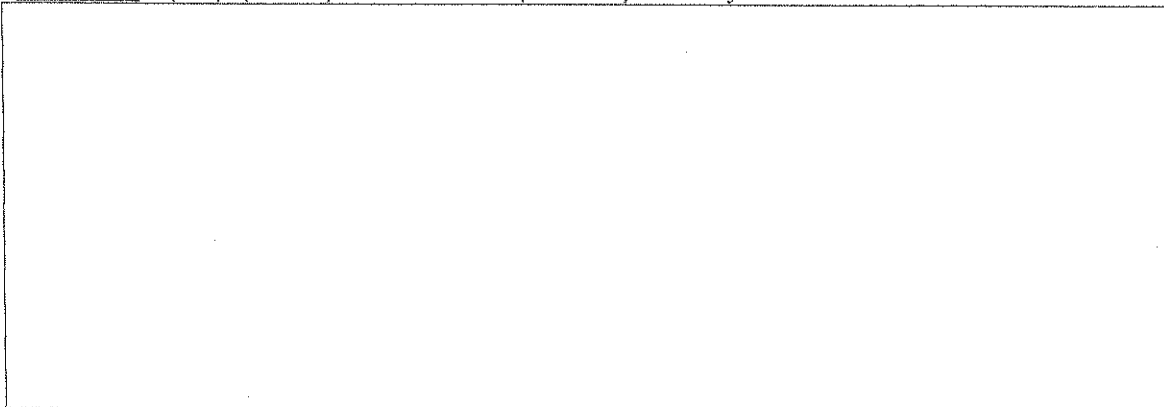


c. Μία από τις πρώτες ουσίες αλκυλίωσης του DNA που παρασκεύασε ο άνθρωπος ήταν το αέριο της μουστάρδας.



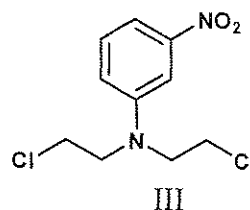
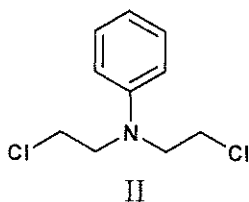
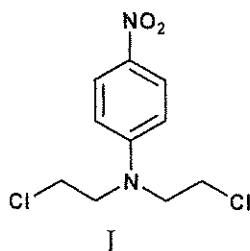
Το αέριο της μουστάρδας δρα αφού περάσει πρώτα από μια ενδομοριακή αντίδραση για να σχηματίσει το ενδιάμεσο προϊόν Α, το οποίο αλκυλιώνει απευθείας το DNA για να δώσει ως προϊόν ένα νουκλεϊκό οξύ όπως αυτό που φαίνεται στην πιο πάνω εξίσωση.

Σχεδιάσε τη δομή του δραστικού ενδιάμεσου προϊόντος Α.



d. Ο τρόπος με τον οποίο αντιδρά η «μουςτάρδα» του αζώτου είναι ανάλογος με αυτό που ακολουθεί η «μουςτάρδα» του θείου στο μέρος c. Η δραστηριότητα της ουσίας μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με το ποιος είναι ο τρίτος υποκαταστάτης στο άτομο του αζώτου. Η δραστηριότητα της «μουςτάρδας» του αζώτου αυξάνεται με την αύξηση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του κεντρικού ατόμου του αζώτου. Σε καθεμιά από τις παρακάτω τριάδες (i, ii και iii) επίλεξε την περισσότερο και τη λιγότερο δραστική μορφή.

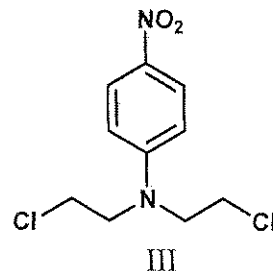
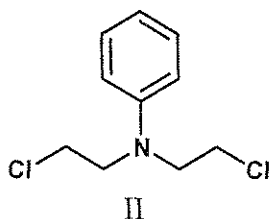
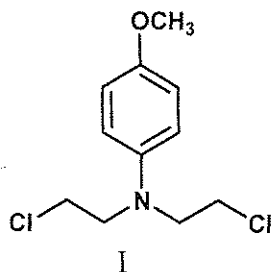
i.



MOST REACTIVE:

LEAST REACTIVE:

ii.



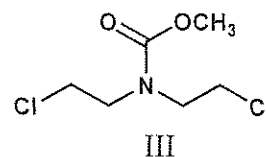
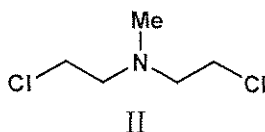
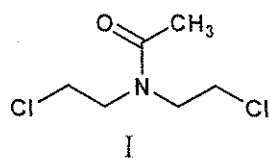
MOST REACTIVE:

LEAST REACTIVE:

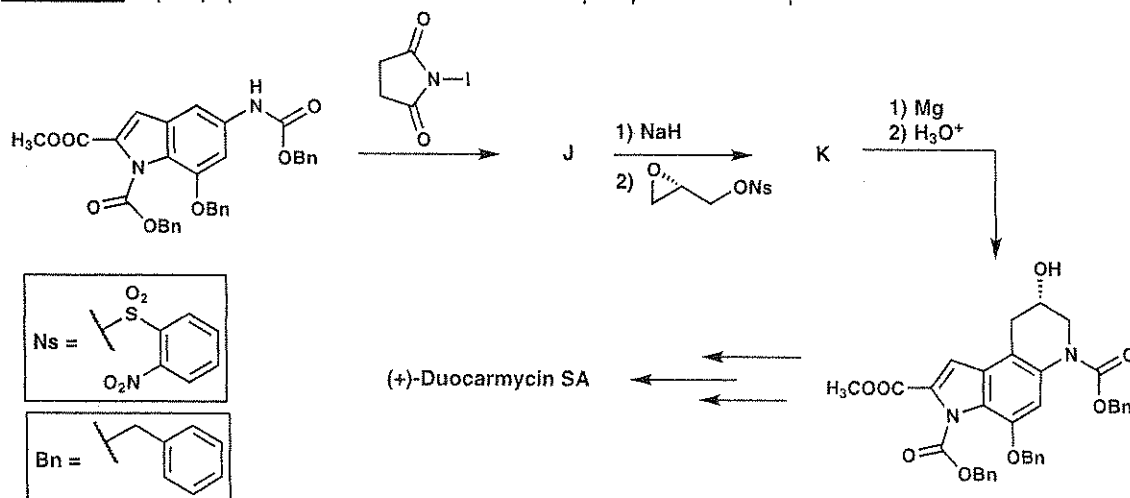
Name:

Code: GRC

iii.

**MOST REACTIVE:****LEAST REACTIVE:**

e. Μερικές τάξεις φυσικών προϊόντων δρουν ως αλκυλιωτές του DNA και με αυτό τον τρόπο έχουν τη δυναμική να δράσουν ως θεραπείες για το καρκίνο λόγω της αντιογκολογικής δράσης τους. Μια τέτοια τάξη είναι τα duocarmycins. Πιο κάτω φαίνονται τα στάδια από μια ασύμμετρη ολική σύνθεση του φυσικού προϊόντος. Σχεδιάσε τη δομή των ενώσεων **J** και **K** που μπορούν να απομονωθούν.



