

Theoretical Problems

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

Name:

Code: ARM

Հրահանգներ

- Գրե՛ք ձեր անունը և կողը յուրաքանչյուր էջի վրա:
- Այս քննական աշխատանքն ունի 8 խնդիր, պարբերական աղյուսակ և 53 էջ:
- Դուք ունեք 5 ժամ խնդիրների վրա աշխատելու համար: Սկսե՛ք միայն այն դեպքում երբ տրվում է START հրամանը:
- Օգտագործեք միայն ձեզ տրամադրված գրիչը և միկրոհաշվիչը:
- Բոլոր արդյունքները պետք է գրված լինի համապատասխան վանդակում: Այլ տեղ գրված ինչ որ բան հաշվի չի առնվելու: Օգտագործե՛ք քննության թերթի մյուս կողմը սևագրության համար:
- Որտեղ անհրաժեշտ է գրե՛ք հաշվարկները համապատասխան վանդակում: Լրիվ միավորները տրվելու է միայն ճիշտ պատասխանների համար, եթե առկա է ձեր աշխատանքը:
- Երբ դուք կավարտեք աշխատանքը, դրե՛ք ձեր թղթերը ձեզ տրամադրված ծրարի մեջ: Ծրարը մի փակե՛ք:
- Դուք պետք է կանգնեցնեք ձեր աշխատանքը, եթե տրվել է STOP հրահանգը:
- Չհեռանաք ձեր աշխատատեղից առանց դեկավարների թույլտվության:
- Այս քննական աշխատանքի պաշտոնական անգլիական տարբերակը մատչելի է միայն պահանջի դեպքում՝ պարզաբանումների համար:

Name:

Code: ARM

Physical Constants, Formulas and Equations

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

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

Universal gas constant, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Speed of light, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

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

Mass of electron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

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

Zero of the Celsius scale, 273.15 K

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

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

Equation of a circle, $x^2 + y^2 = r^2$ շրջանակի հավասարում

Area of a circle, πr^2 շրջանակի մակերես

Perimeter of a circle, $2\pi r$

Volume of a sphere, $4\pi r^3/3$ գունդի ծավալ

Area of a sphere, $4\pi r^2$ գունդի մակերես

Bragg's Law of Diffraction: $\sin \theta = n\lambda/2d$

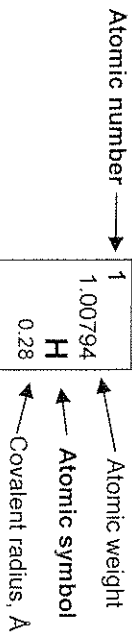
Name:

Code: ARM

1	1.00794 H 0.28	2	4.00260 He 1.40
3	6.941 Li	4	9.01218 Be
11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg
19	39.0983 K	20	40.078 Ca
37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr
55	132.905 Cs	56	137.327 Ba
87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra

1	1.00794 H 0.28	2	4.00260 He 1.40
3	6.941 Li	4	9.01218 Be
11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg
19	39.0983 K	20	40.078 Ca
37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr
55	132.905 Cs	56	137.327 Ba
87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra

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



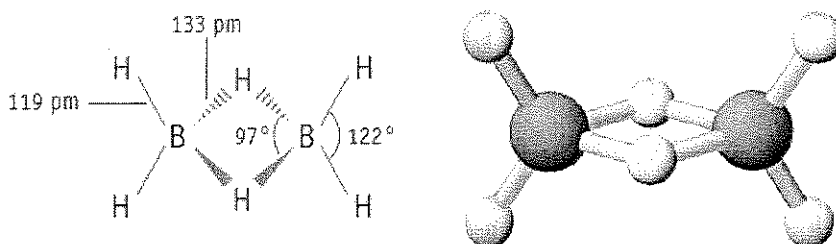
Խնդիր 1

7.5% of the total

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

a. Բորի հիդրիդները և այլ միացություններ

Բորի հիդրիդների քիմիան առաջինը զարգացրել է Ալֆրեդ Ստոկը (1876-1946). Նա բնութագրել է 20-ից ավել չեզոք մոլեկուլային բորի հիդրիդներ՝ B_xH_y ընդհանուր բանաձևով: Պարզագույն բորի հիդրիդը դիբորանն է՝ B_2H_6 :



i. Օգտագործելով ստորև բերված տվյալները, դուրս բերեք բորի հիդրիդների դասի երկու այլ անդամների՝ A և B մոլեկուլային բանաձևերը:

Նյութը	Վիճակը (25 °C, 1 bar)	Բորի զանգվածային բաժինը	Մոլային զանգվածը (գ/մոլ)
A	Liquid	83.1	65.1
B	Solid	88.5	122.2

A = _____

B = _____

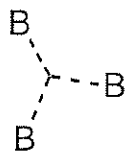
Name:

Code: ARM

ii. Վիլիամ Լիփսկոմբը ստացել է նոբելյան մրցանակ քիմիայից 1976 թ. քիմիական կապի պրոբլեմները բորի հիդրիդներում լուսաբանելու համար: Նա պարզել է, որ բորի բոլոր հիդրիդներում յուրաքանչյուր բորի ատոմ ունի նորմալ երկէլեկտրոնանոց կապ՝ առնվազը մեկ H -ի ատոմի հետ ($B-H$): Սակայն մի քանի տեսակի լրացուցիչ կապեր էլ կան և նա մշակել է սխեմա բորանի կառուցվածքը կազմելու համար՝ *styx համարի միջոցով, որտեղ.*

s = մոլեկուլում $B-H-B$ կամրջակների թվին

t = մոլեկուլում BBB երեքկենտրոնանոց կապերի թվին



y = մոլեկուլում $B-B$ երկկենտրոնանոց կապերի թվին

x = մոլեկուլում BH_2 խմբերի թվին

styx համարը B_2H_6 -ի համար 2002 է: Ներքևի վանդակում գրեք B_4H_{10} տետրաբորանի կառուցվածքային բանաձևը, որի *styx* համարը 4012 է.

Name:

Code: ARM

iii. Բորի միացությունը կազմված է բորից, ածխածնից, քլորից և թթվածնից (B_4CCl_6O). Սպեկտրալ տվյալները վկայում են, որ դրա մոլեկուլում կա երկու տիպի բորի ատոմ՝ մեկը քառանիստային և մյուսը հարթ եռանկյան տարածական տեսքով՝ 1:3 հարաբերությամբ համապատասխանաբար: Սպեկտրը նաև ասում է, որ մոլեկուլում կա CO եռակի կապ: Նկարեք այդ միացության B_4CCl_6O մոլեկուլի տարածական կառուցվածքը:

Կառուցվածքը:

b. Բորի միացությունների ջերմաքիմիան

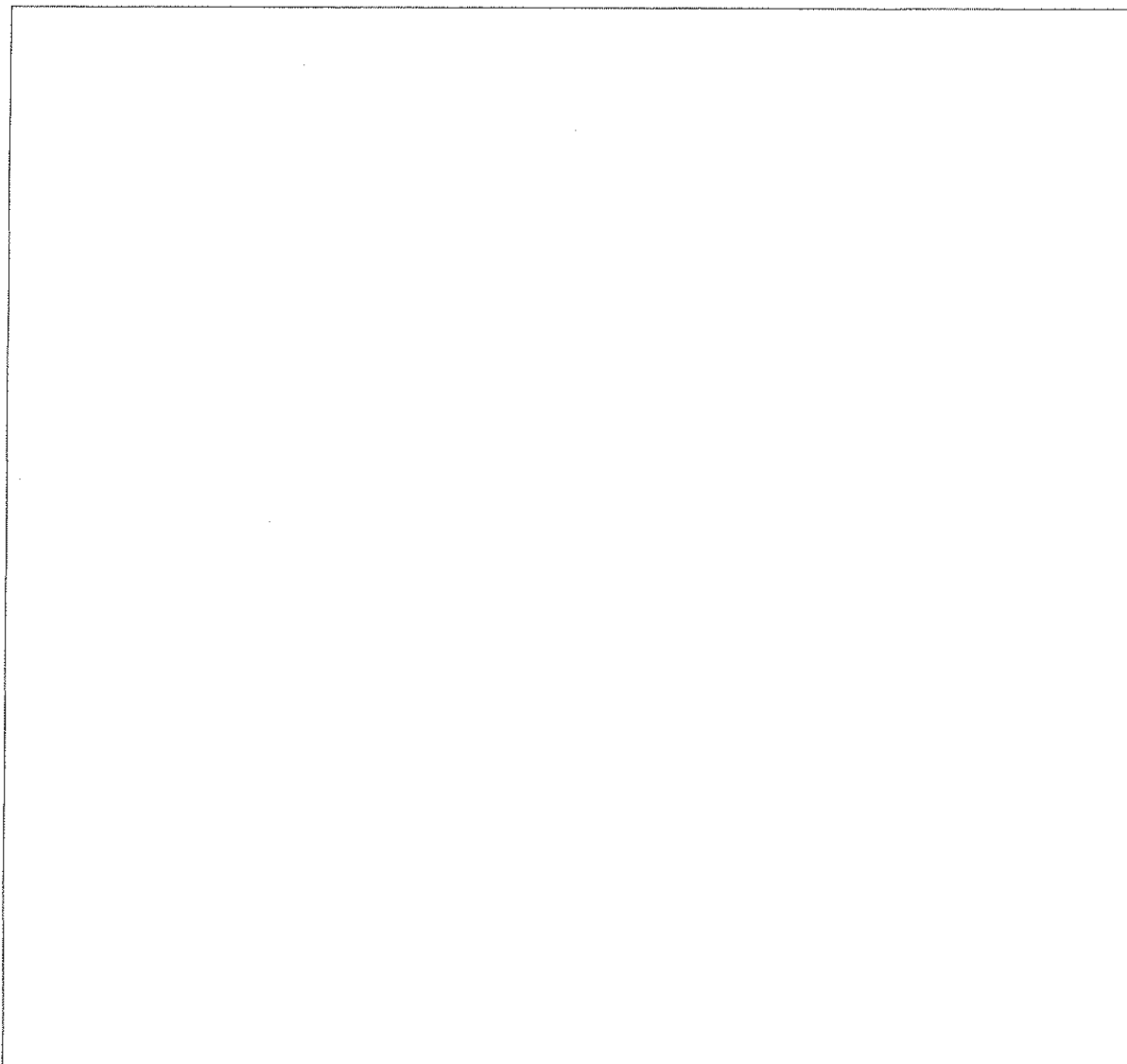
Հաշվեք B_2Cl_4 (գ) միացությունում B-B պարզ կապի տրոհման էնթալպիան՝ օգտագործելով հետևյալ ինֆորմացիան.

