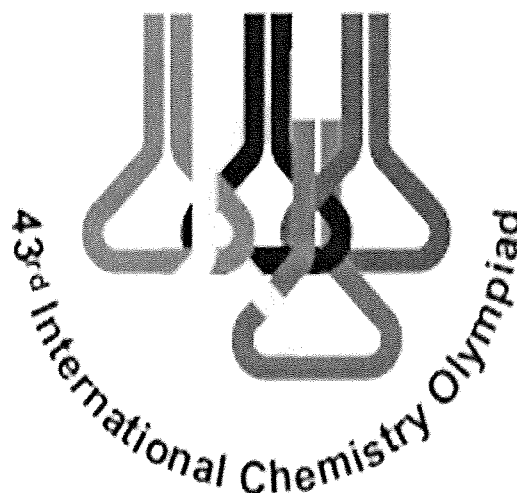


Name:

Code:

2011 Ankara, TURKEY



**43^η Διεθνής
Ολυμπιάδα Χημείας**

Θεωρητικά Προβλήματα

**14 July 2011
Ankara, Turkey**

Name:

Code:

Οδηγίες

- Γράψε το όνομα και τον κωδικό σου σε κάθε σελίδα.
- Αυτή η εξέταση έχει 8 προβλήματα και αποτελείται από 32 σελίδες.
- Έχεις 5 ώρες για να λύσεις τα προβλήματα. **Άρχισε** όταν δοθεί η εντολή **START**.
- Να χρησιμοποιήσεις μόνο το στυλό και την υπολογιστική μηχανή (κομπιουτερακι) που παρέχεται.
- Όλα τα αποτελέσματα πρέπει να γράφονται στα ανάλογα κουτιά. Οτιδήποτε γραφτεί αλλού δε βαθμολογείται. Για πρόχειρο να χρησιμοποιήσεις τη πίσω σελίδα κάθε φύλλου.
- Γράψε οποιουδήποτε σχετικούς υπολογισμούς στα κατάλληλα κουτιά όπου είναι απαραίτητο. Θα δίνονται όλες οι μονάδες για ορθές απαντήσεις μόνο όταν φαίνεται και ο τρόπος που εργάστηκες.
- Όταν τελειώσεις την εξέταση, θα πρέπει να τοποθετήσεις τα χαρτιά σου στο φάκελο. Να μη σφραγίσεις το φάκελο.
- Θα πρέπει να **σταματήσεις** οποιαδήποτε εργασία όταν δοθεί η εντολή **STOP**.
- Μη φύγεις από τη θέση σου πριν σου δοθεί άδεια από τον επιτηρητή.
- Η επίσημη αγγλική έκδοση της εξέτασης είναι διαθέσιμη, κατόπιν αιτήματος, μόνο για διευκρινήσεις.

Name:

Code:

Constants and Formulae

Avogadro constant: $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Ideal gas equation: $PV = nRT$ Gas constant: $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $0.08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Energy of a photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$ Faraday constant: $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ Gibbs free energy: $G = H - TS$ Planck constant: $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$ Speed of light: $c = 3.000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$ Faraday equation: $Q = it$

Zero of Celsius scale: 273.15 K

Arrhenius equation: $k = Ae^{-E_a/RT}$ $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ at 25 °C $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

Integrated rate law for the zero order reaction:

 $[A] = [A]_0 - kt$

Integrated rate law for the first order reaction:

 $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Periodic Table of Elements with Relative Atomic Masses

1 H 1.008	2 He 4.003											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97				
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)				

Name:

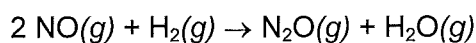
Code:

Πρόβλημα 1

7.0 % του συνόλου

a	b	c	d			e	Πρόβλημα 1	χ%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

Τα οξειδία του αζώτου και κυρίως το μονοξείδιο του αζώτου, NO, και το διοξείδιο του αζώτου, NO₂, είναι κοινή ρυπαντές του ατμοσφαιρικού αέρα. Το μονοξείδιο του αζώτου που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα παράγεται κυρίως κατά τη διάρκεια καταιγίδας και στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Σε ψηλές θερμοκρασίες το NO αντιδρά με το H₂ για να παράγει το υποξείδιο του αζώτου, N₂O, που είναι αέριο του θερμοκηπίου.



Για να γίνει η κινητική μελέτη αυτής της αντίδρασης στους 820°C, μετρήθηκε η αρχική ταχύτητα σχηματισμού του N₂O με τη χρήση διαφόρων αρχικών μερικών πιέσεων του NO και H₂.

Πειρ.	Αρχική πίεση, torr		Αρχική ταχύτητα παραγωγής του N ₂ O, torr·s ⁻¹
	P _{NO}	P _{H₂}	
1	120.0	60.0	8.66×10 ⁻²
2	60.0	60.0	2.17×10 ⁻²
3	60.0	180.0	6.62×10 ⁻²

Για την επίλυση αυτού του προβλήματος μη χρησιμοποιήσετε συγκεντρώσεις. Χρησιμοποιείστε μονάδες πίεσης σε torr και χρόνου σε seconds.

- a. Προσδιορίστε το πειραματικό νόμο της ταχύτητας και υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας.

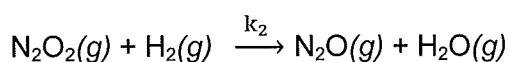
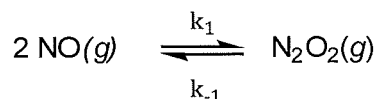
Name:

Code:

- b. Υπολογίστε την αρχική ταχύτητα «εξαφάνισης» του NO όταν αναμείξετε NO 2.00×10^2 torr με H_2 1.00×10^2 torr στους $820^\circ C$. (Εάν δεν έχετε τη σταθερά ταχύτητας από το προηγούμενο ερώτημα τότε χρησιμοποιείστε την τιμή 2×10^{-7} με τις κατάλληλες μονάδες).

- c. Υπολογίστε το χρόνο που χρειάστηκε για να μειωθεί η μερική πίεση του H_2 στο μισό της αρχικής της τιμής όταν αναμείξετε NO 8.00×10^2 torr με H_2 1.0 torr στους $820^\circ C$. (Εάν δεν έχετε τη σταθερά ταχύτητας από το προηγούμενο ερώτημα τότε χρησιμοποιείστε την τιμή 2×10^{-7} με τις κατάλληλες μονάδες).

- d. Ο προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση μεταξύ NO και H_2 δίνεται πιο κάτω:



Name:

Code:

- i. Με βάση τον προτεινόμενο μηχανισμό να βρείτε το νόμο ταχύτητας για το σχηματισμό του N_2O χρησιμοποιώντας την προσέγγιση στασίμου κατάστασης [steady state] για το ενδιάμεσο.