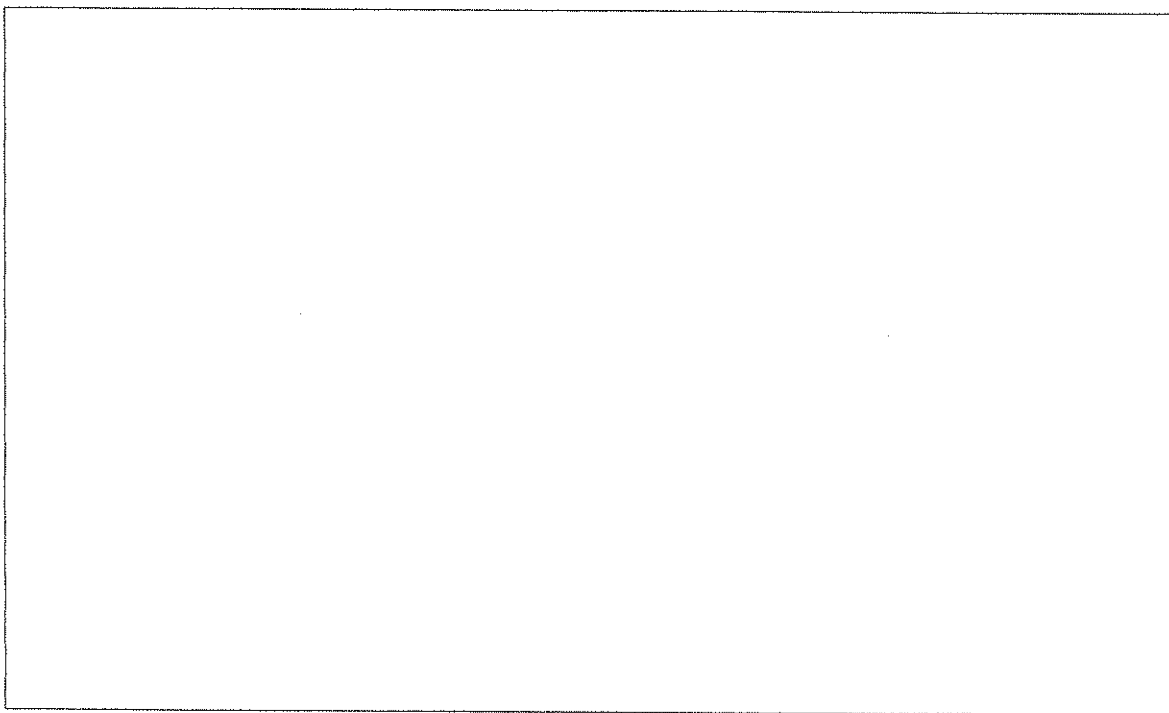
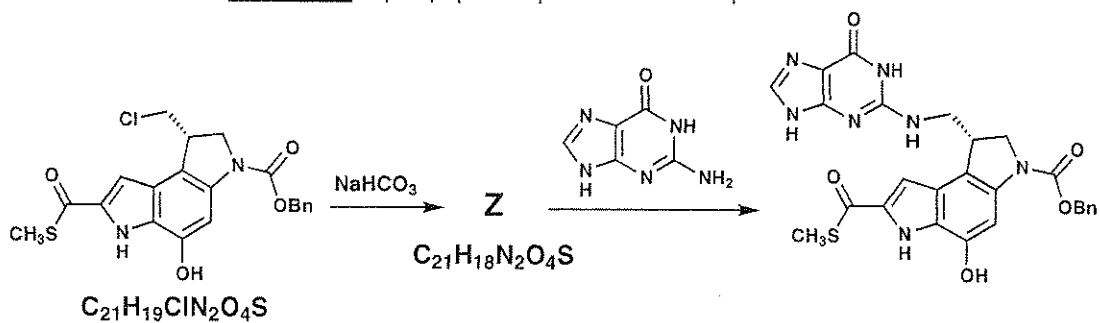
J

K

Name:

Code: GRC

f. Για να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο λειτουργούν τα dyocarmycins έχει γίνει σύνθεση μικρών σχετικών μορίων. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο θειοεστέρας που δίνεται πιο κάτω. Σχεδιάσε τη δομή του δραστικού ενδιάμεσου **Z**.



Name:

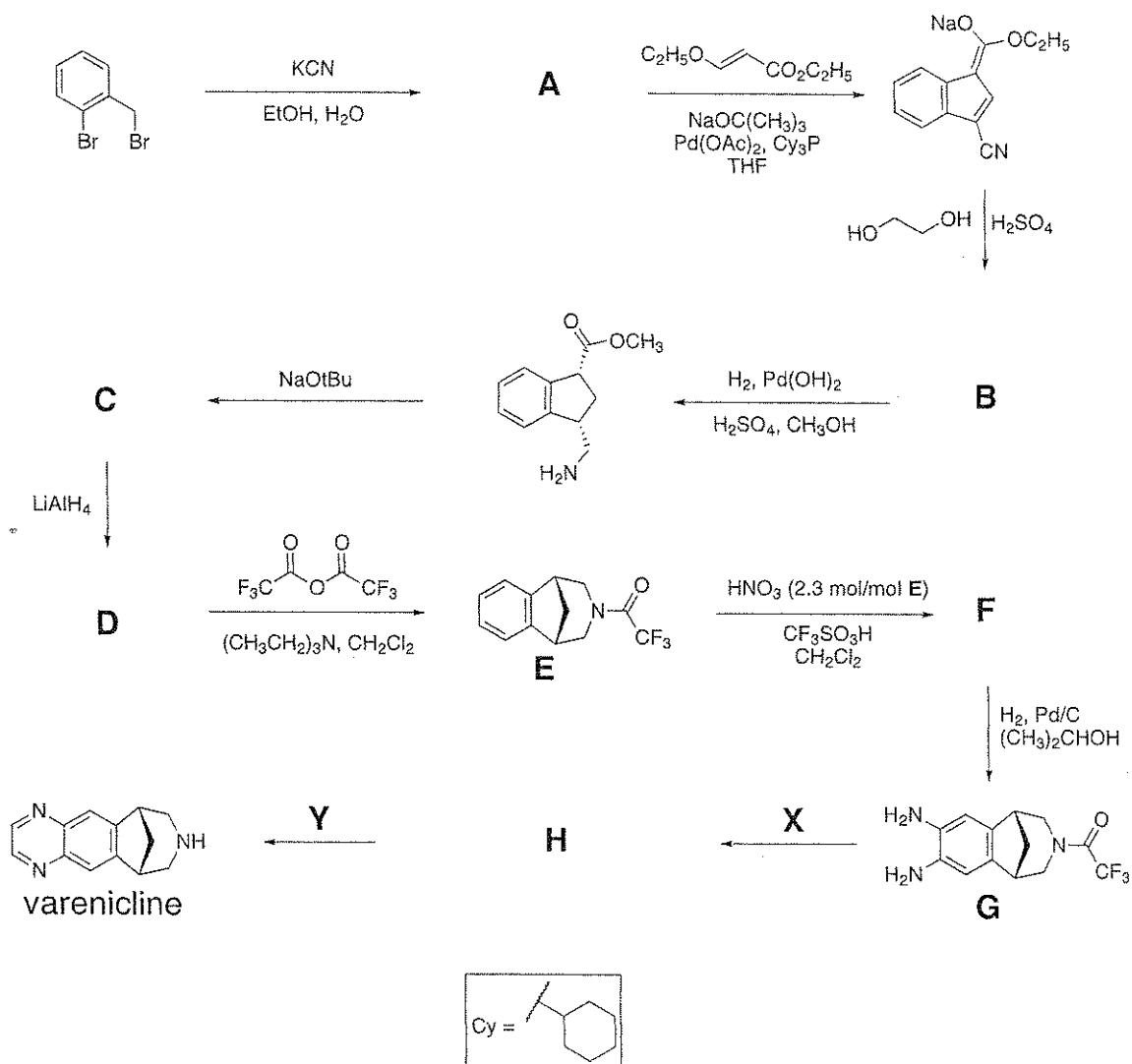
Code: GRC

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 6

6.6 % του συνόλου

a	b	c	d	Problem 6	
2	4	6	8	20	6.6%

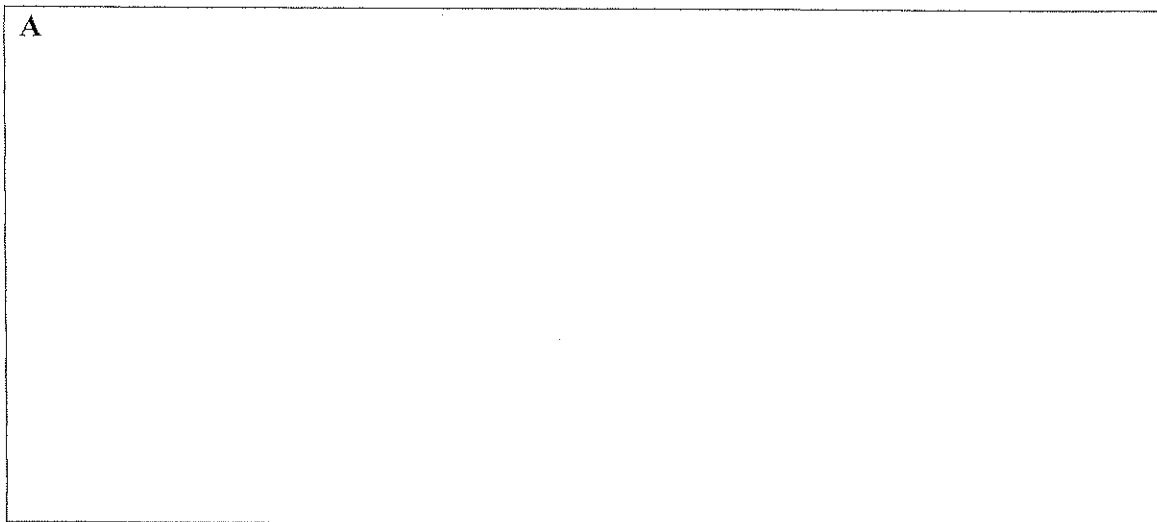
Το Varenicline είναι μια ένωση που χρησιμοποιείται ως φάρμακο για την αντιμετώπιση του εθισμού στο κάπνισμα. Πιο κάτω φαίνεται η πορεία με την οποία μπορεί να γίνει η σύνθεση της Varenicline. Όλες οι ενώσεις που συμβολίζονται με τα γράμματα (A-H) είναι μη φορτισμένες, και μπορούν να απομονωθούν.



Name:

Code: GRC

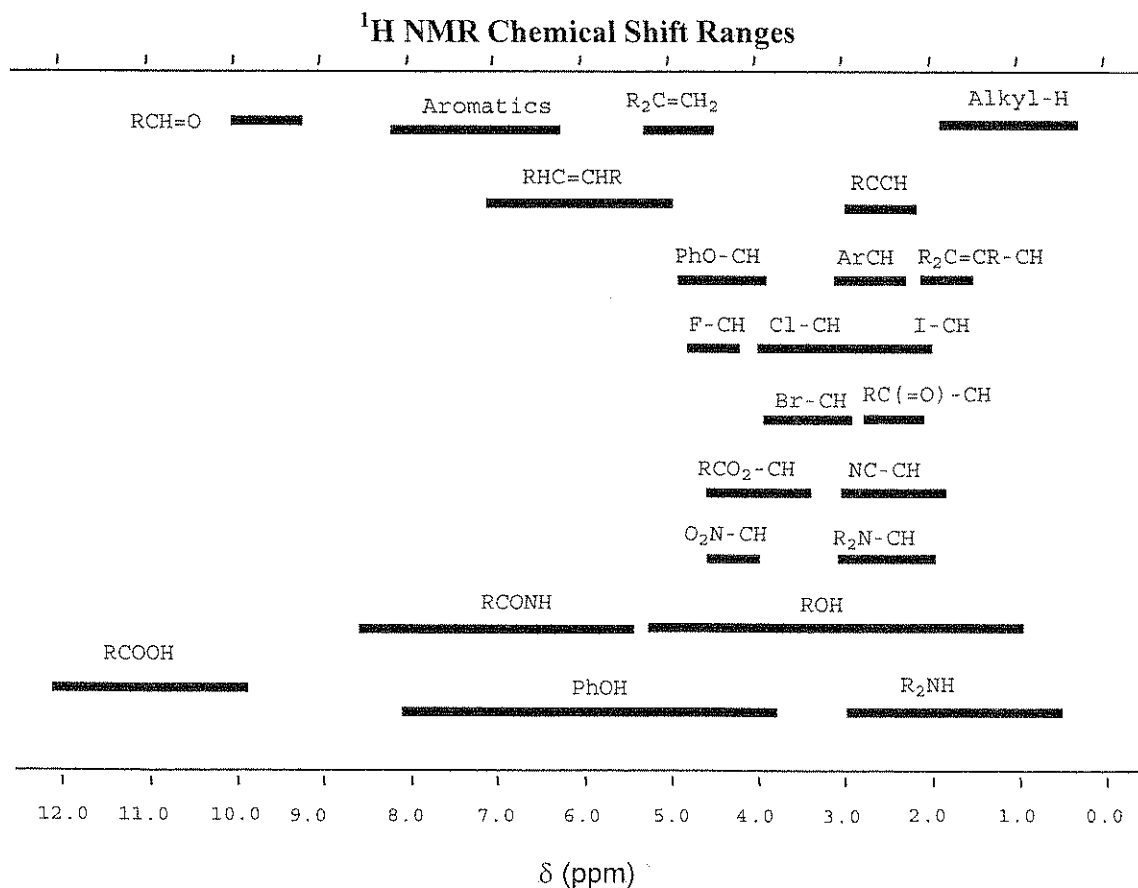
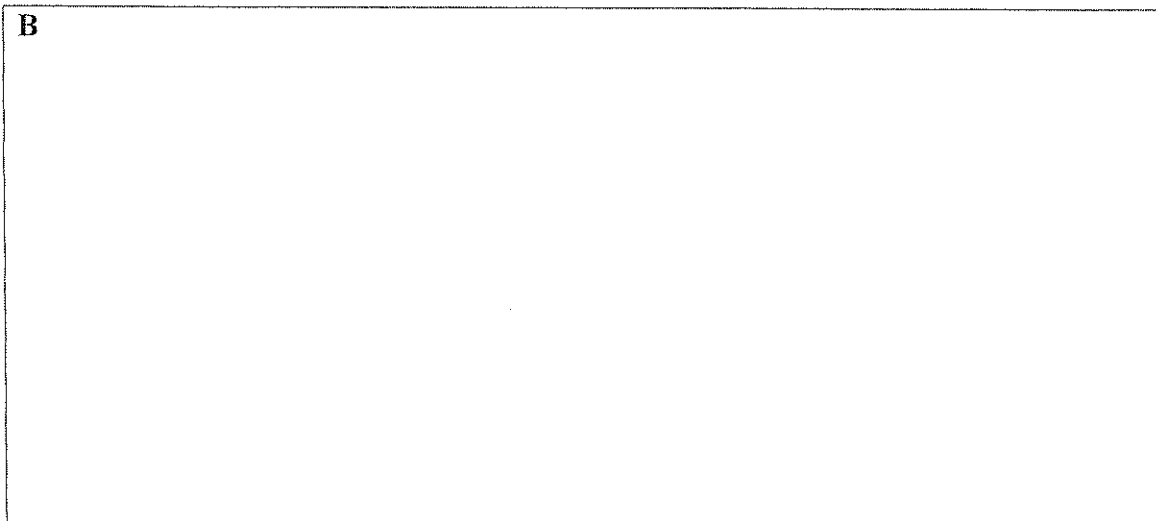
a. Πρότεινε μία δομή για την ένωση A.



Name:

Code: GRC

b. Πρότεινε μία δομή για την ένωση **B** που να συμφωνεί με τα ακόλουθα δεδομένα ^1H -NMR: δ 7.75 (singlet, 1H), 7.74 (doublet, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (doublet, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplet, 2 nonequivalent H), 4.97 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz)



Name:

Code: GRC

c. Πρότεινε μία δομή για καθεμιά από τις ενώσεις **C**, **D** και **F**.

C	D
F	

d. Πρότεινε τα αντιδραστήρια **X** και **Y** που απαιτούνται για τη μετατροπή της ένωσης **G** σε varenicline και να γράψεις το συντακτικό τύπο του απομονωμένου ενδιάμεσου προϊόντος **H**, της πορείας αυτής.