Կապ	Կապի տրոհման էնթալպիա (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Միացություն	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)- առաջացման էնթալպիա
BCl_3 (g)	–403
B_2Cl_4 (g)	–489

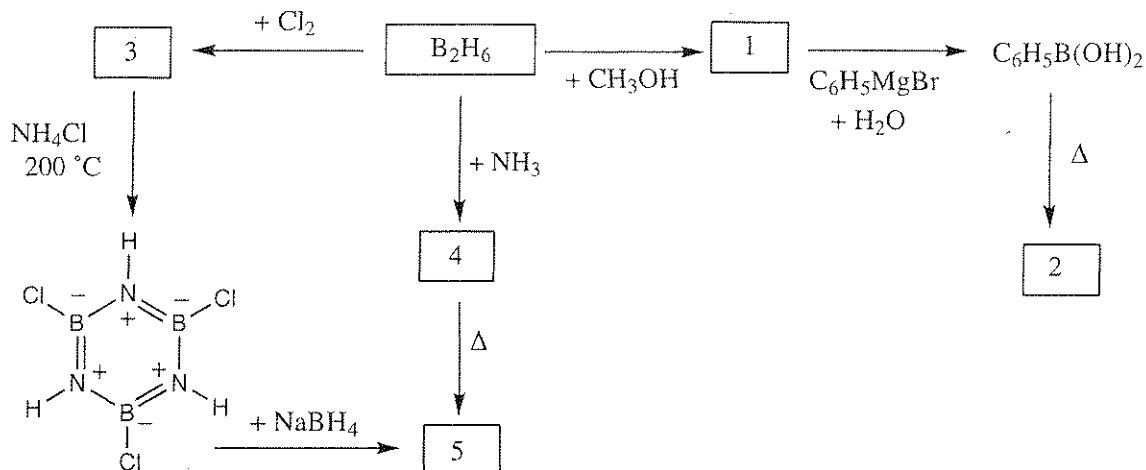
Name:

Code: ARM



Ե. Դիբորանի քիմիան

Գրեք ներքևի սխեմայում համարակալված միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը: Յուրաքանչյուր միացություն բոլր է պարունակում.



Լրացուցիչ տվյալներ:

- 5-րդ համարի միացության եռման ջերմաստիճանը $55^\circ C$ է
- բոլոր ռեակցիաներում ռեագենտները ավելցուկով են
- 2-րդ համարի միացության 0.312 գրամը 25.0 գրամ բենզոլում լուծված տալիս է պնդեցման ջերմաստիճանի տարբերություն $0.205^\circ C$ (freezing point depression): Բենզոլի պնդեցման ջերմաստիճանի մոլյալ հաստատունը $5.12^\circ C/molal$ է:

Name: ...

Code: ARM

Number Համար	Molecular Structure of Compound Միացության կառուցվածքային բանաձևը
1	
2	
3	
4	
5	

Խնդիր 2

7.8% of the total

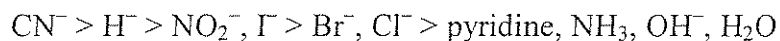
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Խնդիր 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Պլատին (II) միացությունները, Իզոմերները և տրանս էֆեկտը

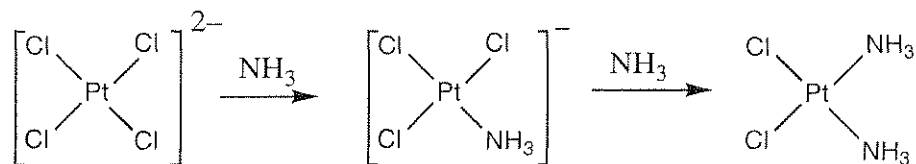
Պլատինը և այլ 10 մետաղների խումբ առաջացնում են հարթ կոմպլեքսներ և այդ ռեակցիաների մեխանիզմներն ուսումնասիրվել են էքստենսիվ: Օրինակ, հայտնի է, որ այդ կոմպլեքսների փոխանակման ռեակցիաներն ընթանում են ստերեոքիմիայի պահպանմամբ.



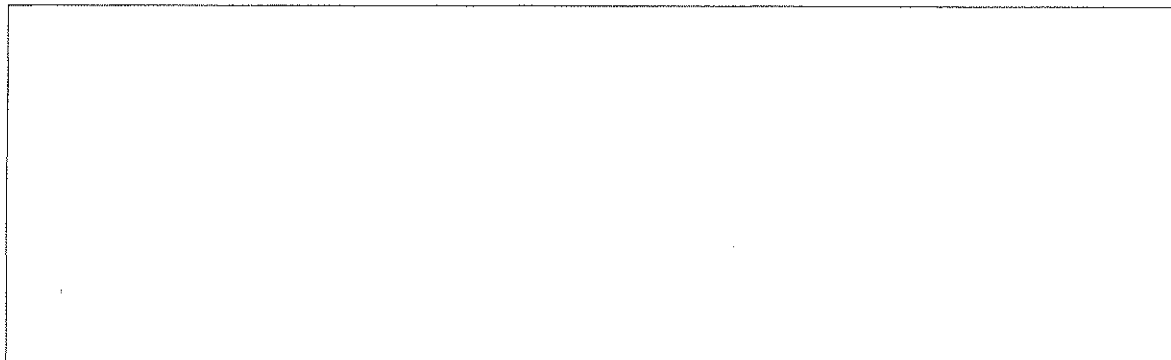
Հայտնի է նաև, որ X լիգանդը Y-ով փոխանակման ռեակցիայի արագությունը կախված է լիգանդի բնույթից, որը տրանս է X-ի նկատմամբ, այսինքն T- ից: Դա հայտնի է որպես *տրանս էֆեկտ*: Երբ T թվարկված իոններից կամ մոլեկուլներից մեկն է, տրանս դիրքում փոխանակման արագությունը փոքրանում է ձախից աջ:



Ցիս- կամ տրանս-Pt(NH₃)₂Cl₂ ստացումը կախված է տրանս էֆեկտից: Ցիս իզոմերը, որը քաղցկեղի քիմիոթերապիայի միջոց է և անվանվում է ցիսպլատին, ստացվում է K₂PtCl₄-ի և ամոնիակի փոխազդեցությունից:

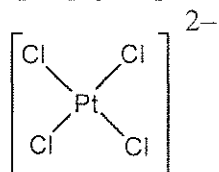


i. Պատկերե՛ք $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ բանաձևով պլատին (II) հարթ կոմպլեքսների բոլոր հնարավոր ստերեոիզոմերները, (որտեղ $\text{py} =$ պիրիդին, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

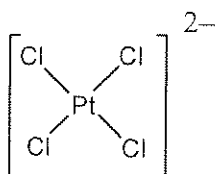


ii. Գրեք ռեակցիայի սխեմաները, ընդգրկելով նաև ինտերմեդիատը(ները), եթե ընդհանրապես դրանք կան, ցույց տալ ջրային լուծույթում դրանց ստացումը $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ յուրաքանչյուր ստերեոիզոմերի համար որպես ազդանյութ օգտագործելով PtCl_4^{2-} , NH_3 , և NO_2^- . Ռեակցիաները վերահսկվում են կինետիկորեն՝ տրանս էֆեկտով:

Ցիս-իզոմեր:

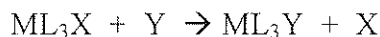


trans-isomer:



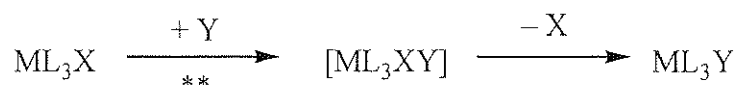
- b. Հարթ քառակուսի կոմպլեքս միացությունների փոխանակման ռեակցիայի կինետիկական ուսումնասիրություն

Հարթ քառակուսի կոմպլեքսում X լիգանդի փոխանակումը Y լիգանդով.



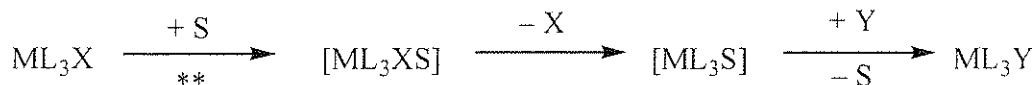
կարող է ընթանալ երկու ուղիներից. կամ մեկով, կամ երկուսով.