- ii. Κάτω από ποιες συνθήκες αυτός ο νόμος της ταχύτητας απλοποιείται στον πειραματικά προσδιορισμένο νόμο της ταχύτητας που βρήκατε στο ερώτημα α;

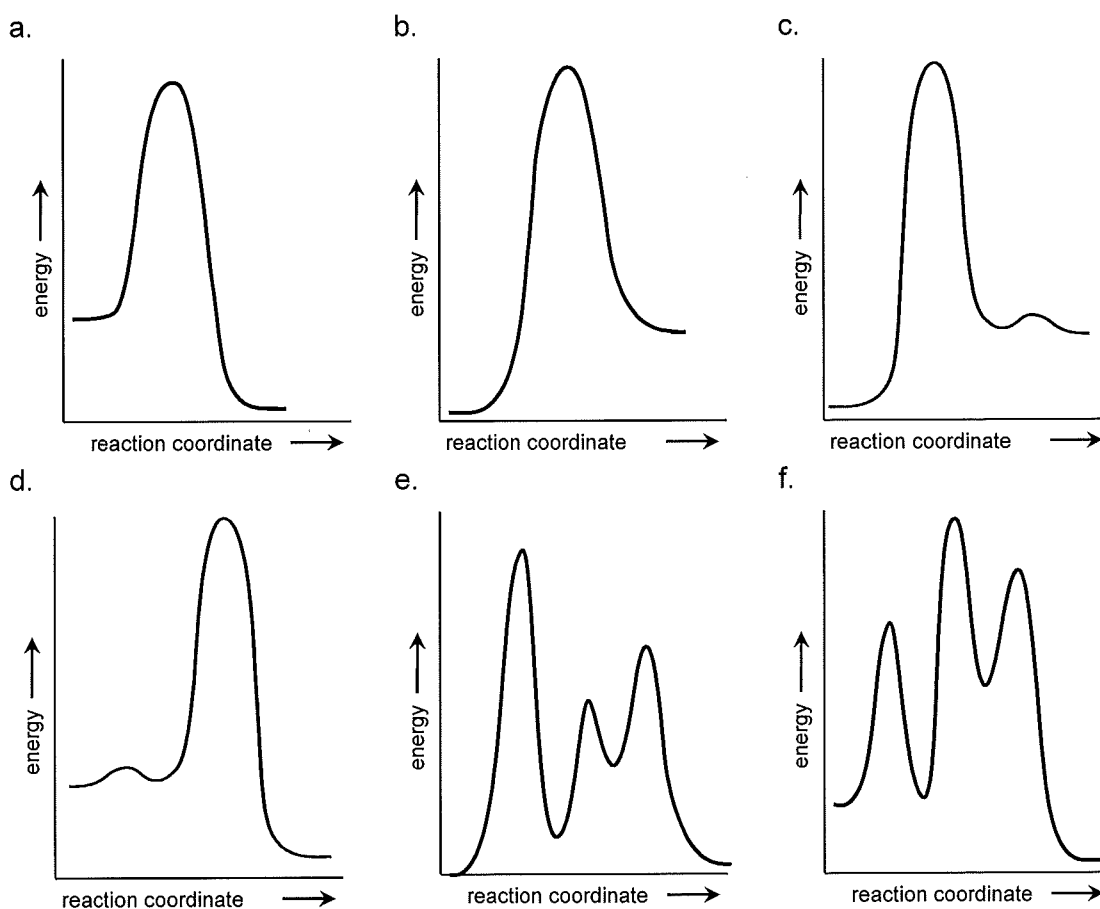
- Av $k_{-1} \ll k_2 P_{H_2}$
- Av $k_{-1} \gg k_2 P_{H_2}$
- Av $k_{-1} > k_2$
- Av $k_1 > k_{-1}$

Name:

Code:

iii. Εκφράστε τη πειραματικά προσδιορισμένη σταθερά ταχύτητας k συναρτήσει των k_1 , k_{-1} και k_2 .

e. Επιλέξτε το ενεργειακό διάγραμμα που είναι σύμφωνο και με τον προτεινόμενο μηχανισμό αντίδρασης και τον πειραματικό νόμο ταχύτητας.



a)	b)	c)	d)	e)	f)
----	----	----	----	----	----

Name:

Code:

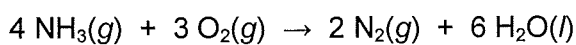
Πρόβλημα 2

7.0 % του συνόλου

a	b			Πρόβλημα 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

Η άνυδρη αμμωνία είναι ένα υπερκαθαρό, υψηλής ενεργειακής πυκνότητας εναλλακτικό υγρό καύσιμο. Με την καύση του δεν παράγει αέρια θερμοκηπίου.

Σε ένα πείραμα, η αέρια αμμωνία καίγεται με οξυγόνο σε δοχείο σταθερού όγκου σύμφωνα με την εξίσωση που δίνεται πιο κάτω:



Η αρχική και τελική κατάσταση είναι στους 298 K. Μετά την ανάφλεξη με 14.40 g O_2 , παραμένει μια ποσότητα αμμωνίας που δεν έχει αντιδράσει.

a. Υπολογίστε τη θερμότητα που εκλύεται κατά τη διαδικασία.

Δίνονται: $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Θερμότητα που εκλύεται = kJ

Name:

Code:

b. Για να προσδιοριστεί η ποσότητα της αέριας αμμωνίας που διαλύθηκε στο νερό κατά τη διαδικασία καύσης, πήραμε 10.00 mL υδατικού διαλύματος από το δοχείο αντίδρασης και σε αυτό προσθέσαμε 15.0 mL διαλύματος H_2SO_4 0.0100 M. Το διάλυμα που προέκυψε ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα NaOH 0.0200 M. Χρειάστηκαν 10.64 mL του NaOH 0.0200 M για να φτάσουμε στο ισοδύναμο σημείο. ($K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \times 10^{-2}$)

i. Υπολογίστε το pH του διαλύματος στο δοχείο μετά την καύση.

Name:

Code:

- ii. Στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης, στο διάλυμα υπάρχουν τα ιόντα NH_4^+ και SO_4^{2-} . Για να δείξετε πως η παρουσία αυτών των δύο ιόντων επηρεάζει το pH γράψτε τις χημικές εξισώσεις των ανάλογων ισορροπιών και υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας τους.

- iii. Κυκλώστε την σωστή απάντηση που αφορά την τιμή pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο.

pH > 7.0

pH = 7.0

pH < 7.0

Πρόβλημα 3**8.0 % του συνόλου**

a	b	c		d	Πρόβλημα 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

Στους 0 K, η ολική ενέργεια ενός αέριου διατομικού μορίου AB δίνεται κατά προσέγγιση με την εξίσωση:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

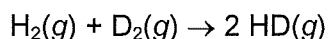
Όπου E_0 είναι η ηλεκτρονιακή ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης, και η E_{vib} είναι η δονητική ενέργεια.

Οι επιτρεπτές τιμές για τη δονητική ενέργεια δίνονται από την έκφραση:

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Όπου h είναι η σταθερά Planck, v είναι ο δονητικός κβαντικός αριθμός, k είναι η σταθερά δύναμης, και μ είναι η ανηγμένη μάζα του μορίου. Θεωρήστε ότι στους 0 K το v είναι ίσο με μηδέν και οι τιμές των E_0 και k είναι ανεξάρτητες από το ποια ισότοπα υπάρχουν στο μόριο.

- a. Υπολογίστε, στους 0 K, την μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , σε $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ για την ακόλουθη αντίδραση.



Το δευτέριο, D, είναι ένα ισότοπο του ατόμου του υδρογόνου με μαζικό αριθμό 2. Για το μόριο του H_2 η k είναι $575.11 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, και η ατομική μάζα του H και D είναι αντίστοιχα 1.0078 και $2.0141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Δίνονται: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ και $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$ στους 0 K.

Name:

Code:

- b. Υπολογίστε τη συχνότητα σε s^{-1} των υπέρυθρων φωτονίων, τα οποία μπορούν να απορροφηθούν από το μόριο HD. (Εάν δεν έχετε την τιμή ϵ_{HD} τότε για τον υπολογισμό χρησιμοποιείστε 8.000×10^{-20} J.)