X	Y
H	

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 7

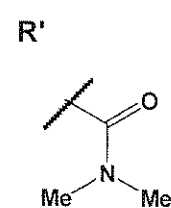
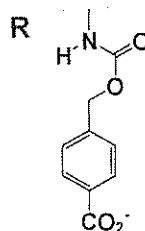
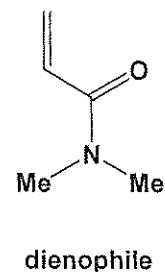
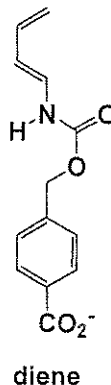
7.5 % του συνόλου

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

Ένα τεχνητό ένζυμο σχεδιάστηκε για να ενώνει τα δύο μόρια (υποστρώματα) που φαίνονται πιο κάτω (διένιο και διενιόφιλο) και να δρα ως καταλύτης για την Diels-Alder αντίδραση που γίνεται μεταξύ τους.

- a. Υπάρχουν οκτώ πιθανά προϊόντα από την αντίδραση Diels-Alder μεταξύ αυτών των δύο μορίων όταν δεν χρησιμοποιείται ένζυμο.

i. Στα τετράγωνα που δίνονται πιο κάτω να σχεδιάσετε τις δομές **οποιαδήποτε** δύο από τα πιθανά προϊόντα, τα οποία να είναι **τοποϊσομερή** (regioisomers) μεταξύ τους. Στις δομές που θα κάνετε να χρησιμοποιήσετε σφήνες (—) και παύλες (.....) για να δείξετε την στερεοϊσομέρεια του κάθε προϊόντος. Να χρησιμοποιήσετε το **R** και το **R'** που δίνονται πιο κάτω για να δείξετε τους υποκαταστάτες των μορίων που δεν εμπλέκονται άμεσα στην αντίδραση.



--	--

Name:

Code: GRC

ii. Στα τετράγωνα που δίνονται πιο κάτω να σχεδιάσετε τις δομές **οποιαδήποτε** δύο από τα πιθανά προϊόντα, τα οποία να είναι **εναντιομερή** μεταξύ τους. Στις δομές αυτές να χρησιμοποιήσετε σφήνες (—) και παύλες (.....) για να δείξετε τη στερεοϊσομέρεια του κάθε προϊόντος. Να χρησιμοποιήσετε το **R** και **R'** όπως στο μέρος (i).

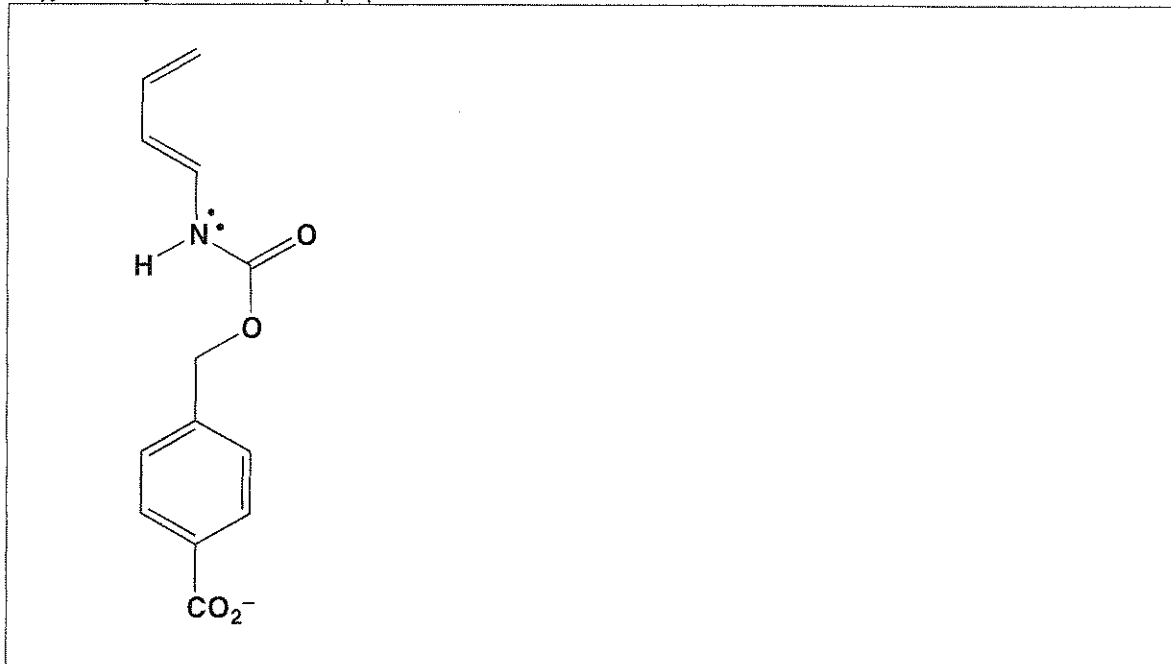
--	--

iii. Στα τετράγωνα που δίνονται πιο κάτω να σχεδιάσετε τις δομές **οποιαδήποτε** δύο από τα πιθανά προϊόντα, τα οποία να είναι **διαστερεοϊσομερή** μεταξύ τους. Στις δομές που θα κάνετε να χρησιμοποιήσετε σφήνες (—) και παύλες (.....) για να δείξετε τη στερεοϊσομέρεια του κάθε προϊόντος. Να χρησιμοποιήσετε το **R** και **R'** όπως στο μέρος (i).

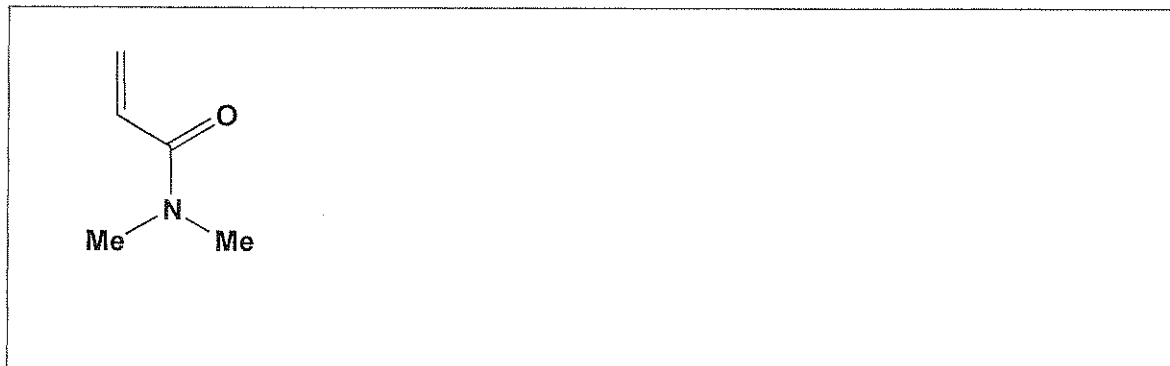
--	--

b. Η ταχύτητα και η τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης Diels-Alder εξαρτάται από το βαθμό της ηλεκτρονιακής συμπληρωματικότητας (electronic complementarity) μεταξύ των δύο αντιδρώντων. Πιο κάτω δίνεται η δομή του διένιου και του διενόφιλου από το μέρος **a**.

i. Κύκλωσε το άτομο του άνθρακα στο διένιο που έχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και γι αυτό μπορεί να δράσει ως δότης ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση. Για να υποστηρίξεις την απάντησή σου, σχεδίασε μια δομή συντονισμού του διένιου στο τετράγωνο που δίνεται. Δείξε το φορτίο σε όλα τα άτομα της δομής συντονισμού που σχεδίασες όταν είναι μη μηδενικό.