- *Ուղղակի փոխանակություն.* Մտնող Y լիգանդը մոտենում է կենտրոնական մետաղին առաջացնելով հինգ կորդինացիոն թվով կոմպլեքս, որը արագ կորցնում է X-ը՝ առաջացնելով ML_3Y արգասիքը:



** = արագությունը լիմիտավորող փուլ, արագության հաստատունը = k_Y

- *Տեղակալում լուծիչի օգնությամբ.* Լուծիչի S մոլեկուլը հարձակվում է կենտրոնական մետաղի ատոմի վրա՝ առաջացնելով ML_3XS , որը հեռացնում է X-ը տալով ML_3S . Y -ը արագ տեղակալում է S-ին առաջացնելով ML_3Y .



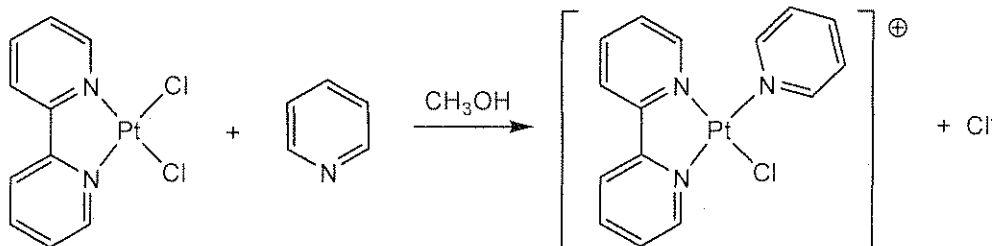
** = արագությունը լիմիտավորող փուլ, արագության հաստատունը = k_S

Արագության ընդհանուր հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը.

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

Որտեղ $[Y] \gg [ML_3X]$, երբ արագությունը = $k_{obs}[ML_3X]$.

k_S և k_Y արժեքները կախված են ազդանյութերից և ընդգրկված լուծիչի բնույթից: Մեկ օրինակ Cl^- լիգանդի փոխանակման հարթ քառակուսի պլատին(II) կոմպլեքսում ML_2X_2 պիրիդինով (C_5H_5N). (վերևի սխեմայում ML_3X վերաբերվում է ML_2X_2 .)



Ռեակցիայի տվյալները 25 °C մեթանոլում, երբ պիրիդինի կոնցենտրացիան \gg

Name: _____

Code: ARM

պլատինային կոմպլեքսի կոնցենտրացիայից տրված է ստորև բերված աղյուսակում.

Պիրիդինի կոնցենտրացիա (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. Հաշվե՛ք k_s և k_V արժեքները գրաֆիկորեն. Յուրաքանչյուր հաստատունի համար տվեք միավորները:

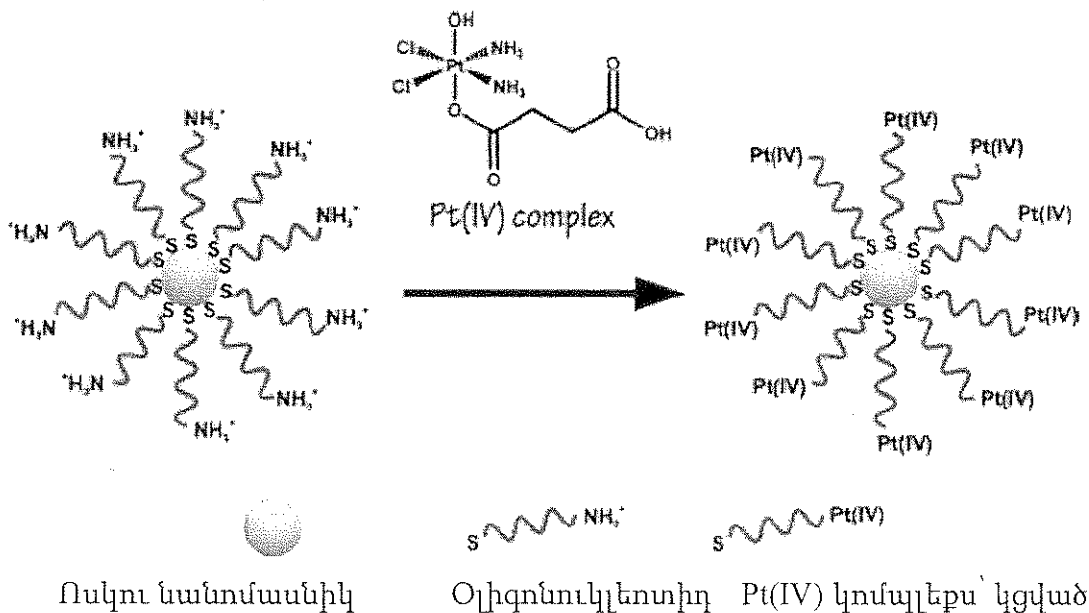
ii. Երբ $[պիրիդին] = 0.10$ մոլ/լ, հետևյալներից որն է ճիշտ (նշեք ճիշտ պատասխանը ձախ վանդակում V նշանով):

	Պիրիդինային պրոդուկտի մեծ մասն առաջացել է լուծիչի օգնությամբ (k_s) տեղակալման ճանապարհով
--	--

	Պիրիդինային պրոդուկտի մեծ մասն առաջացել է ուղղակի տեղակալման (k_v) ճանապարհով
	Երկու ճանապարհով էլ առաջացել են համաչափելի քանակներ:
	Ոչ մի եզրակացություն չի կարելի անել ռեակցիայի պրոդուկտի քանակի վերաբերյալ՝ ելնելով ռեակցիայի նշված երկու ուղիներից

c. A Քեմոթերապևտիկ միջոց

Որպեսզի ցիս պլատինը նպատակային մոտենա քաղցկեղային բջիջներին, պրոֆեսոր Լիպարդի խումբը Մասսաչուսեթսի տեխնոլոգիական ինստիտուտում պլատին(IV) կոմպլեքսը կցել է օլիգոնուկլեոտիդներին, որոնք միացած են ոսկու նանոմասնիկներին.



The experiments use gold nanoparticles with a diameter of 13 nm. Attached to each nanoparticle are 90 oligonucleotide groups, with 98% of them being bound to a Pt(IV) complex. Suppose that the reaction vessel used for treating cells with the Pt(IV) nanoparticle reagent has a volume of 1.0 mL and that the solution is 1.0×10^{-6} M in Pt. Calculate the mass of gold and of platinum used in this experiment. (The density of gold is 19.3 g/cm^3)

Փորձերում օգտագործվում են ոսկու 13նմ տրամագծով նանոմասնիկներ: Յուրաքանչյուր նանոմասնիկ միացած է 90 օլիգոնուկլեոտիդի, որոնց 98 %-ը միացած է Pt (IV) կոմպլեքսին: Ենթադրենք, որ Pt (IV) կոմպլեքսի համար օգտագործված ռեակցիոն անոթն ունի 1.0 մլ ծավալ և լուծույթը պարունակում է 1.0×10^{-6} Մ պլատին:

Name:

Code: ARM.

Հաշվե՛ք ոսկու և պլատինի զանգվածը, որն օգտագործվում է այս փորձում (Ոսկու խտությունը 19.3 գ/սմ^3 է).

Mass of platinum

Mass of gold

Name:

Code: ARM .

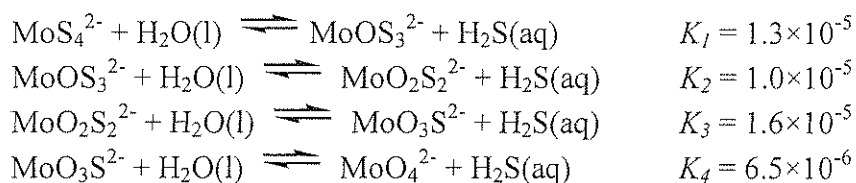
Խնդիր 3

7.5 % of the Total

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

Թիոմոլիբդատ իոնները ստացվում են մոլիբդատ իոններից MoO_4^{2-} թթվածնի ատոմները ձմբով տեղակալելով: Բնության մեջ թիոմոլիբդատ իոնները հայտնաբերվել են Սև ծովի խորքային ջրերում, որտեղ կենսաբանական սուլֆատի վերականգնումից ստացվում է H_2S : Մոլիբդատ – թիոմոլիբդատ փոխարկումները բերում են լուծված մոլիբդենի արագ կորստի ծովաջրերից քչացնելով մարդու կյանքի համար անհրաժեշտ մոլիբդեն տարրն օվկիանոսում:

Հետևյալ հավասարակշռությունները պայմանավորում են մոլիբդատ և թիոմոլիբդատ իոնների կոնցենտրացիաները նոսր ջրային լուծույթում.



a. Եթե հավասարակշռության վիճակում լուծույթը պարունակում է $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$ և $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$, ինչպիսին կլինի MoS_4^{2-} իոնի մոլային կոնցենտրացիան M?