Name:

Code:

c. Η επιτρεπτές ηλεκτρονικές ενέργειες του ατόμου του H δίνονται από την έκφραση

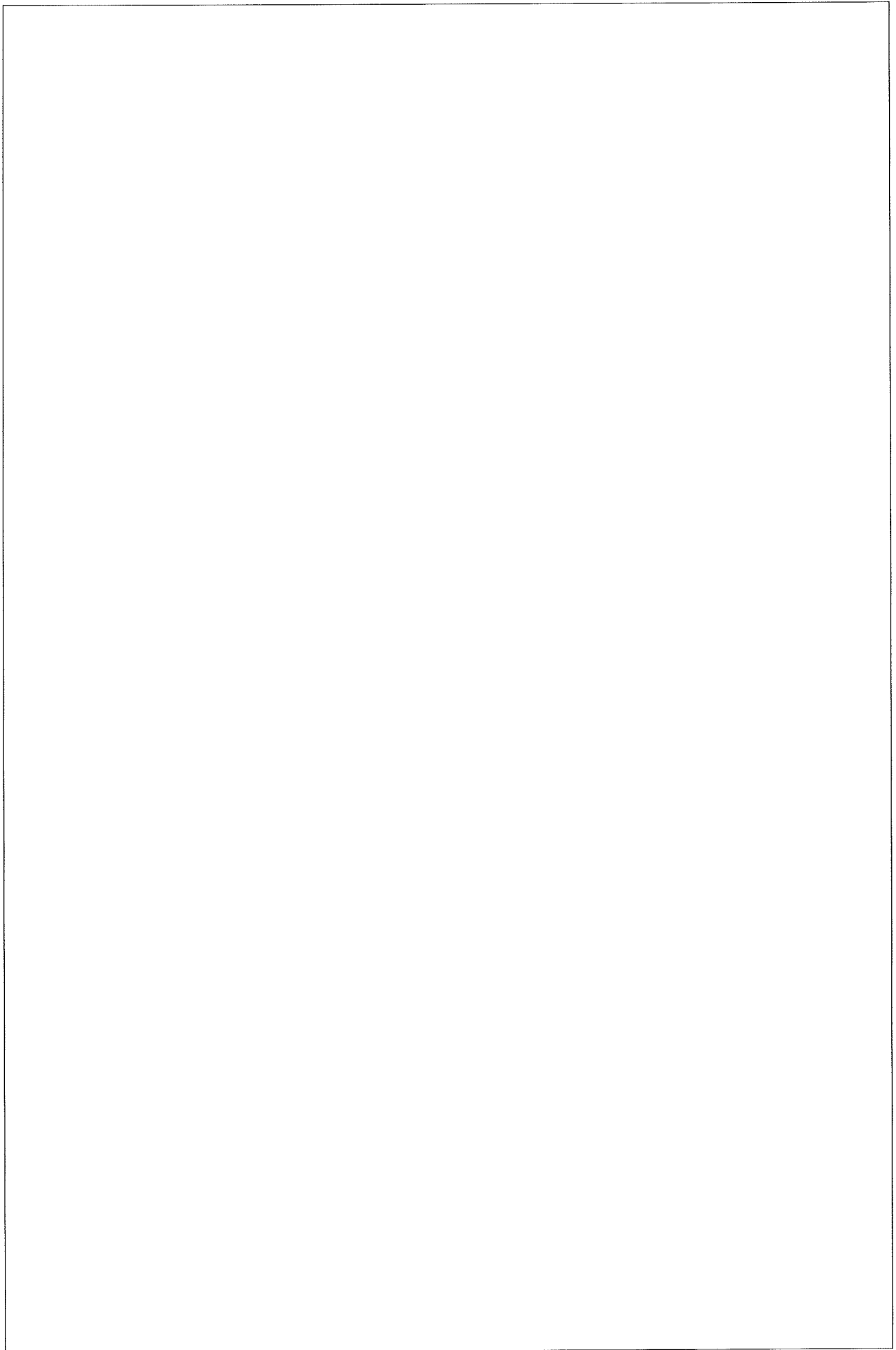
$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{όπου } R_H = 13.5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

- i. Η ολική ενέργεια του μορίου του H_2 στη θεμελιώδη κατάσταση είναι -31.675 eV , ως προς το ίδιο πρότυπο που χρησιμοποιείται για το άτομο του υδρογόνου. Υπολογίστε την ενέργεια διάσπασης σε eV του μορίου του υδρογόνου σε θεμελιώδη κατάσταση ώστε και τα δύο παραγόμενα άτομα του υδρογόνου να είναι σε θεμελιώδη κατάσταση.

- ii. Ένα μόριο H_2 σε θεμελιώδη κατάσταση διασπάται στα άτομα του αφού απορροφήσει ένα φωτόνιο με μήκος κύματος 77.0 nm . Προσδιορίστε όλες τις πιθανές ηλεκτρονικές καταστάσεις των ατόμων H που μπορούν να παραχθούν. Για την κάθε περίπτωση, υπολογίστε ποια είναι η ολική κινητική ενέργεια των ατόμων του υδρογόνου, σε eV

Name:

Code:



Name:

Code:

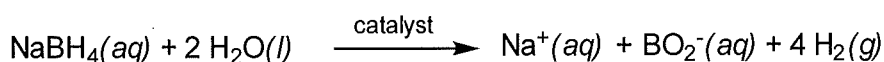
- d. Υπολογίστε την ηλεκτραρνητικότητα [electron affinity] του ιόντος H_2^+ σε eV εάν η ενέργεια διάσπασης είναι 2.650 eV. (εάν δεν έχετε τη τιμή για την ενέργεια διάσπασης του H_2 τότε χρησιμοποιείτε για τον υπολογισμό σας 4.500 eV.)

ηλεκτραρνητικότητα = eV

Πρόβλημα 4**9.0% του συνόλου**

a	b	c	d	e	f	g	πρόβλημα 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9.0

Για αειφόρο ενέργεια το υδρογόνο φαίνεται να είναι ο καλύτερος ενεργειακός φορέας. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος χρήσης του υδρογόνου είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε κυψελίδες καυσίμων. Ωστόσο, αποτελεί πρόκληση η αποθήκευση του υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες, για εφαρμογές κυψελίδων καυσίμων. Ανάμεσα στα υδρίδια που θα μπορούσαν να θεωρηθούν κατάλληλα για την αποθήκευση του υδρογόνου σε στερεή μορφή, το νάτριο βοριοϋδρίδιο (NaBH_4), που είναι μη τοξικό, σταθερό και περιβαλλοντικά ήπιο φαίνεται να είναι το πιο υποσχόμενο. Η υδρόλυση του νάτριο βοριοϋδριδίου, η οποία ελευθερώνει αέριο H_2 , είναι αργή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και γι' αυτό απαιτεί τη χρήση καταλύτη.



Τα κολλοειδή νανοσωματίδια ρουθηνίου(0) [Colloidal ruthenium(0) nanoclusters] είναι ο πιο δραστικός καταλύτης γι' αυτή την υδρόλυση, αφού οδηγούν σε ολική απελευθέρωση του υδρογόνου από το νάτριο βοριοϋδρίδιο ακόμα και σε συνθήκες δωματίου. Κινητικές μελέτες δείχνουν ότι η καταλυτική υδρόλυση του NaBH_4 είναι πρώτης τάξης ως προς τον καταλύτη, αλλά μηδενικής τάξης ως προς το υπόστρωμα. Η ταχύτητα παραγωγής του υδρογόνου ανά mole ρουθηνίου είναι $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ στους 25°C .