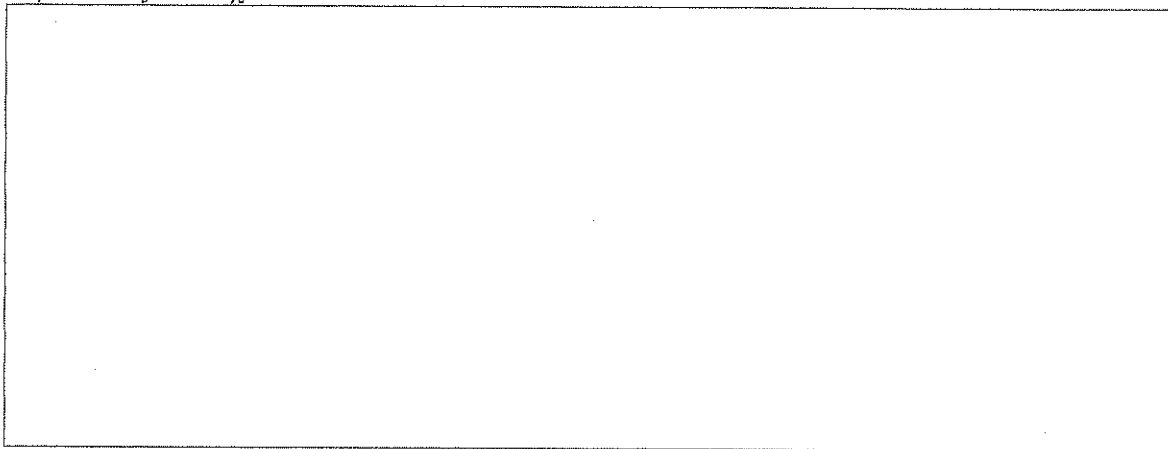
ii. Κύκλωσε το άτομο του άνθρακα στο διενόφιλο που έχει μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και γι αυτό μπορεί να δράσει ως δέκτης ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση. Για να υποστηρίξεις την απάντησή σου, σχεδίασε μια δομή συντονισμού του διενόφιλου στο τετράγωνο που δίνεται. Δείξε το φορτίο σε όλα τα άτομα της δομής συντονισμού που σχεδίασες όταν είναι μη μηδενικό.



Name:

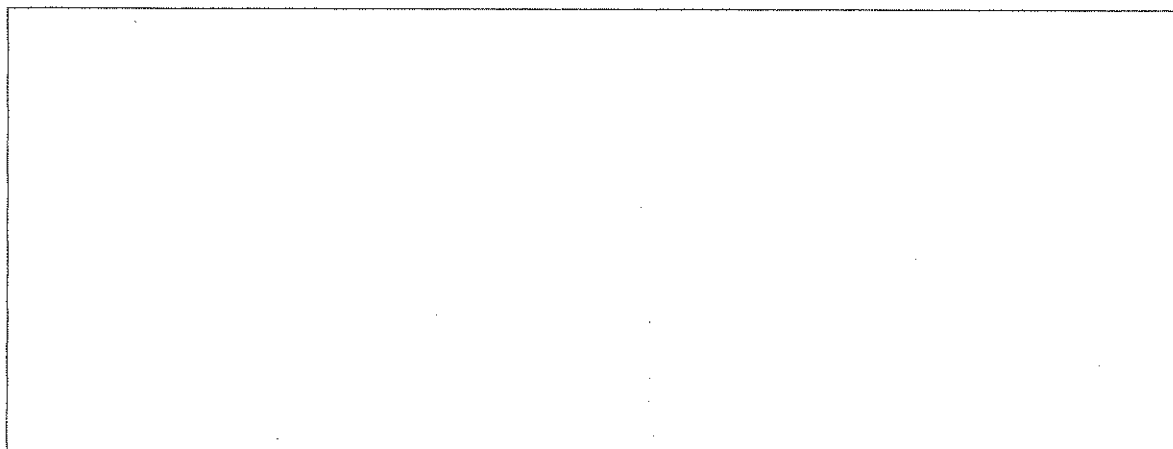
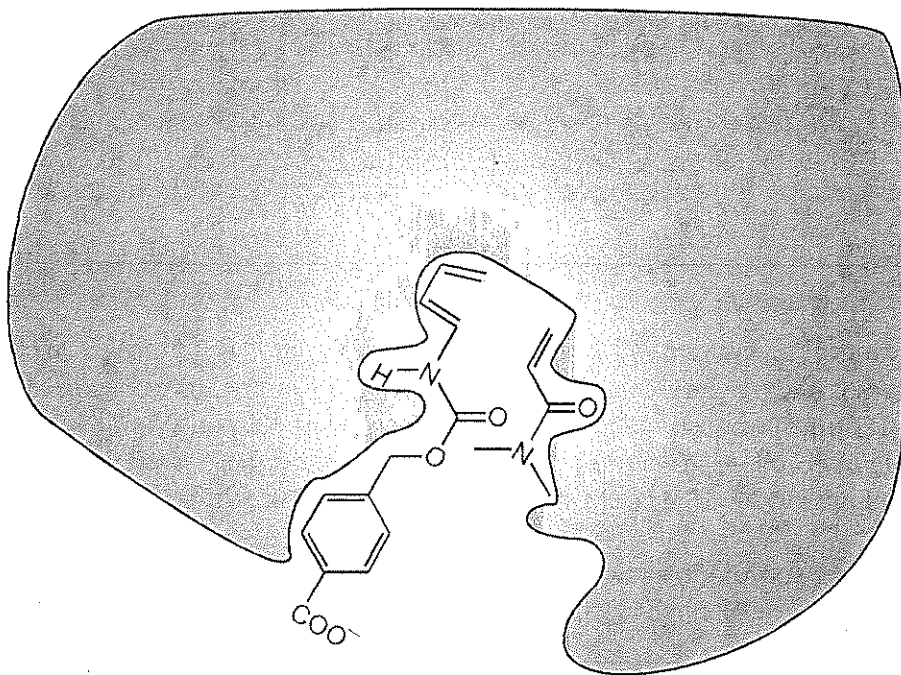
Code: GRC

iii. Με βάση τη δουλειά σου στο μέρος (i) και (ii) να προβλέψεις την τοποχημεία της αντίδρασης Diels-Alder, χωρίς τη χρήση καταλύτη, μεταξύ του διενίου και του διενόφλου, σχεδιάζοντας το κύριο προϊόν. Δε χρειάζεται να δείξεις τη στερεοχημεία του προϊόντος στο σχέδιό σου.



c. Το πιο κάτω σχέδιο δείχνει τα αντιδραστήρια Diels-Alder όπως είναι ενωμένα πριν περάσουν στο μεταβατικό στάδιο για τη δημιουργία του προϊόντος στην ενεργή περιοχή του τεχνητού ενζύμου. Η γκριζα περιοχή δείχνει την επίπεδη εγκάρσια τομή στο ένζυμο. Όταν τα δύο μόρια είναι ενωμένα στην ενεργή περιοχή του ενζύμου που φαίνεται, το διενόφιλο είναι **κάτω** από το επίπεδο της εγκάρσιας τομής, ενώ το διένιο είναι από **πάνω**.

Στο τετράγωνο που δίνεται πιο κάτω, σχεδίασε τη δομή του προϊόντος της αντίδρασης που καταλύεται με το ένζυμο. Στο σχέδιο σου δείξε τη στεreoχημεία του προϊόντος και χρησιμοποίησε το **R** και **R'** όπως στο ερώτημα a.



d. Αφού μελετήσεις τις πιο κάτω προτάσεις που αφορούν στα ένζυμα (τεχνητά και φυσικά), να επιλέξεις αν είναι ορθές ή λανθασμένες, κυκλώνοντας αντίστοιχα τη λέξη «ορθή» ή «λανθασμένη» σε κάθε περίπτωση.

i. Τα ένζυμα δεσμεύονται καλύτερα στο μεταβατικό στάδιο από ότι στα αντιδρώντα ή προϊόντα της αντίδρασης.

Ορθή

Λανθασμένη

ii. Τα ένζυμα μεταβάλουν τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης για να ευνοήσουν τα προϊόντα.

Ορθή

Λανθασμένη

iii. Η εντροπία ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιείται ένζυμο ως καταλύτης από ότι όταν δε χρησιμοποιείται.