Name:

Code: ARM

Լուծույթը, որը պարունակում է $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} և MoS_4^{2-} իոնները ունի կլանման պիկեր 395 և 468 nm ալիքի երկարություններում տեսանելի մարզում: Այլ իոնները և H_2S -ը աննշան են կլանում այդ տիրույթում: Էքստինկցիայի մոլային գործակիցները (ϵ) նշված երկու ալիքի երկարության համար տրված են աղյուսակում:

	ϵ at 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ at 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

b. Հավասարակշռության մեջ չգտնվող լուծույթը պարունակում է MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} և $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ իոնների խառնուրդ և չի պարունակում այլ Mo պարունակող մասնիկներ: Մոլիբդեն պարունակող բոլոր մասնիկների գումարային մոլային կոնցենտրացիան լրծությունում $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ է: 10 սմ լայնությամբ կյուվետում այդ լուծույթի օպտիկական խտությունը 468 nm -ում 0.365 է, իսկ 395 nm -ում՝ 0.213: Հաշվեք նշված մոլիբդեն պարունակող երեք իոնների մոլային կոնցենտրացիաները:

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

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

Name:

Code: ARM

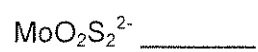
c. Լուծույթում, որը պարունակում է 2.0×10^{-7} M MoS_4^{2-} , փակ համակարգում ընթանում է հիդրոլիզ: Առաջացող H_2S -ը կուտակվում է մինչև հավասարակշռության հաստատվելը: Հաշվեք $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ -ի և մոլիբդեն պարունակող բոլոր հինգ անիոնների (դրանք են՝ MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} և MoS_4^{2-}) վերջնական հավասարակշռային մոլային կոնցենտրացիաները: pH –ի այս արժեքում H_2S -ի դիսոցումը մինչև HS^- անտեսեք: *(Միավորների մեկ երրորդը կատանաք գրելով խնդրի լուծմանը նպաստող 6 անկախ հավասարումներ, իսկ երկու երրորդը՝ կոնցենտրացիաների ճիշտ արժեքների համար)*

i. Գրեք այդ լուծույթը բնութագրող 6 անկախ հավասարումներ:

ii. Հաշվեք 6 նյութի կոնցենտրացիաները կատարելով տրամաբանական մոտավորություններ՝ տալով պատասխանները երկու նշանակալից թվերի ճշտությամբ: Calculate the six concentrations making reasonable approximations, giving your answers to two significant figures.

Name: _____

Code: ARM



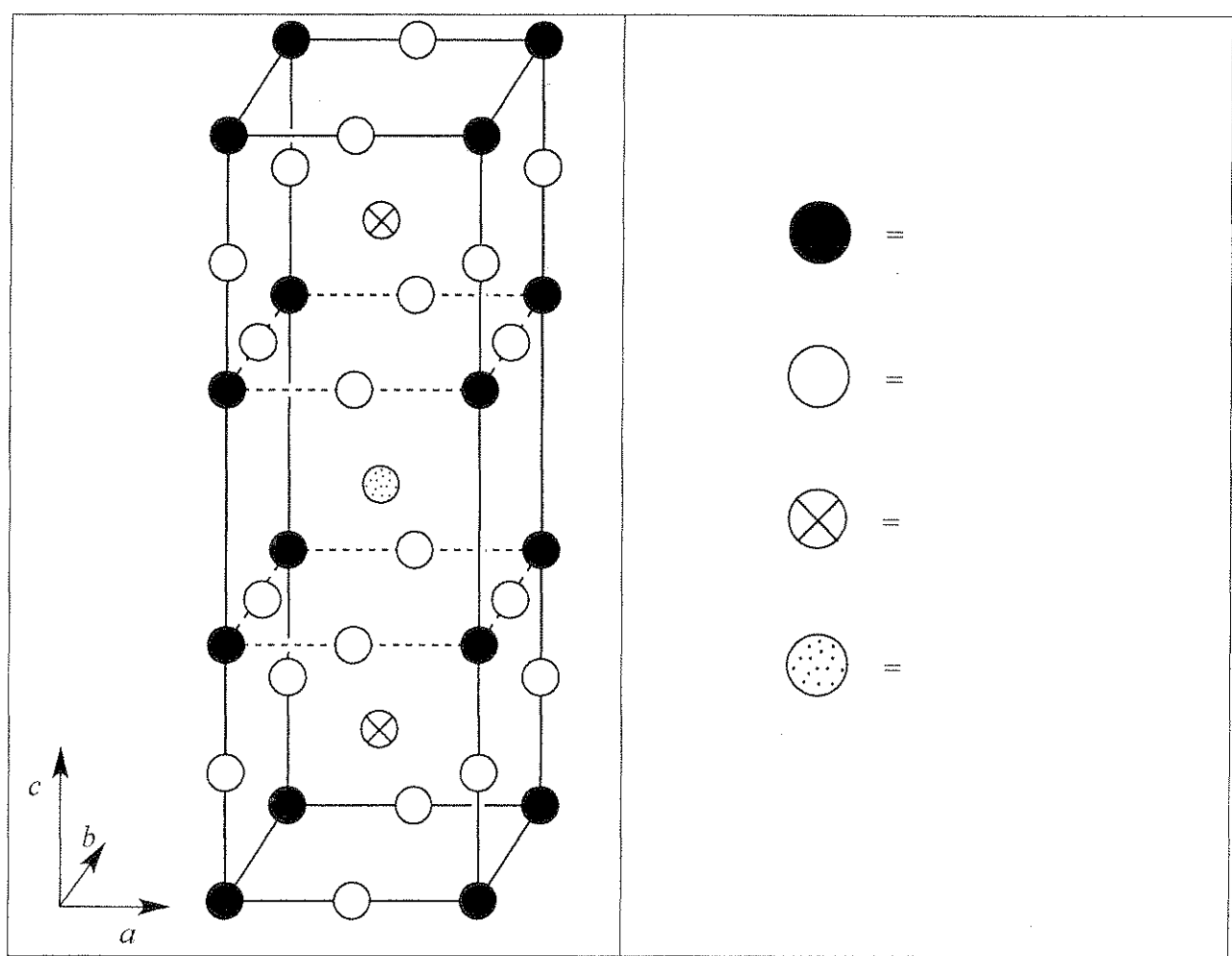
Խնդիր 4

7.8% of the Total

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

1980 թ մշակվել են կերամիկ նյութեր, որոնք դրսևվորում են գերհաղորդականություն անսովոր բարձր ջերմաստիճանում՝ 90 K: Այդպիսի նյութերից մեկը պարունակում է իտրիում, բարիում, պղինձ և թթվածին և կոչվում է “YBCO”. Դրա բաղադրությունն է $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, սակայն ավելի ճշգրիտ դրա բանաձևն է $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$):

a. YBCO-ի իդեալական բյուրեղի մեկ բջջի պատկերը ներկայացված է ստորև: Որոշեք, թե յուրաքանչյուր շրջանակը որ տարրին է համապատասխանում:



Name:

Code: ARM

Ճիշտ կառուցվածքը իրականում օրթոռոմբիկ է ($a \neq b \neq c$), սակայն մոտավորապես տետրագոնալ է (but it is approximately tetragonal, with $a \approx b \approx (c/3)$).

b. YBCO –ի նմուշը, որում $\delta = 0.25$ է ենթարկվել է ռենտգենյան ճառագայթման՝ օգտագործելով Cu K α ճառագայթում ($\lambda = 154.2$ pm). Դիֆրակցիայի նվազագույն անկյան պիկը դիտվել է $2\theta = 7.450^\circ$ -ում: Ընդունելով, որ $a = b = (c/3)$, հաշվեք a –ի և c -ի արժեքները.

A sample of YBCO with $\delta = 0.25$ was subjected to X-ray diffraction using Cu K α radiation ($\lambda = 154.2$ pm). The lowest-angle diffraction peak was observed at $2\theta = 7.450^\circ$. Assuming that $a = b = (c/3)$, calculate the values of a and c .

$a =$

$c =$

c. Հաշվեք YBCO -ի ($\delta = 0.25$) այդ նմուշի խտությունը: Եթե չեք ստացել a –ի և c -ի արժեքները, օգտագործեք հետևյալ տվյալները՝ $a = 500.$ pm, $c = 1500.$ pm

Estimate the density of this sample of YBCO (with $\delta = 0.25$) in g cm^{-3} . If you do not have the values for a and c from part (b), then use $a = 500.$ pm, $c = 1500.$ pm.

Խտությունը =

d. Երբ YBCO նյութը լուծվում է 1.0 M կոնցենտրացիայով աղաթթվում, գազի պղպջակներ են նկատվում (դա O_2 է ըստ գազ. քրոմատոգրաֆիայի): 10 բուպե եռալուց հետո՝ լուծված գազը հեռացնելու համար, մնացած լուծույթը փոխազդել է ավելցուկով վերցրած KI –ի լուծույթի հետ՝ դառնալով դեղնա -շականակագույն: Ստացված լուծույթը կարող է տիրույթել թիոսուլֆատի լուծույթով օսլայի ներկայությամբ: Եթե YBCO նյութը արգոնի Ar մթնոլորտում անմիջապես է ավելացվում մի լուծույթին, որում KI-ի և HCl-ի մոլային կոնցենտրացիաները մեկական մոլ/լ է 1.0 M, ապա լուծույթը դառնում է դեղնաշականակագույն, բայց գազի անջատում չի դիտվում:

- i. Գրեք հավասարեցված իոնական ռեակցիայի հավասարումը այն դեպքի համար, երբ պինդ $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ -ը լուծվել է աղաթթվում O_2 գազի անջատումով.

Write a balanced net ionic equation for the reaction when solid $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ dissolves in aqueous HCl with evolution of O_2 .

- ii. Գրեք հավասարեցված իոնական ռեակցիայի հավասարումը, երբ (i) կետի լուծույթը փոխազդում է KI-ի ավելցուկի հետ թթվածնի հեռացումից հետո.

Write a balanced net ionic equation for the reaction when the solution from (i) reacts with excess KI in acidic solution after the dissolved oxygen is expelled.

Name: .

Code: ARM

iii. Գրեք հավասարեցված իոնական ռեակցիայի հավասարումը, երբ (ii) կետի լուծույթը տիտրվում է թիոսուլֆատով ($S_2O_3^{2-}$).