- a. Υπολογίστε την ποσότητα του καταλύτη ρουθηνίου (σε mg) που θα πρέπει να προστεθεί σε 0.100 L διαλύματος NaBH_4 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ έτσι ώστε η ταχύτητα έκλυσης αερίου υδρογόνου να είναι $0.100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ στους 25°C και 1.0 atm (παροχή που είναι αναγκαία για μια φορητή κυψελίδα καυσίμου).

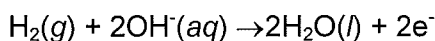
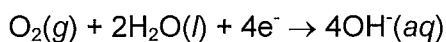
Name:

Code:

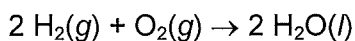
- b. Για πόσα λεπτά μπορεί το παραπάνω σύστημα να παράγει αέριο υδρογόνο με τη συγκεκριμένη ταχύτητα;

- c. Η ενέργεια ενεργοποίησης του Arrhenius γι'αυτήν την καταλυτική υδρόλυση του νάτριο βοριοϋδριδίου είναι $E_a = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Υπολογίστε τη θερμοκρασία που απαιτείται για να επιτευχθεί η ίδια ταχύτητα έκλυσης υδρογόνου χρησιμοποιώντας μόνο τη μισή ποσότητα καταλύτη ρουθηνίου απ' αυτή που χρησιμοποιήθηκε στους $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

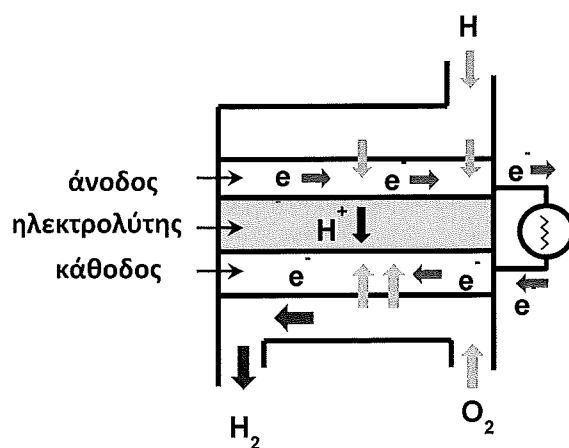
- d. Μια κυψελίδα καυσίμου αποτελείται από τρία τμήματα τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο: την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο και το οξυγόνο ως οξειδωτικό. Στις μεσεπιφάνειες [interfaces] των τριών διαφορετικών τμημάτων πραγματοποιούνται δύο χημικές αντιδράσεις.



Η συνολική αντίδραση είναι



Το υδρογόνο για τη κυψελίδα καυσίμου παρέχεται από την υδρόλυση του νάτριο βοριοϋδριδίου.



Name:

Code:

Υπολογίστε το κανονικό δυναμικό για την ημιαντίδραση της καθόδου εάν το κανονικό δυναμικό αναγωγής για την ημιαντίδραση της ανόδου είναι -0.83 V και $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))$ είναι $-237\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- e. Υπολογίστε τον όγκο του αέρα στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ και 1.0 atm που απαιτείται για τη σταθερή παραγωγή ρεύματος 2.5 A για 3.0 h , σε αυτή τη κυψελίδα καυσίμου. Θεωρείστε ότι ο αέρας περιέχει 20% κατά όγκο $\text{O}_2(g)$.

- f. Η απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου είναι ο λόγος του έργου (work) που παράγεται προς την θερμότητα (heat) που εκλύεται από την αντίδραση του στοιχείου. Έτσι η μέγιστη απόδοση της κυψελίδας καυσίμου δίνεται ως:

$$\eta_{\text{fuel cell}} = \frac{\text{work}}{\text{heat}}$$

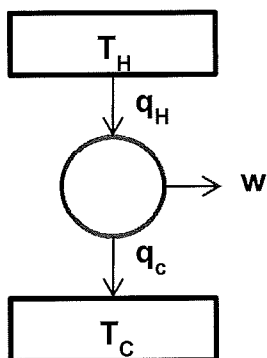
Υπολογίστε τη μέγιστη απόδοση της κυψελίδας καυσίμου χρησιμοποιώντας τα δεδομένα που δίνονται πιο κάτω στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ και σε κανονική πίεση.

	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	130.7
$\text{O}_2(g)$	205.2
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70.0

Name:

Code:

- g. Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής είναι αδύνατο να μετατραπεί όλη η θερμότητα, q_H , από μια αποθήκη T_H υψηλής-θερμοκρασίας, σε έργο [work]. Τουλάχιστον ένα μέρος της ενέργειας, q_C , πρέπει να μεταφερθεί μια αποθήκη T_C χαμηλής-θερμοκρασίας. Έτσι είναι αδύνατο θερμοδυναμικά να υπάρχει μια θερμική μηχανή με απόδοση 100%. Όταν μια θερμική μηχανή λειτουργεί αντιστρεπτά όπως στον κύκλο του Carnot τότε η απόδοση είναι μέγιστη.



Για μια θερμική μηχανή που δουλεύει αντιστρεπτά μεταξύ δύο αποθηκών [reservoir] ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$q_H = w + q_C$$

και

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

Ποια πρέπει να είναι η θερμοκρασία T_H της θερμής αποθήκης, μιας θερμικής μηχανής Carnot έτσι ώστε να διατηρείται η απόδοση της κυβελίδας καυσίμου που υπολογίσατε στο μέρος (f), εάν η θερμοκρασία T_C της ψυχρής αποθήκης είναι $40\text{ }^\circ\text{C}$; (Εάν δεν έχετε τη τιμή της απόδοσης τότε χρησιμοποιείστε 0.80)

Name:

Code:

(ii) Σχεδιάστε τις δομές Lewis για το κυκλικό N_5^- για τις πέντε ενεργειακά πιο σταθερές δομές συντονισμού. Να παρουσιάσετε τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων [lone pairs] καθώς και τα τυπικά φορτία. Σχεδιάστε την γεωμετρία του ιόντος N_5^- .

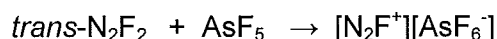
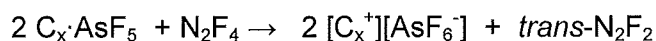
Κυκλικό N_5^-

Δομές Lewis

Η γεωμετρία

b. Η σύνθεση της ένωσης $[N_5^+][AsF_6^-]$, που είναι ένα λευκό ιοντικό στερεό, επετεύχθει με την αντίδραση του $[N_2F^+][AsF_6^-]$ με υδραζωτικό οξύ, HN_3 , σε υγρό HF στους $-78^\circ C$. Γράψτε την χημική εξίσωση της αντίδρασης.

Η παρασκευή της ένωσης $[N_2F^+][AsF_6^-]$ γίνεται με την αντίδραση N_2F_2 με ένα ισχυρό οξύ Lewis, το AsF_5 , ως ακολούθως:

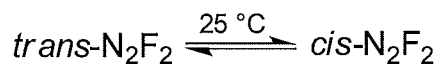


Σε αυτή την σύνθεση του N_2F_2 σχηματίζεται το *trans* ισομερές, που είναι θερμοδυναμικώς λιγότερο σταθερό από το *cis*- N_2F_2 . Επειδή η μετατροπή του *trans*- N_2F_2 σε *cis*- N_2F_2 απαιτεί την υπερπήδηση ενός μεγάλου ενεργειακού φράγματος, ίσου με 251 kJ/mol, η ισορροπία μεταξύ των *cis* και *trans* ισομερών επιτυγχάνεται μόνο με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη.