Ορθή

Λανθασμένη

Name:

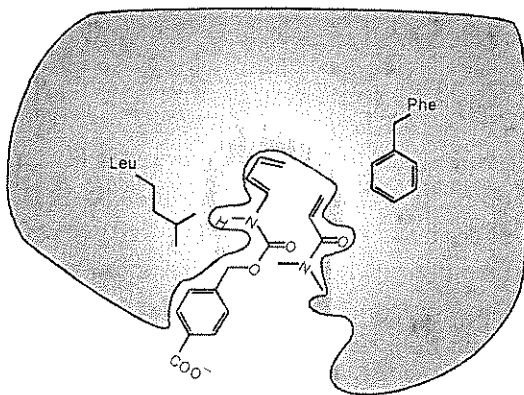
Code: GRC

e. Παρασκευάστηκαν τροποποιημένες εκδόσεις των τεχνητών ενζύμων με διαφορετική καταλυτική δράση (ένζυμα I, II, III, και IV, που φαίνονται στο πιο κάτω σχέδιο). Τα ένζυμα διαφέρουν μεταξύ τους κατά δύο μόνο αμινοξέα που φαίνονται στο σχήμα. Να πάρεις ως δεδομένο ότι οι λειτουργικές ομάδες των ενζύμων είναι πολύ κοντά στο αντίστοιχο κομμάτι των αντιδρώντων, όταν σχηματίζουν τη μεταβατική κατάσταση στην ενεργή πλευρά του ενζύμου.

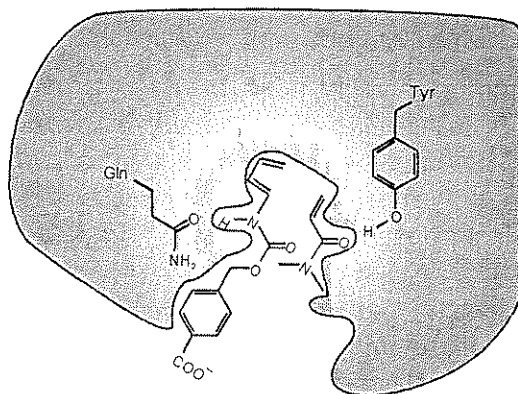
Από τα τέσσερα ένζυμα ποιο θα προκαλέσει τη μεγαλύτερη αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης Diels-Alder σε σύγκριση με την περίπτωση που δε χρησιμοποιείται καταλύτης;

Ένζυμο #

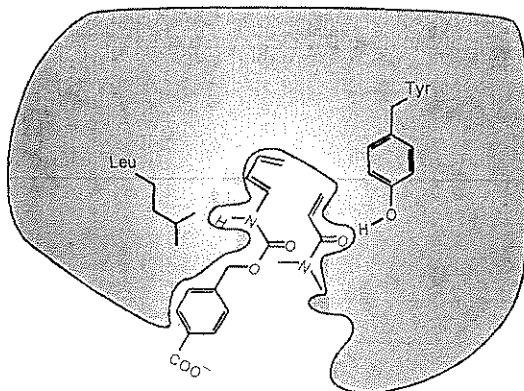
Enzyme I



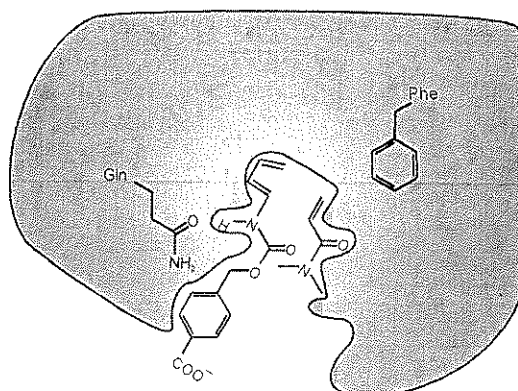
Enzyme II



Enzyme III



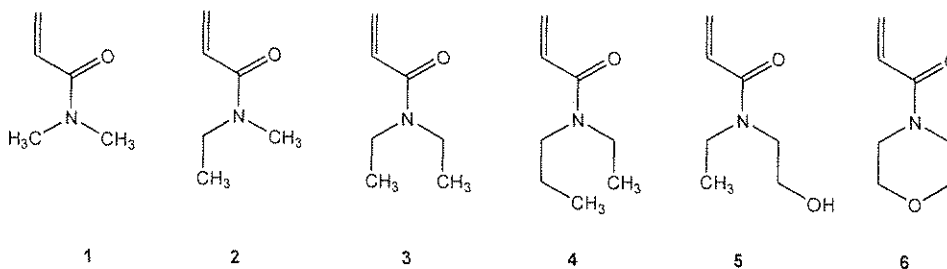
Enzyme IV



Name:

Code: GRC

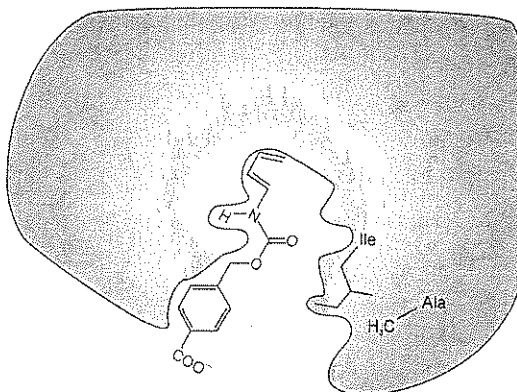
f. Για τον έλεγχο της καταλυτικής ικανότητας των ενζύμων V και VI (βλέπε πιο κάτω), σε κάθε ξεχωριστό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν τα διενόφιλα αντιδραστήρια 1-6 που φαίνονται πιο κάτω.



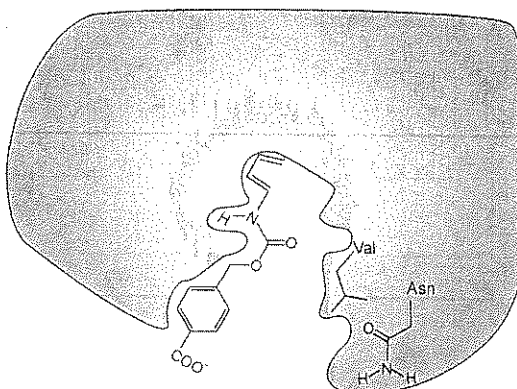
Το διενόφιλο 1 αντέδρασε πιο γρήγορα όταν η αντίδραση καταλύθηκε με το τεχνητό ένζυμο V (βλέπε πιο κάτω) ενώ το τεχνητό ένζυμο VI αύξησε τη ταχύτητα της αντίδρασης όταν χρησιμοποιήθηκε με διαφορετικό διενόφιλο. Από τα έξι διενόφιλα που δίνονται πιο πάνω πιο αναμένεις να αντιδρά πιο γρήγορα παρουσία του ενζύμου VI στην αντίδραση Diels-Alder;

Διενόφιλο #

Enzyme V



Enzyme VI

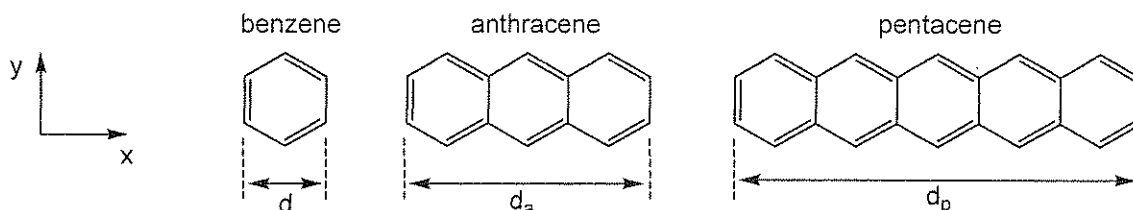


ΠΡΟΒΛΗΜΑ 8

8.3% του συνόλου

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

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι ρυπαντές της ατμόσφαιρας, συστατικά των οργανικών διόδων χαμηλής εκπομπής και συστατικά του μέσου διαστρικού χώρου. Αυτό το πρόβλημα πραγματεύεται τα λεγόμενα γραμμικά PAHs, δηλαδή με αυτά που αποτελούνται από ένα μόνο βενζολικό δακτύλιο, έως εκείνα που αν και αποτελούνται μόνο από βενζολικούς δακτυλίους, το μήκος τους ποικίλει. Συγκεκριμένα παραδείγματα είναι το βενζόλιο, το anthracene και το pentacene των οποίων η δομή φαίνεται παρακάτω. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από το μήκος τους και την έκταση απεντοπισμού του π ηλεκτρονιακού νέφους σε αυτά τα μόρια.



a. Η απόσταση κατά μήκος του βενζολικού δακτυλίου είναι $d=240$ pm. Χρησιμοποίησε αυτή την πληροφορία για να υπολογίσεις τις αποστάσεις d_a και d_p , κατά μήκος του άξονα x, για το anthracene και το pentacene αντίστοιχα.