Write a balanced net ionic equation for the reaction when the solution from (ii) is titrated with thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Գրեք հավասարեցված իոնական ռեակցիայի հավասարումը այն դեպքի համար, երբ արգոնի մթնոլորտում պինդ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -ը լուծվել է աղաթթվում, որը պարունակում է KI-ի ավելցուկ

Name:

Code: ARM

Ը. Պատրաստվել են YBCO –ի երկու միանման նմուշներ անհայտ δ – ի արժեքով: Առաջինը լուծվել է աղաթթվի 5 mL 1.0 M-նոց լուծույթում՝ O_2 –ի անջատումով: Գազը հեռացնելու նպատակով լուծույթը եռացրել են, ապա սառեցրել և արգոնի մթնոլորտում ավելացրել 10 mL 0.7 M-նոց KI-ի լուծույթ: Ստացվածը օսլայի ներկայությամբ տիտրելու համար պահանջվել է 1.542×10^{-4} մոլ թիոսուլֆատ: YBCO –ի երկրորդ նմուշն արգոնի մթնոլորտում անմիջապես ավելացվել է 7 մլ լուծույթին, որտեղ KI-ի մոլային կոնցենտրացիան 1.0 M է, իսկ HCl-ի կոնցենտրացիան 0.7 M է: Այս վերջին լուծույթի տիտրման վրա ծախսվել է 1.696×10^{-4} մոլ թիոսուլֆատ:

Two identical samples of YBCO with an unknown value of δ were prepared. The first sample was dissolved in 5 mL of 1.0 M aqueous HCl, evolving O_2 . After boiling to expel gases, cooling, and addition of 10 mL of 0.7 M KI solution under Ar, titration with thiosulfate to the starch endpoint required 1.542×10^{-4} mol thiosulfate. The second sample of YBCO was added directly to 7 mL of a solution that was 1.0 M in KI and 0.7 M in HCl under Ar; titration of this solution required 1.696×10^{-4} mol thiosulfate to reach the endpoint.

i. Հաշվեք Cu –ի մոլերի թիվը YBCO-ի այդ նմուշներում
Calculate the number of moles of Cu in each of these samples of YBCO.

Name:

Code: ARM

- ii. Հաճվեք δ -ի արժեքը YBCO-ի այդ նմուշներում
Calculate the value of δ for these samples of YBCO.

$\delta =$

Խնդիր 5

7.0 % of the Total

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

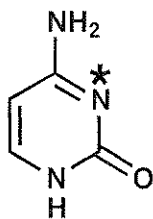
ԴՆԹ-ն կյանքի ֆունկցիոնալ մոլեկուլներից մեկն է: Այս խնդիրը վերաբերում է ԴՆԹ-ի մոլեկուլային կառուցվածքի ձևափոխմանը բնական և մարդկային ազդեցության ճանապարհով:

a. Դիտարկեք պիրիմիդինային հիմքեր ցիտոզինը (C) և թիմինը (T): N-3 ազոտի ատոմը (նշված է *) այդ հիմքերից մեկում հանդիսանում է նուկլեոֆիլ կողմ ԴՆԹ-ի ակտիվացման ժամանակ, իսկ մյուսը ոչ:

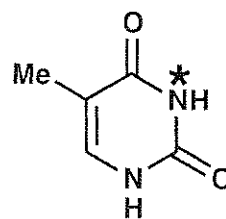
Consider the pyrimidine bases, cytosine (C) and thymine (T). The N-3 atom (indicated by *) of one of these bases is a common nucleophilic site in single strand DNA alkylation, while the other is not.

i. Ընտրեք (շրջանակի մեջ վերցրեք) այն հիմքը C կամ T, որի N-3 ազոտի ատոմը ավելի նուկլեոֆիլ է.

Select (circle) which base, C or T, has the more nucleophilic N-3 atom.



C



T

(i)

C

T

ii. Պատկերեք մոլեկուլի երկու տարբեր ռեզոնանսային բանաձևեր նախորդ կետի ձևի պատասխանը հիմնավորելու համար: Նշեք բոլոր ոչ զրոյական ձևական լիցքերը երկու բանաձևերում:

Draw two complementary resonance structures of the molecule you select to justify your answer. Indicate all non-zero formal charges on the atoms in the resonance structures that you draw.

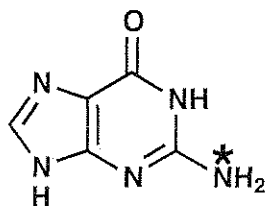
(ii)

Name:

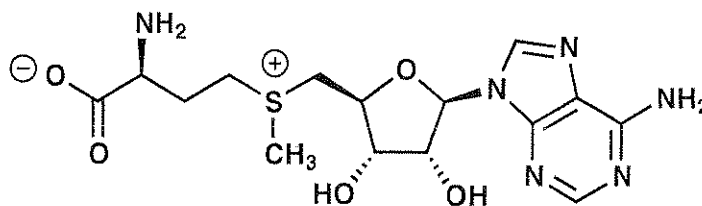
Code: ARM

b. ԴՆԹ-ի մեկ հայտնի բնական ձևափոխումը դա գուանինի (G) նշված դիրքի (*) մերիլացումն է S-ադենոզիլմեթիոնինով (SAM): Պատկերեք գուանինի և SAM-ի ռեակցիայի հետևանքով ստացվող երկու պրոդուկտների կառուցվածքային բանաձևերը առանձին վանդակներում.

One common modification of DNA in nature is methylation of the indicated (*) position of guanine (G) by S-adenosyl methionine (SAM). Draw the structures of both of the products of the reaction between guanine and SAM.



G



SAM

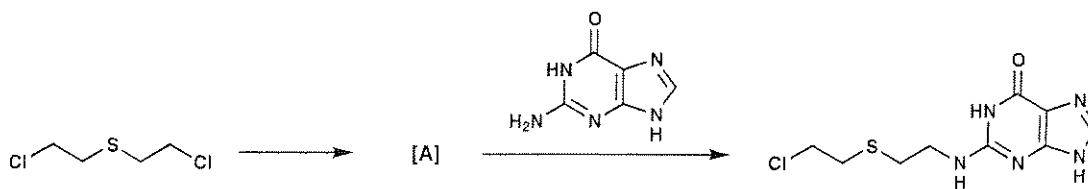
--	--

c. ԴՆԹ-ի ակիլացնող միջոց է նաև իպրիտ գազը:

One of the earliest man-made DNA alkylating agents was mustard gas.

Name:

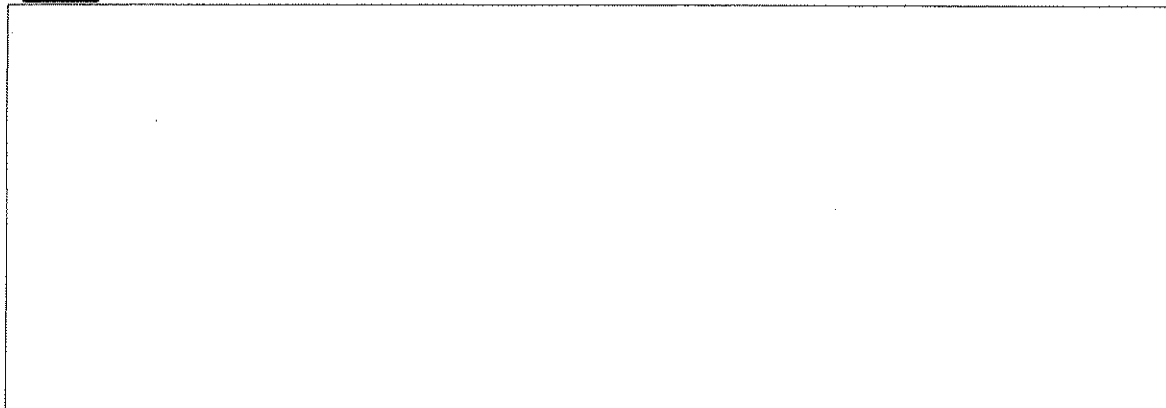
Code:



Այդ գազը ազդելիս նախ ներմուկուլային ռեակցիայի հետևանքով փոխարկվում է միջանկյալ ռեակցիոնունակ **A** մասնիկի, որը ուղակիորեն ալկիլացնում է ԴՆԹ-ին՝ տալով նուկլեինաթթվի պրոդուկտ, նշված վերևի սխեմայում: Պատկերեք ռեակցիոնունակ **A** մասնիկի կառուցվածքը:

Mustard gas acts by first undergoing an intramolecular reaction to form intermediate **A** which directly alkylates DNA, to give a nucleic acid product such as that shown in the equation above.

Draw a structure for reactive intermediate **A**.

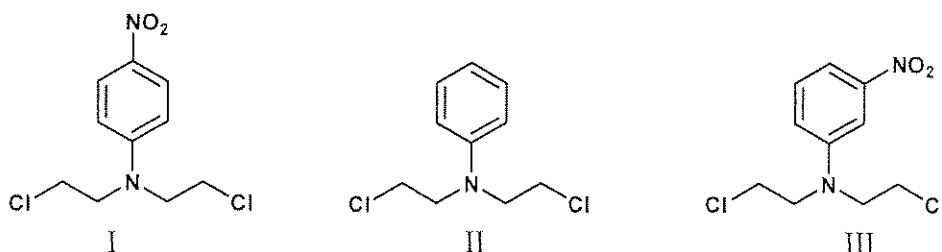


d. Ազոտ պարունակող ալկիլացնող միջոցները փոխազդում են ծծումբ պարունակող գազի նման ինչպես **c** կետում: Այդ միջոցների ռեակցունակությունը կարելի է ձևափոխել կախված ազոտի ատոմի երրորդ տեղակալիչի բնույթից: Ազոտ պարունակող ալկիլացնող միջոցների ռեակցունակությունը մեծանում է կենտրոնական ազոտի ատոմի նուկլեոֆիլության մեծացման հետ: Ստորև բերված ազոտ պարունակող ալկիլացնող միջոցներից ընտրեք առավել ակտիվը և ամենաթույլ ռեակցունակություն ունեցողը:

The nitrogen mustards react via an analogous pathway to the sulfur mustard of part c. The reactivity of the compound may be modified depending on the third substituent on the nitrogen atom. The reactivity of nitrogen mustards increases with increasing nucleophilicity of the central nitrogen atom.