Name:

Code:

Έτσι όταν το *trans*-N₂F₂ τοποθετείται σε ένα κλειστό δοχείο για 6 ημέρες στην θερμοκρασία δωματίου, παρουσία μικρής ποσότητας SbF₅ ως καταλύτης, η ισορροπία μεταξύ *cis-trans* ισομερών έχει ολοκληρωθεί.



Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των *trans*- και *cis*-N₂F₂ είναι αντίστοιχα 67.31 και 62.03 kJ/mol, και οι πρότυπες εντροπίες τους στους 25 °C είναι αντίστοιχα 262.10 και 266.50 J·K⁻¹·mol⁻¹.

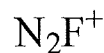
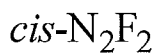
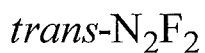
- c. Βρείτε την αναλογία του αριθμού μορίων του *cis*-N₂F₂ προς τον αριθμό μορίων του *trans*-N₂F₂ σε ένα μείγμα ισορροπίας στους 25 °C.

$$\frac{[cis]}{[trans]} = \quad \text{στους } 25\text{ }^\circ\text{C}.$$

- d. Γράψτε τις δομές Lewis που δείχνουν τη γεωμετρία του ιόντος N₂F⁺ και των *trans*- και *cis*-ισομερών του N₂F₂. Να παρουσιάσετε όλα τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων [lone pairs] καθώς και τα τυπικά φορτία. Προτείνετε τον υβριδισμό για κάθε ιόν αζώτου στα N₂F₂ και N₂F⁺.

Name:

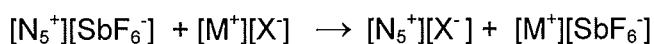
Code:



Το στερεό $[N_5^+][AsF_6^-]$ είναι οριακά σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου αλλά αντιδρά εκρηκτικά με νερό για να παράγει πενταφθοριούχο αρσενικό [arsenic pentafluoride], υδροφθόριο, μοριακό άζωτο και οξυγόνο.

e. Γράψτε την εξίσωση της αντίδρασης του $[N_5^+][AsF_6^-]$ με το νερό.

Η μετατροπή του $[N_5^+][SbF_6^-]$ σε άλλα άλατα N_5^+ μπορεί να επιτευχθεί με μια αντίδραση μετάθεσης:



$M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$ $X^- =$ Μεγάλου μεγέθους ανιόντα όπως SnF_6^{2-} και $B(CF_3)_4^-$.

Εφόσον το $[Cs^+][SbF_6^-]$ έχει μικρή διαλυτότητα στο άνωδρο HF, και το $[K^+][SbF_6^-]$ έχει μικρή διαλυτότητα στο SO_2 , αυτοί οι δύο διαλύτες χρησιμοποιούνται εκτενώς για να πραγματοποιηθούν οι μεταθετικές αντιδράσεις στους $-78^\circ C$ και στους $-64^\circ C$, αντίστοιχα.

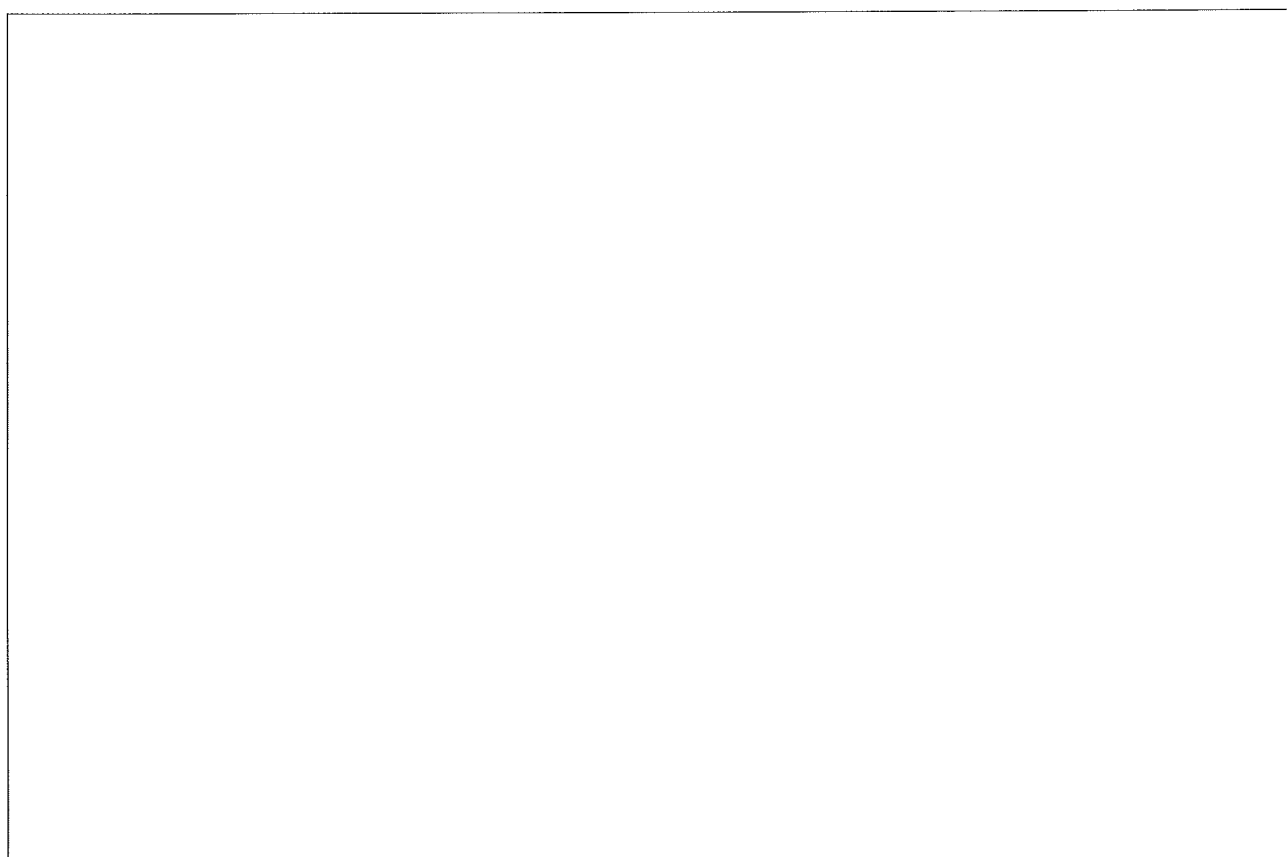
f. Γράψτε την εξίσωση της αντίδρασης παραγωγής του $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ και του $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$ σε διάλυμα που ξεκινά με $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$ και $[K^+][B(CF_3)_4^-]$, αντίστοιχα. Υποδείξτε τον κατάλληλο διαλύτη.

Name:

Code:

Όταν το $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ αποσυντίθεται υπό προσεκτικά ελεγχόμενες συνθήκες στους 25-30 °C, σχηματίζονται το $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ και το N_5F . Το άλας $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ είναι λευκό στερεό και έχει θερμική σταθερότητα συγκρίσιμη με εκείνη του $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ (50 – 60 °C). Το φάσμα ^{119}Sn NMR ενός διαλύματος δείχνει ότι το ανιόν του SnF_5^- σε αυτήν την ένωση είναι, στην πραγματικότητα, ένα μείγμα διμερών και τετραμερών πολυανιόντων. Και στα δύο αυτά πολυανιόντα ο αριθμός σύνταξης του ατόμου του Sn είναι 6 και υπάρχουν γέφυρες φθορίου.

g. Σχεδιάστε τις δομές των διμερών και τετραμερών πολυανιόντων.