Για την anthracene, $d_a =$

Για την pentacene, $d_p =$

b. Για απλοποίηση, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα π ηλεκτρόνια του βενζολίου έχουν περιοριστεί σε ένα τετράγωνο. Σε αυτό το μοντέλο, τα συζυγικά π ηλεκτρόνια των PAHs μπορούν να θεωρηθούν ως ελεύθερα σωματίδια μέσα σε ένα ορθογώνιο κουτί, δύο διαστάσεων, στο επίπεδο x-y.

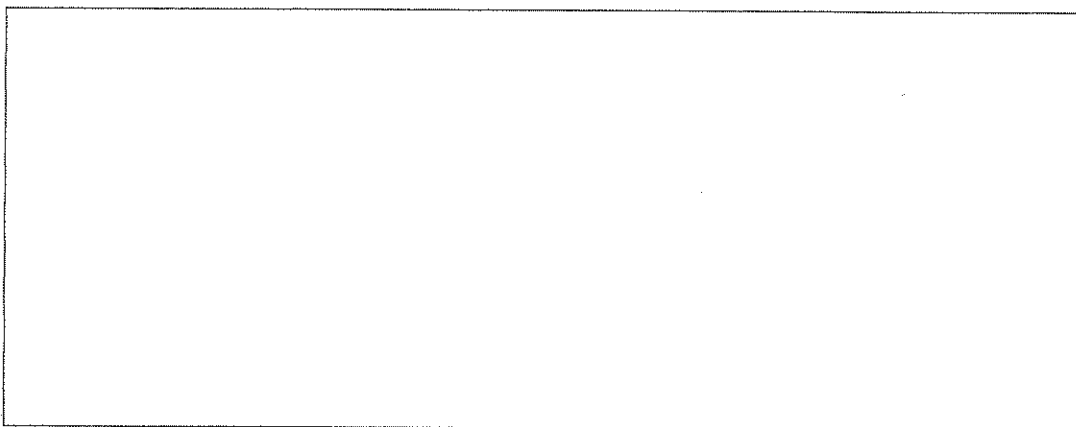
Για ηλεκτρόνια μέσα σε ένα κουτί δύο διαστάσεων επί των αξόνων x και y, οι κβαντισμένες ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων δίνονται από τη σχέση:

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

Σε αυτή την εξίσωση, n_x και n_y είναι οι κβαντικοί αριθμοί της ενεργειακής κατάστασης και είναι ακέραιοι μεταξύ 1 και ∞ , h είναι η σταθερά του Planck, m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και L_x και L_y είναι οι διαστάσεις του κουτιού.

Για αυτό το πρόβλημα, θεώρησε τα π ηλεκτρόνια των PAHs ως σωματίδια μέσα σε ένα κουτί δύο διαστάσεων. Σε αυτή την περίπτωση, οι κβαντικοί αριθμοί n_x και n_y , είναι **ανεξάρτητοι**.

- i. Για αυτό το πρόβλημα, λάβε ως δεδομένο ότι κάθε βενζολικός δακτύλιος έχει διαστάσεις x και y που η καθεμία έχει μήκος d . Φτιάξε ένα γενικό τύπο για τις κβαντισμένες ενέργειες των γραμμικών PAHs, ως συνάρτηση των κβαντικών αριθμών n_x και n_y , του μήκους d , του αριθμού των συνδεμένων δακτυλίων w , και των θεμελιωδών σταθερών h και m_e .



- ii. Το παρακάτω διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του pentacene, δείχνει ποιοτικά τις ενέργειες και τους κβαντικούς αριθμούς n_x , n_y , για όλες τις στάθμες που είναι κατειλημμένες με π ηλεκτρόνια και για τη χαμηλότερης ενέργειας στάθμη που είναι ελεύθερη, με τα ηλεκτρόνια αντίθετου spin να παριστάνονται ως βέλη που δείχνουν πάνω ή κάτω. Οι στάθμες έχουν παρασταθεί ως $(n_x; n_y)$.

Pentacene:

$\text{---} (3; 2)$
 $\uparrow\downarrow (9; 1)$
 $\uparrow\downarrow (2; 2)$
 $\uparrow\downarrow (1; 2)$
 $\uparrow\downarrow (8; 1)$
 $\uparrow\downarrow (7; 1)$
 $\uparrow\downarrow (6; 1)$
 $\uparrow\downarrow (5; 1)$
 $\uparrow\downarrow (4; 1)$
 $\uparrow\downarrow (3; 1)$
 $\uparrow\downarrow (2; 1)$
 $\uparrow\downarrow (1; 1)$

Το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών της anthracene απεικονίζεται παρακάτω. Σημείωσε ότι κάποιες ενεργειακές στάθμες μπορεί να έχουν την ίδια ενέργεια. Συμπλήρωσε το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών με το σωστό πλήθος των π-ηλεκτρονίων του anthracene, παριστάνοντας τα ηλεκτρόνια με βέλη που δείχνουν πάνω ή κάτω. Επίσης, τα κενά στις παρενθέσεις του διαγράμματος είναι οι κβαντικοί αριθμοί n_x , n_y , τους οποίους καλείσαι να προσδιορίσεις. Συμπλήρωσε αυτά τα κενά με τις σχετικές τιμές των n_x και n_y για κάθε συμπληρωμένη και για τις χαμηλότερες κενές ενεργειακές στάθμες.

Anthracene:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Χρησιμοποίησε αυτό το μοντέλο για να δημιουργήσεις ένα διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του βενζολίου και συμπλήρωσε τις σχετικές ενεργειακές στάθμες με ηλεκτρόνια. Βάλε τίτλο σε κάθε ενεργειακή στάθμη του διαγράμματος με αναφορά στα n_x και n_y . Μη θεωρήσεις ότι χρησιμοποιώντας το μοντέλο του σωματιδίου εγκλωβισμένου σε κουτί δίνει ίδιες ενεργειακές στάθμες με άλλα μοντέλα.

iv. Συχνά η δραστηκότητα των PAHs, είναι αντιστρόφως ανάλογη του ενεργειακού χάσματος ΔE μεταξύ της υψηλότερης ενεργειακής στάθμης που είναι κατειλημμένη με ηλεκτρόνια και της χαμηλότερης κενής ενεργειακής στάθμης. Υπολόγισε το ενεργειακό χάσμα ΔE (σε Joules), μεταξύ της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής στάθμης και της χαμηλότερης κενής ενεργειακής στάθμης για το βενζόλιο, το anthracene και το pentacene. Χρησιμοποίησε τα αποτελέσματα από τα ερωτήματα (ii) και (iii) για την anthracene και ή το βενζόλιο αντίστοιχα, ή χρησιμοποίησε τη στάθμη (2,2) ως την υψηλότερη κατειλημμένη και τη στάθμη (3,2) ως τη χαμηλότερη κενή για αυτές τις δύο ενώσεις (αυτές μπορεί να μην είναι οι πραγματικές τιμές).