Select the most and least reactive from each of following groups of nitrogen mustards.

i.



Name:

Code: ARM

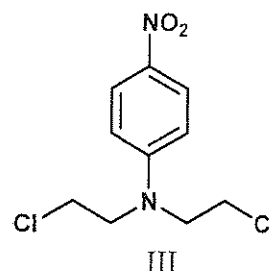
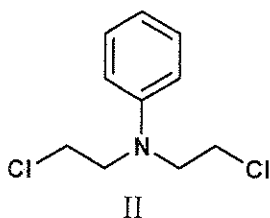
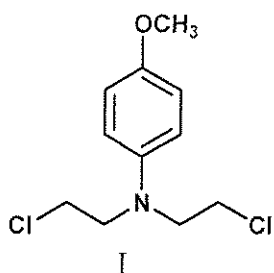
MOST REACTIVE:

Առավել ակտիվ:

LEAST REACTIVE:

Ամենաթույլ ակտիվությամբ:

ii.



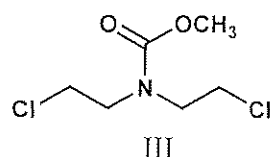
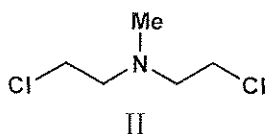
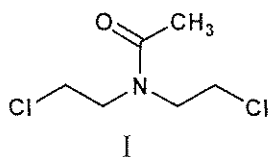
MOST REACTIVE:

Առավել ակտիվ:

LEAST REACTIVE:

Ամենաթույլ ակտիվությամբ:

iii.



MOST REACTIVE:

Առավել ակտիվ:

LEAST REACTIVE:

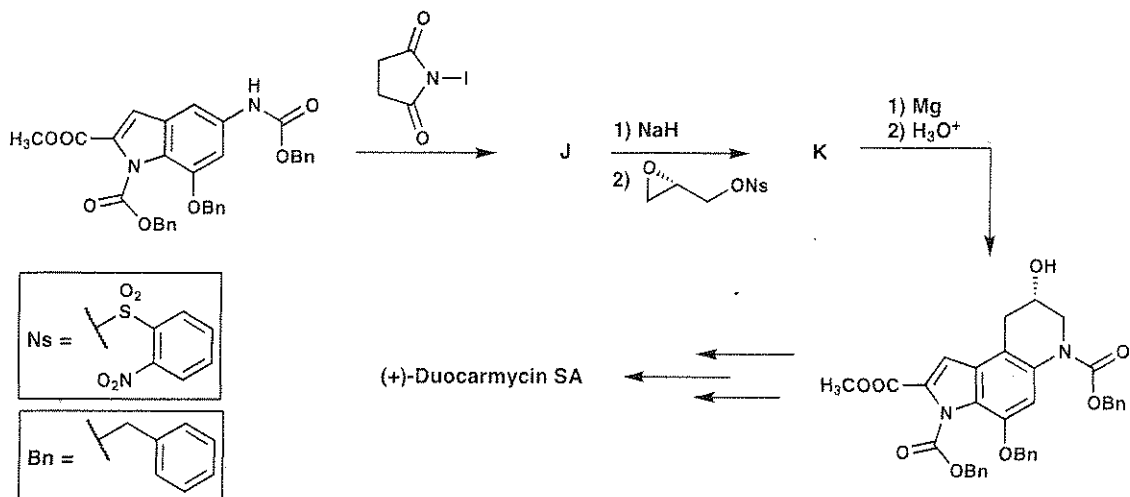
Ամենաթույլ ակտիվությամբ:

e. Բնական դասերի որոշ պրոդուկտներ նույնպես ԴՆԹ-ի ակտիվացնող միջոցներ են և կարող են կիրառվել քաղցկեղի բուժման մեջ: Այդպիսի դասերից մեկը՝ դուոկարբիններն են: Ներքևը բերված է բնական պրոդուկտի ասիմետրիկ

Name:

Code: ARM

լիակատար սինթեզի փուլերը: Պատկերեք J-ի և K-ի կառուցվածքային բանաձևերը: Այդ նյութերը հնարավոր է առանձնացնել:

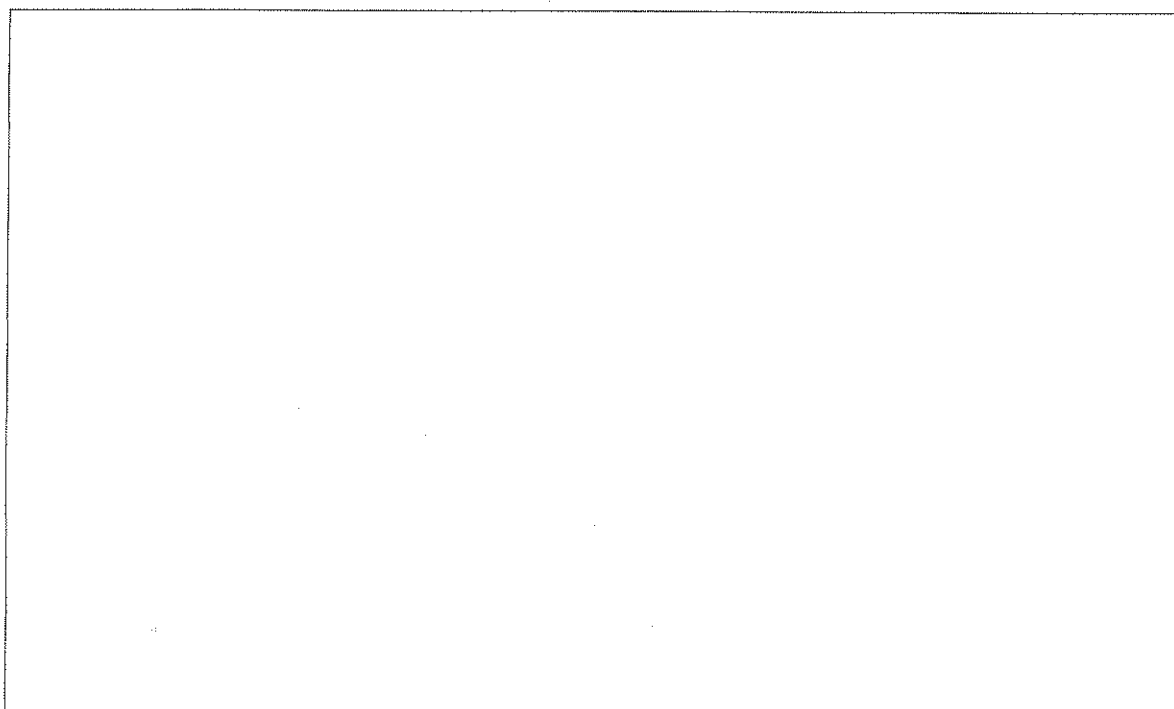
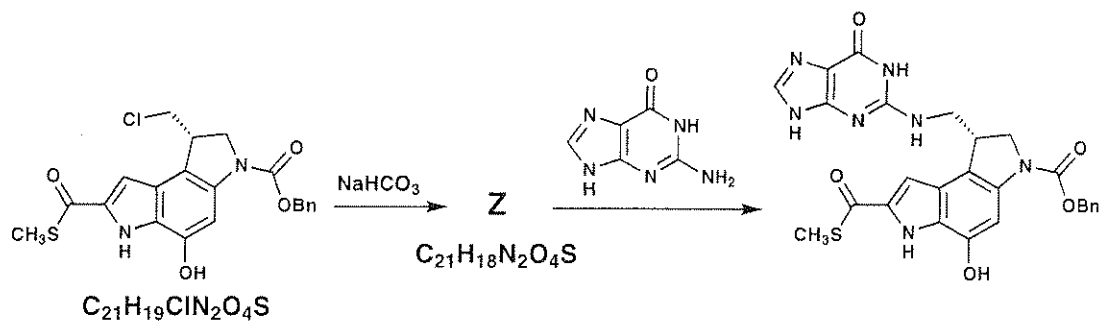


J	K
----------	----------

f. Մինթեզվել են փոքր մոլեկուլներ դուորամիցինների աշխատանքի մեխանիզմը ուսումնասիրելու համար: Այդպիսի նյութերից մեկը ստորև բերված թիռերն է: Պատկերեք Z ռեակցիոնունակ միջանկյալ մասնիկի կառուցվածքը:

Name:

Code: ARM:

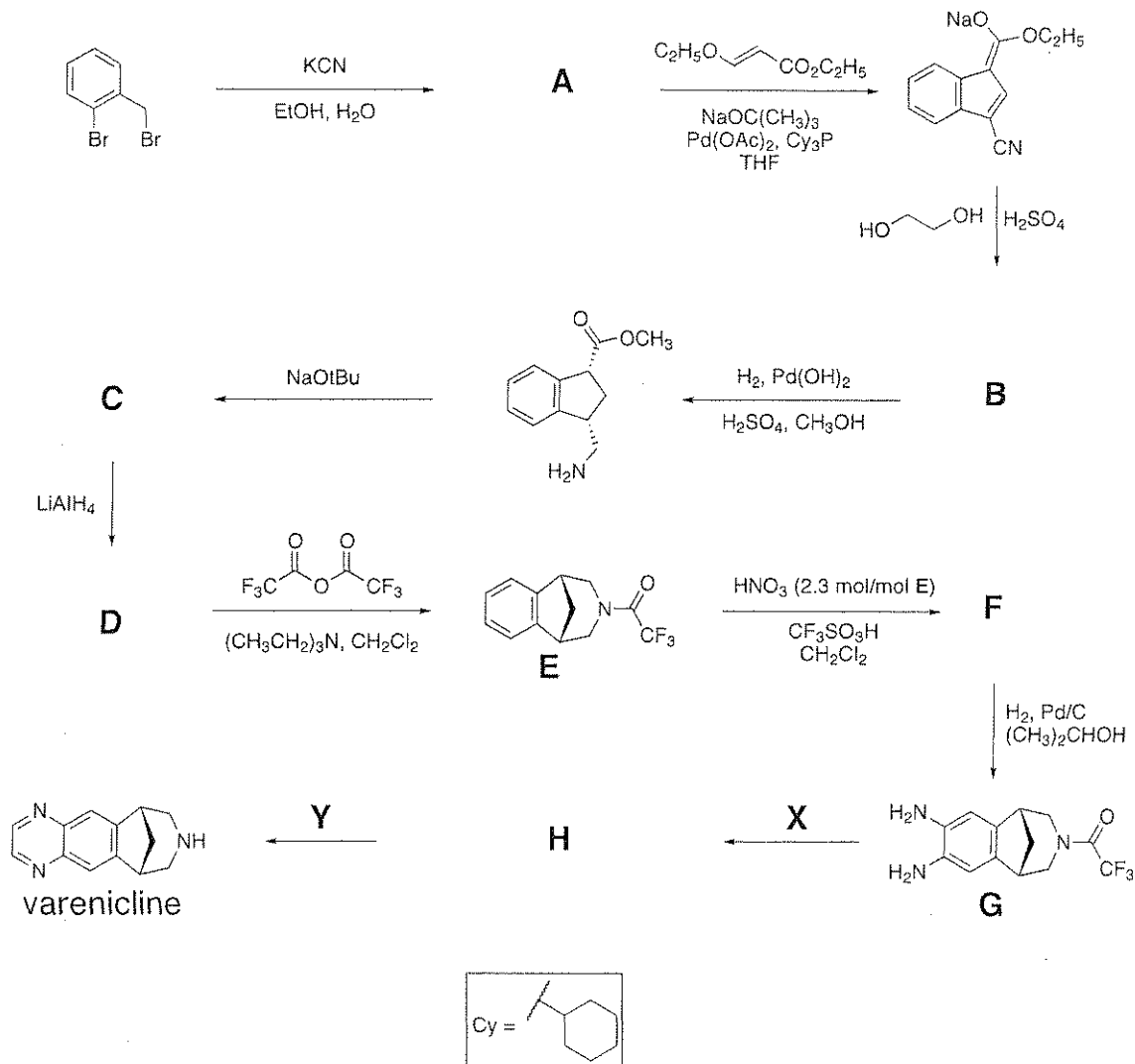


ԽՆԴԻՐ 6

6.6 % of the Total

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

Varenicline կարող է սինթեզվել ստորև բերված սխեմայով: Բոլոր բաղադրիչները, որոնք նշված են ստորև (A – H), չլիցքավորված, առանձնացվող մասնիկներ են:

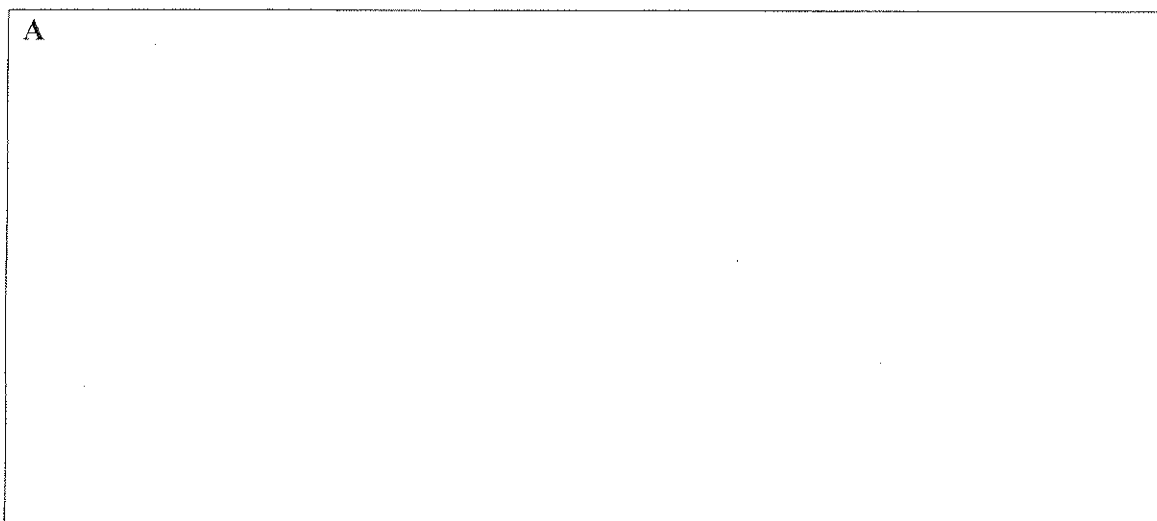


Name:

Code: ARM

a. Առաջարկե՛ք A նյութի կառուցվածքը.

A



b. Առաջարկե՛ք B նյութի կառուցվածքը ելնելով $^1\text{H-NMR}$ -ի հետևյալ տվյալներից. 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)

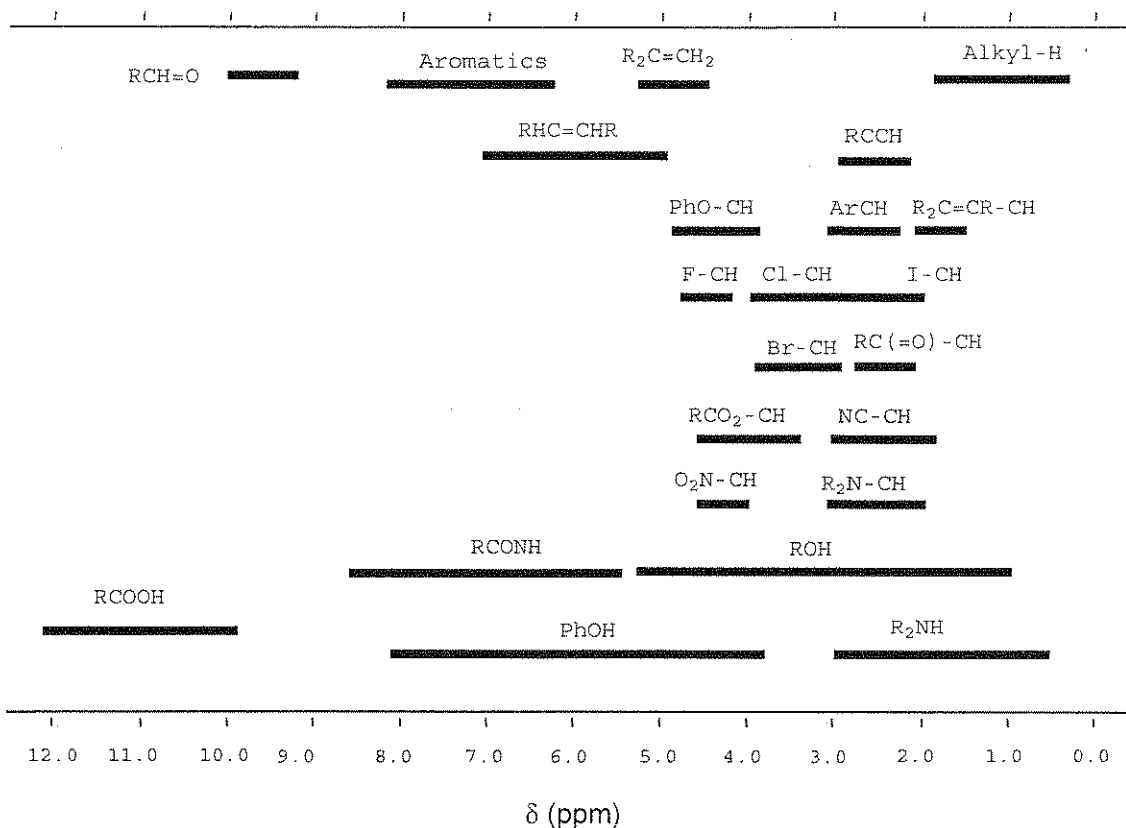
B



$^1\text{H NMR}$ Chemical Shift Ranges*

Name: .

Code: ARM



c. Առաջարկեք **C**, **D**, և **F** նյութերի կառուցվածքները.

C	D
F	

d. Suggest reagents **X** and **Y** to convert compound **G** into *varenicline*, and provide the isolable

Name:

Code: ARM

intermediate **H** along this route.

Առաջարկեք **X** և **Y** ազդանյութեր որոնք կփոխարկեն **G** –նյութը դեպի վարենիկլին *varenicline* և կապահովեն **H** միջանկյալ միացության ստացումը նշված սխեմայով.

X	Y
H	

Name: .

Code: .