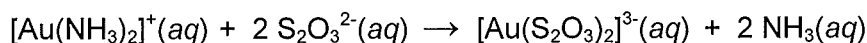
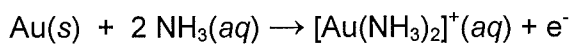
Πρόβλημα 6**7.0% του συνόλου**

a	b	c	d	e	f	g	Πρόβλημα 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

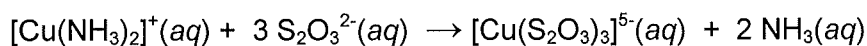
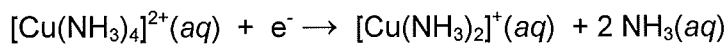
Η απομόνωση χρυσού με χρήση κυανιούχου νατρίου, ένα πολύ δηλητηώδες χημικό, που είναι υπεύθυνο για περιβαλλοντικά προβλήματα προκαλεί το κοινό αίσθημα σχετικά με τη χρήση της αποκαλούμενης «διαδικασία κυανιούχων» [“cyanide process”]. Ως μια εναλλακτική λύση έχει προταθεί ο θειοθειικός διαχωρισμός του χρυσού. Σε αυτή τη διαδικασία το κύριο αντιδραστήριο είναι το θειοθειικό αμμώνιο [ammonium thiosulfate], $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, το οποίο είναι σχετικά μη τοξικό. Αν και η διαδικασία εμφανίζεται να είναι φιλική προς το περιβάλλον, η χημεία που σχετίζεται με αυτή είναι αρκετά πολύπλοκη και χρειάζεται να μελετηθεί εκτεταμένα. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του χρυσού περιέχει $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 , και διαλυμένο O_2 . Το διάλυμα πρέπει να έχει pH μεγαλύτερο από 8.5 για να υπάρχει ελεύθερη αμμωνία.

Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, ένα βολταϊκό μικρο-στοιχείο σχηματίζεται στην επιφάνεια των σωματιδίων χρυσού κατά τη διαδικασία αυτή και λειτουργεί ως ακολούθως:

Άνοδος:



Κάθοδος:



a. Γράψτε τη συνολική αντίδραση για αυτό το βολταϊκό στοιχείο.

Name:

Code:

- b. Παρουσία αμμωνίας, το O_2 οξειδώνει το $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ πάλι σε $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Γράψτε την εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης σε βασικό περιβάλλον.

- c. Σε αυτή τη διαδικασία, το σύμπλοκο ιόν $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ λειτουργεί ως καταλύτης και επιταχύνει τη διάλυση του χρυσού. Γράψτε τη συνολική εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης για τη διάλυση του μεταλλικού χρυσού, η οποία καταλύεται από το σύμπλοκο ιόν $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Name:

Code:

- d. Σχεδιάστε τη γεωμετρία συνδέσεως του μετάλλου στα σύμπλοκα ιόντα $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ και $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, υποδεικνύοντας και τα άτομα που συνδέονται με αυτό.

	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
Γεωμετρία συνδέσεως		

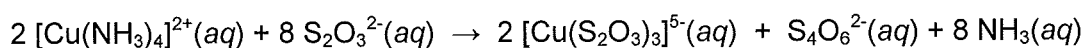
- e. Οι σταθερές σχηματισμού, K_f , των συμπλόκων $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ και $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ είναι 1.00×10^{26} και 1.00×10^{28} , αντίστοιχα. Υποθέστε ότι στο διάλυμα οι συγκεντρώσεις ισορροπίας είναι οι ακόλουθες:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.100 \text{ M}$, συνολική συγκέντρωση χρυσού(I) species = $5.50 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Υπολογίστε το ποσοστό του ιόντος χρυσού (I), που υπάρχει στη μορφή του θειοθειικού συμπλόκου.

<p>% Au(I) στη μορφή του $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$</p>
--

- f. Όταν η συγκέντρωση του O_2 δεν είναι αρκετά μεγάλη και το $\text{pH} > 10$, το $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ανάγει το $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ σε $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ με ταυτόχρονο σχηματισμό του τετραθειονικού ιόντος, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



Σε βασικό διάλυμα το τετραθειονικό διασπάται σε τριθειονικό, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, και θειοθειικό. Γράψτε την εξίσωση αυτής της αντίδρασης διάσπασης.

Name:

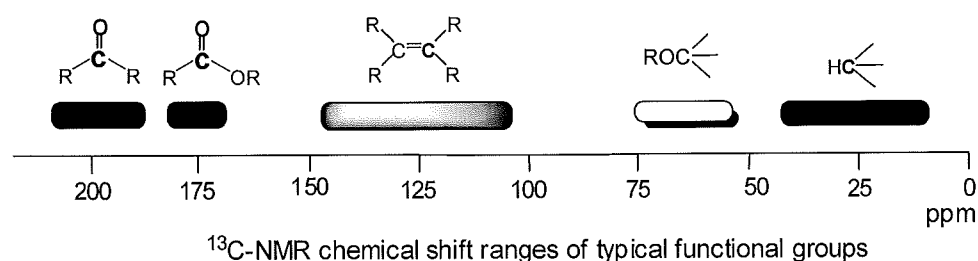
Code:

διάσπαση

- g. Όταν η συγκέντρωση του O_2 είναι πολύ μεγάλη οξειδώνει το $S_2O_3^{2-}$ για να δώσει τριοθειονικά και θειικά ιόντα. Γράψτε την εξίσωση αυτής της αντίδρασης.

Πρόβλημα 7 8.5% του συνόλου

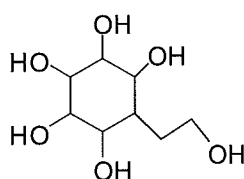
A	S	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Πρόβλημα 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



Συνθεση carbasugar

Η carbohydrates είναι ένα βασικό συστατικό των ζωντανών κυττάρων και μια πηγή ενέργειας για τα ζώα. Η ένωση αυτή αποτελείται από ζάχαρα, μικρά μόρια αλλά και μακρομόρια. Αν αντικαταστήσουμε το άτομο του οξυγόνου [endocyclic oxygen], που υπάρχει στο δακτύλιο των ζαχάρων, από μία ομάδα μεθυλενίου, τότε οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **ψευδοζάχαρα [pseudosugars]** ή **carbasugars**. Επειδή το carbasugars είναι δεν υδρολύονται παρουσία οξέων ή ενζύμων, αρκετά από αυτά τα carbasugars έχουν βρει εφαρμογή στο πεδίο της αναστολής της δράσης της glycosidase.

Η ολική σύνθεση δύο ισομερών carbasugars, που έχουν τον γενικό τύπο **1** περιγράφεται παρακάτω



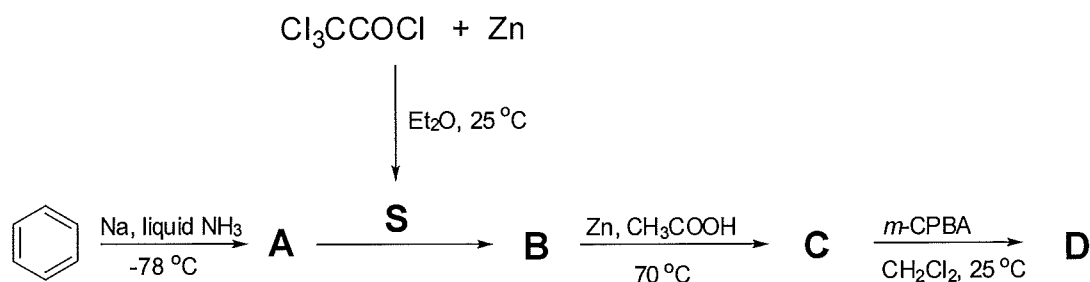
1

Η ολική σύνθεση του **1** ξεκινά με την αναγωγή του βενζολίου από νάτριο σε υγρή αμμωνία για να σχηματιστεί η **A**. Το φάσμα C-13 NMR της **A** παρουσιάζει δύο σήματα ένα στα 124.0 και ένα στα 26.0 ppm.