ΔE για το βενζόλιο:

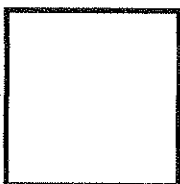
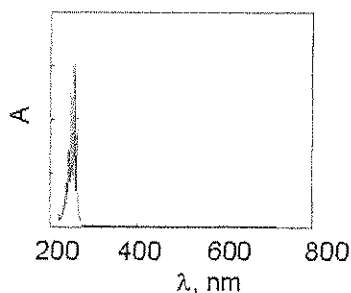
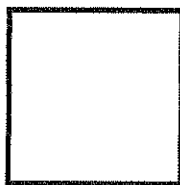
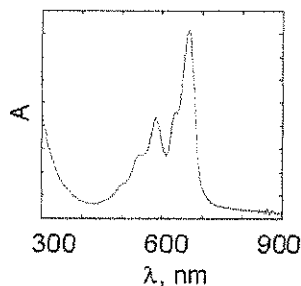
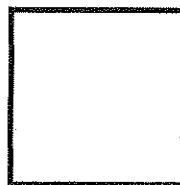
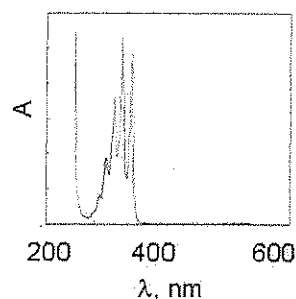
ΔE για το anthracene:

ΔE για το pentacene:

Διάταξε το βενζόλιο (**B**), το anthracene (**A**) και το pentacene (**P**) σε αύξουσα σειρά δραστηριότητας, γράφοντας τα αντίστοιχα γράμματα από αριστερά προς τα δεξιά στο παρακάτω κουτί.

Ελάχιστη δραστηριότητα -----> Μέγιστη δραστηριότητα

ν. Το ηλεκτρονιακό φάσμα απορρόφησης (μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος) για το βενζόλιο (**B**), το anthracene (**A**) και το pentacene (**P**), απεικονίζονται παρακάτω. Βασιζόμενος σε ποιοτική κατανόηση του μοντέλου του σωματιδίου μέσα σε κουτί, επίδειξε ποια ένωση αντιστοιχεί σε ποιο φάσμα, γράφοντας το κατάλληλο γράμμα σε κάθε κουτί στα δεξιά του κάθε φάσματος.

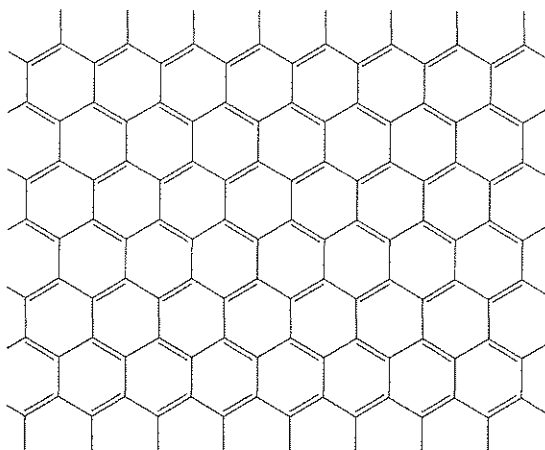


ε. Το graphene είναι ένα φύλλο από άτομα άνθρακα, παραταγμένα σε ένα κυψελοειδές μοτίβο δύο διαστάσεων. Μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακραία περίπτωση ενός πολυαρωματικού υδρογονάνθρακα με ουσιαστικά άπειρο μήκος στις δύο διαστάσεις. Το βραβείο Νόμπελ για τη Φυσική, απονεμήθηκε το 2010 στους Andrei Geim και Konstantin Novoselov για τα καινοτόμα τους πειράματα με graphene.

Name:

Code: GRC

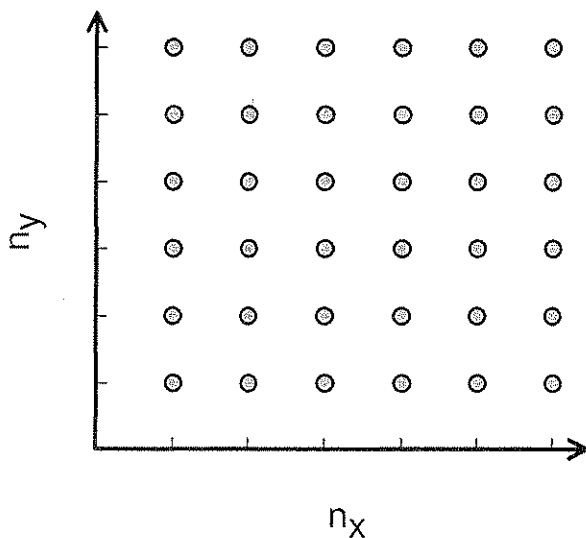
Θεώρησε ένα φύλλο από graphene με επίπεδες διαστάσεις 25nm επί 25nm. Ένα τμήμα αυτού του φύλλου παρουσιάζεται παρακάτω.



i. Το εμβαδόν μιας εξάγωνης 6-ανθρακικής μονάδας είναι $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Υπολόγισε το πλήθος των π ηλεκτρονίων μέσα σε ένα (25nm επί 25nm) φύλλο του graphene. Για αυτό το πρόβλημα μπορείς να αγνοήσεις τα ηλεκτρόνια στις άκρες (δηλαδή αυτά που είναι έξω από τα ολόκληρα εξάγωνα της εικόνας).

ii. Μπορούμε να θεωρήσουμε τα π ηλεκτρόνια του graphene ως ελεύθερα ηλεκτρόνια σε μια επιφάνεια δύο διαστάσεων.

Σε συστήματα που περιλαμβάνουν μεγάλο πλήθος ηλεκτρονίων, δεν υπάρχει μια και μοναδική, υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη. Αντ' αυτού, υπάρχουν πολλές καταστάσεις με σχεδόν την ίδια ενέργεια, πάνω από τις οποίες οι υπόλοιπες είναι κενές. Αυτές οι υψηλότερες κατειλημμένες στάθμες, ορίζουν την αποκαλούμενη στάθμη Fermi. Η στάθμη Fermi στο graphene, συνίσταται από πολλαπλούς συνδυασμούς των κβαντικών αριθμών n_x και n_y . Προσδιόρισε την ενέργεια της στάθμης Fermi για το τετράγωνο 25nm επί 25nm του graphene, σε σχέση με τη χαμηλότερη κατειλημμένη στάθμη. Η χαμηλότερη κατειλημμένη στάθμη έχει μη μηδενική ενέργεια, ωστόσο είναι αμελητέα και μπορεί να θεωρηθεί μηδέν. Για να λύσεις αυτό το πρόβλημα μπορεί να είναι βοηθητικό να παραστήσεις τις κβαντισμένες στάθμες (n_x, n_y), ως σημεία σε ένα πλέγμα δύο διαστάσεων (όπως φαίνεται παρακάτω) και θεώρησε πως τα ενεργειακά επίπεδα είναι συμπληρωμένα με ζεύγη ηλεκτρονίων. Για το πλήθος των ηλεκτρονίων χρησιμοποίησε το αποτέλεσμα από το ερώτημα (i) ή χρησιμοποίησε την τιμή 1000 (αυτή μπορεί να μην είναι η πραγματική τιμή).



iii. Η αγωγιμότητα των υλικών που μοιάζουν με το graphene είναι αντιστρόφως ανάλογη του ενεργειακού χάσματος μεταξύ της χαμηλότερης κενής ενεργειακής στάθμης και της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής στάθμης. Χρησιμοποίησε την ανάλυση και την κατανόηση της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων στα PAHs και το graphene για να προβλέψεις αν η αγωγιμότητα ενός τετραγώνου 25nm επί 25nm του graphene, σε δεδομένη θερμοκρασία, είναι λιγότερη (less), ίση (equal) ή μεγαλύτερη (greater) από την αγωγιμότητα ενός τετραγώνου 1m επί 1m του graphene (το οποίο είναι το μεγαλύτερο μέγεθος που επιτεύχθηκε μέχρι σήμερα). Κύκλωσε τη σωστή απάντηση:

less	equal	greater
------	-------	---------