Το τρι-χλωρο-ακέτυλο χλωρίδιο [trichloroacetyl chloride] παρουσία Zn δίνει την δραστική ένωση **S**. Ένα ισοδύναμο της **S** υφίσταται μία [2+2] κυκλοπροσθήκη με την **A** για να σχηματίσει την ρακεμική ένωση **B**. Η αντίδραση της **B** με Zn σε οξικό οξύ δίνει την **C**. Η ένωση **C** περιέχει μόνο άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Το φάσμα C-13 NMR της **C** εμφανίζει τρία σήματα, που προέρχονται από sp² άτομα άνθρακα, στα 210.0, 126.5 και 125.3 ppm.

Name:

Code:



Η αντίδραση της **C** με ένα ισοδύναμο *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) [μετα-χλώρο-υπερβενζοϊκό οξύ] σε διχλωρο μεθάνιο δίνει την **D** ως κύριο προϊόν. Το φάσμα C-13 NMR της **D** εμφανίζει επίσης τρία σήματα στην περιοχή των sp^2 ατόμων άνθρακα, στα 177.0, 125.8, 124.0 ppm.

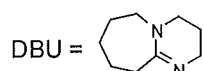
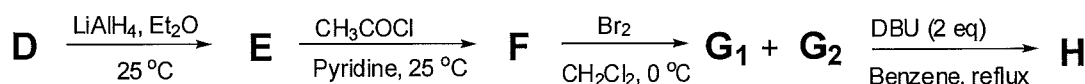
Σχεδιάστε τις δομές των **A**, **B**, **C**, **D**, και του ενδιάμεσου **S**.

A	S	B
C		D

Η αναγωγή της **D** με LiAlH_4 παράγει την **E**, η οποία αντιδρά με περίσσια ακετυλο χλωριδίου σε πυριδίνη για να σχηματίσει την **F**. Σχεδιάστε τις δομές της **E** και της **F** δείχνοντας την στερεοδιάταξη τους [χρησιμοποιώντας dashed-wedged line notation] (να σχεδιάσετε μόνο το ένα εναντιομερές). Καθορίστε την απόλυτη στερεοδιάταξη (R ή S) των ασύμμετρων ατόμων άνθρακα στην **E**.

Η ένωση **F** (χρησιμοποιήστε το εναντιομερές που έχετε σχεδιάσει) αντιδρά με βρώμιο για να παραχθούν οι στερεοϊσόμερεις ενώσεις **G**₁ και **G**₂. Σχεδιάστε τις δομές της **G**₁ και της **G**₂ δείχνοντας την στερεοδιάταξη τους [χρησιμοποιώντας dashed-wedged line notation].

Ένα μείγμα των **G**₁ και **G**₂ αντιδρά με δύο ισοδύναμα 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), η οποία είναι μία ισχυρή βάση, για να σχηματίσει την **H**. Σχεδιάστε την δομή της **H** δείχνοντας την στερεοδιάταξη της [χρησιμοποιώντας dashed-wedged line notation].



Name:

Code:

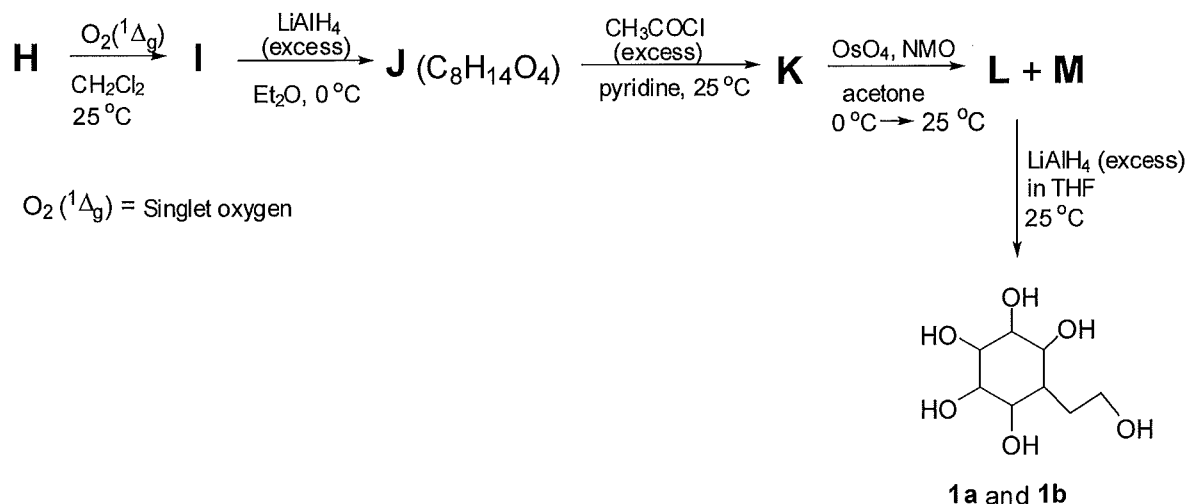
E	F
G₁ και G₂	H

Η αντίδραση της **H** με singlet οξυγόνο (το οποίο παράγεται *in situ*) σχηματίζει την **I**. Αν και θεωρητικά δύο ισόμερη είναι πιθανό να σχηματιστούν, μόνο το ένα ισομερές της **I** παράγεται, λόγω στεreoχημικών παρεμποδίσεων και ηλεκτρονιακών απώσεων.

Η αντίδραση της **I** με περίσσεια LiAlH_4 έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό της **J**. Το φάσμα C-13 NMR της **J** έχει οκτώ σήματα, από τα οποία δύο είναι στην περιοχή των sp^2 ατόμων άνθρακα.

Η αντίδραση της **J** με περίσσια ακέτυλο χλωρίδιου παρουσία πυριδίνης παράγει την **K**. Η **K** αντιδρά με OsO_4 παρουσία 4-methylmorpholine 4-oxide (NMO) και σχηματίζει τις στερεοϊσομερείς ενώσεις **L** και **M**.

Αναγωγή των **L** και **M** με περίσσεια LiAlH_4 οδηγεί στον σχηματισμό των στερεοϊσομερών **1a** και **1b**, αντίστοιχα.



$\text{O}_2(^1\Delta_g)$ = Singlet oxygen

Name:

Code:

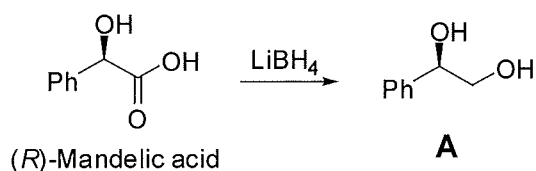
Σχεδιάστε τις δομές των **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a**, και **1b** δείχνοντας την στερεοδιάταξη τους [χρησιμοποιώντας dashed-wedged line notation].

I	J
K	L και M
1a και 1b	

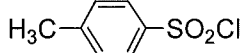
Πρόβλημα 8 6.5% του συνόλου

B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Πρόβλημα 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

Η «Click chemistry» είναι μια χημική έννοια η οποία εισήχθη από τον K. B. Sharpless το 2001 και περιγράφει μια σειρά αντιδράσεων που παράγουν ουσίες γρήγορα, αξιόπιστα και ποσοτικά ενώνοντας τα μόρια μέσω μικρών μονάδων υπό ήπιες συνθήκες. Αυτή η μεθοδολογία έχει πρόσφατα εφαρμοσθεί ως ένα στάδιο κλειδί για τη σύνθεση των παρακάτω δικυκλικών ενώσεων. Το Mandelic acid [Μαντελικό οξύ] είναι μια φυσική ευέλικτη ένωση και χρησιμοποιείται ευρέως ως "chiral pool" [«χειρόμορφη δεξαμενή»] στη σύνθεση. Η αναγωγή του (*R*)-mandelic acid με LiBH_4 δίνει την **A**.



Η αντίδραση της **A** με ένα ισοδύναμο *p*-toluenesulfonyl chloride [τοζυλο χλωρίδιο] δίνει τη **B**. Με θέρμανση της **B** σε πυριδίνη λαμβάνουμε τη **C**. Κατά τη διάρκεια αυτού του μετασχηματισμού, οι ενώσεις **B** και **C** διατηρούν απόλυτα την απόλυτη στερεοδιάταξή τους.



TsCl = *p*-toluenesulfonyl chloride

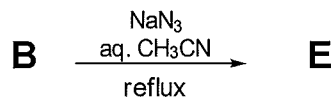
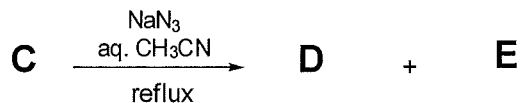
Σχεδιάστε με τη σωστή στερεοδιάταξη τις δομές των **B** και **C**. [χρησιμοποιώντας dashed-wedged line notation].

B	C
----------	----------

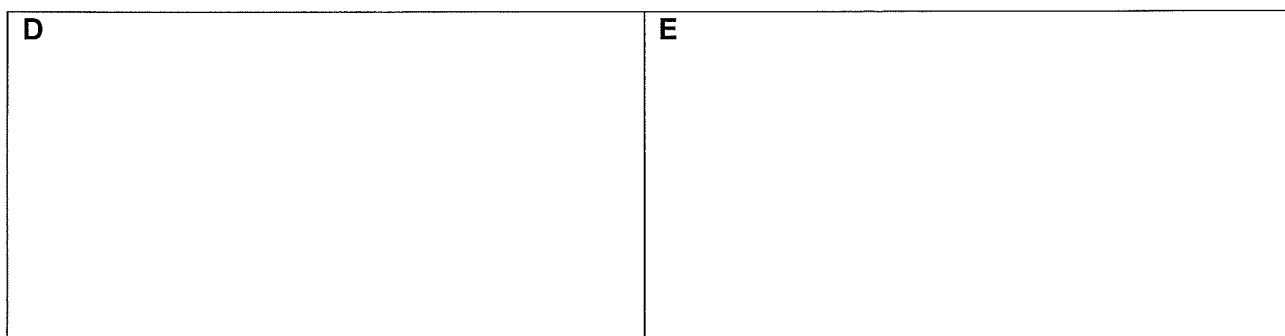
Name:

Code:

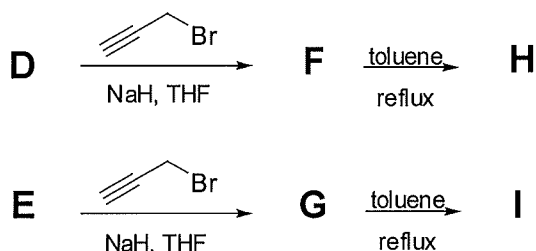
Η αντίδραση της **C** με αζίδιο του νατρίου [sodium azide] σε υδατικό ακετονιτρίλιο δίνει ένα μείγμα εναντιοκαθάρων τοποϊσομερών **D** και **E** με αναλογία 3:1. Από την άλλη πλευρά, η ένωση **B** δίνει την **E** ως μόνο προϊόν υπό τις ίδιες συνθήκες.



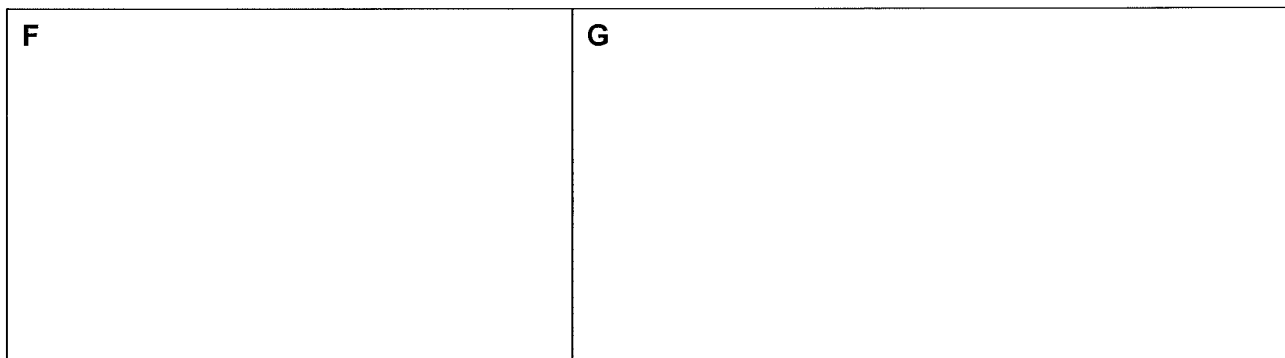
Σχεδιάστε με τη σωστή στεreoχημεία τις δομές των **D** και **E**.



Μέρος Ι: Οι ενώσεις **D** και **E** αντιδρούν με το 3-bromoprop-1-yne με τη βοήθεια του NaH για να δώσει τις **F** και **G**, αντίστοιχα. Με θέρμανση των **F** και **G** ξεχωριστά σε **τολουόλιο** [toluene] δίνει τα δicyclic προϊόντα **H** και **I**, αντίστοιχα.



Σχεδιάστε με τη σωστή στεreoχημεία τις δομές **F, G, H** και **I**.

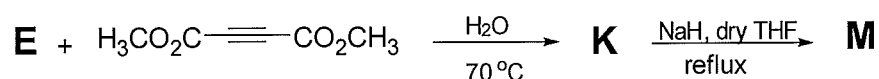
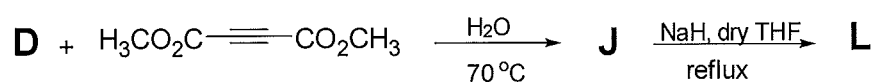


Name:

Code:

H	I
---	---

Μέρος II: Η αντίδραση των **D** και **E** ξεχωριστά με τον ακετυλενοδικαρβοξυλικό διμεθυλεστέρα [dimethyl acetylenedicarboxylate] σε νερό στους 70°C σχηματίζει τα οπτικώς ενεργά μονοκυκλικά τοποϊσομερή **J** και **K**, αντίστοιχα. Περαιτέρω επεξεργασία των **J** και **K** με NaH δίνει τα τελικά δίκυκλικά προϊόντα **L** και **M**, αντίστοιχα, έχοντας και τα δύο τον τύπο C₁₃H₁₁N₃O₄.



Σχεδιάστε με τη σωστή στερεοχημεία τις δομές **J, K, L** and **M**.

J	K
L	M