Խնդիր 7

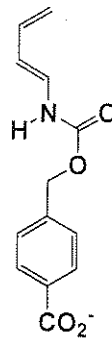
7.5 % of the Total

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

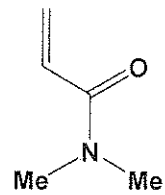
Արհեստական ֆերմենտը ստացվել է, որպեսզի ստորև նշված սուբստրատի երկու մոլեկուլ (դիեն և դիենոֆիլ) կապվեն և կատալիզվի Դիլս-Ալդերի ռեակցիան դրանց միջև:

a. Գոյություն ունեն ութ պոտենցիալ նյութ, որոնք Ալդերի ռեակցիայով կստացվեն նշված երկու նյութից՝ առանց որևէ ֆերմենտի.

i. Ներկայացրե՛ք պոտենցիալ արգասիքներից ցանկացած երկուսի կառուցվածքը ներքևում բերված վանդակում, որոնք համարվում են ռեգիոիզոմերներ՝ դիրքային մեկը մյուսի նկատմամբ և տրված են ստորև: Ձեր նկարներում օգտագործված են (—) և (.....) որպեսզի ցույց յուրաքանչյուր արգասիքի ստերեոքիմիան: Օգտագործե՛ք **R** և **R'** ներկայացնելու համար այն տեղակալիչները, որոնք անմիջապես ռեակցիային չեն մասնակցում:



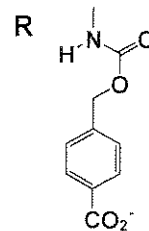
diene



dienophile

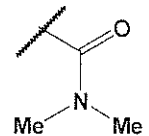
Դիլս-

տրվի



R

R'



--	--

Name:

Code: ARM

ii. Ներկայացրե՛ք պոտենցիալ արգասիքներից ցանկացած երկուսի կառուցվածքը ներքևում բերված վանդակներում, որոնք համարվում են **էնանտիոմերներ** մեկը մյուսի նկատմամբ: Ձեր կառուցվածքներում օգտագործված են (—) և (.....) որպեսզի ցույց տրվի յուրաքանչյուր արգասիքի ստերեոքիմիան: **R** և **R'** ինչպես (i)-ում.

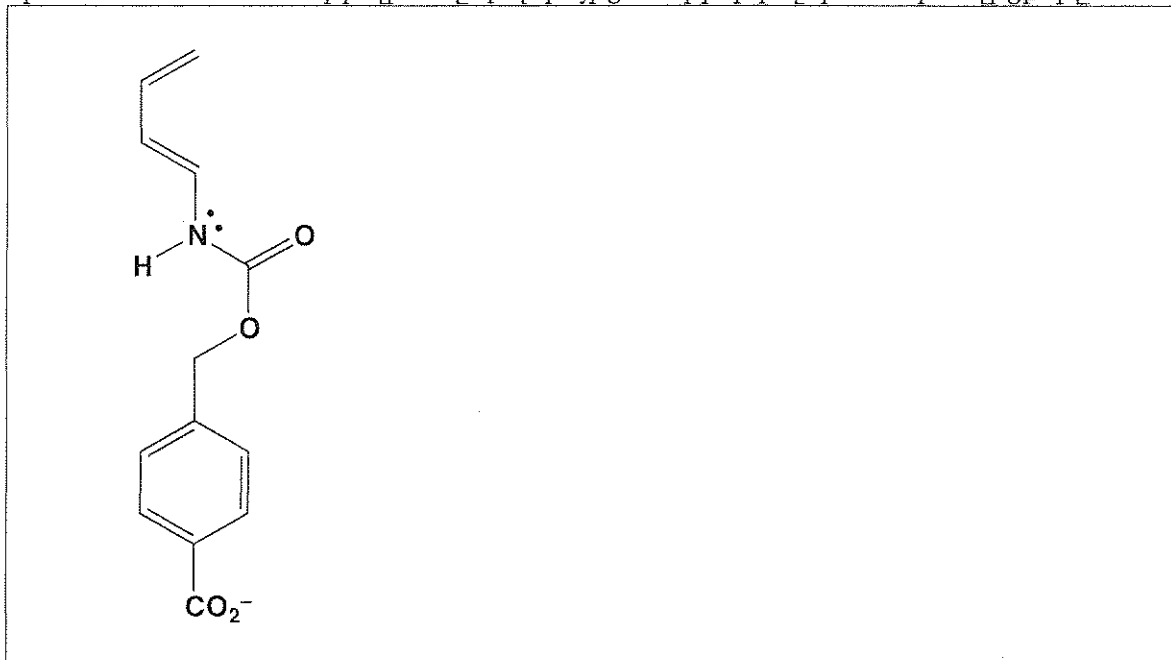
--	--

iii. Ներկայացրե՛ք պոտենցիալ արգասիքներից ցանկացած երկուսի կառուցվածքը ներքևում բերված վանդակներում, որոնք համարվում են **դիաստերեոմերներ** մեկը մյուսի նկատմամբ: Ձեր նկարներում օգտագործված են (—) և (.....) որպեսզի ցույց տրվի յուրաքանչյուր արգասիքի ստերեոքիմիան: **R** և **R'** ինչպես (i)-ում.

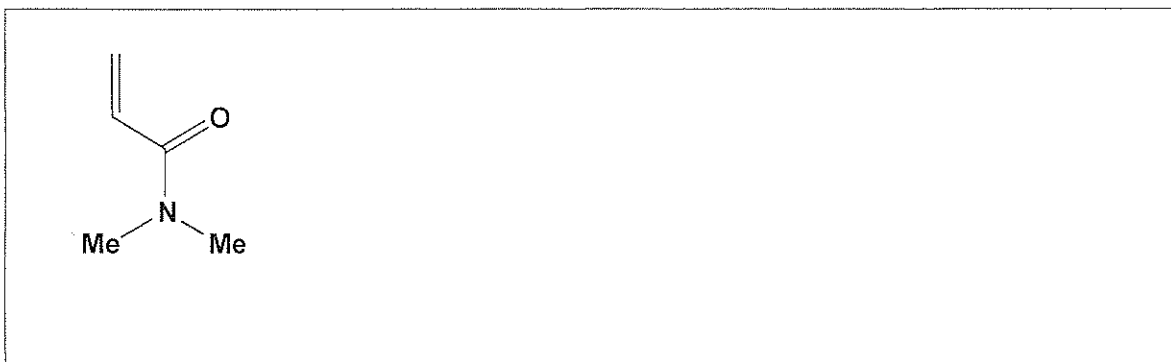
--	--

b. Դիլս-Ալդերի ռեակցիայի արագությունը և ռեգեոսելեկտիվությունը կախված է այդ երկու ազդանյութերի էլեկտրոնային փոխկախվածությունից: Դիենի և դիենոֆիլի կառուցվածքները **a** մասից տրված են ստորև.

i. *Դիենում* շրջանի մեջ վերցրեք ածխածնի այն ատոմը, որը մեծացրել է իր էլեկտրոնային խտությունը և այդ պատճառով ռեակցիայի ընթացքում կարող է հանդես գալ որպես էլեկտրոնի դոնոր: Ներկայացրեք դիենի մեկ ռեզոնանսային բանաձև վանդակում, որը կարող է հաստատել ձեր պատասխանը: Ձեր գրած ռեզոնանսային կառուցվածքային բանաձևում ատոմների վրա նշեք զերոյից տարբեր բոլոր ձևական լիցքերը:



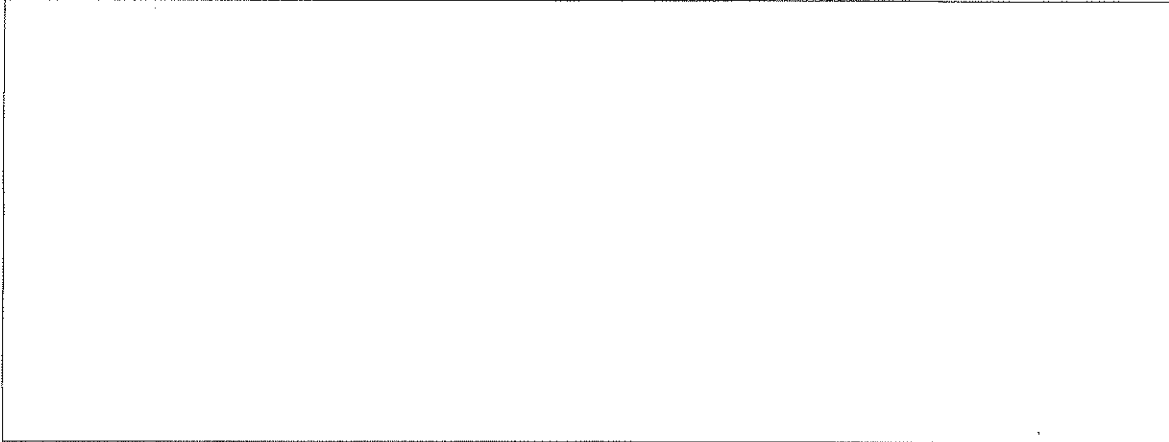
ii. *Դիենոֆիլում* շրջանի մեջ վերցրեք ածխածնի այն ատոմը, որը փոքրացրել է իր էլեկտրոնային խտությունը և այդ պատճառով ռեակցիայի ընթացքում կարող է հանդես գալ որպես էլեկտրոնի ակցեպտոր: Ներկայացրեք դիենոֆիլի մեկ ռեզոնանսային բանաձևը վանդակում, որը կարող է հաստատել ձեր պատասխանը: Ձեր գրած ռեզոնանսային կառուցվածքային բանաձևում ատոմների վրա նշեք զերոյից տարբեր բոլոր ձևական լիցքերը:



Name:

Code: ARM

iii. Հիմնվելով (i) և(ii) կետերում ձեր պատասխանների վրա, կանխատեսեք դիենի և դիենոֆիլի Դիլս-Ալդերի չկատալիզվող ռեակցիայի ռեգիոքիմիան՝ պատկերելով գլխավոր արգասիքի բանաձևը : Պետք չէ գլխավոր արգասիքի մոլեկուլի ստերեոքիմիան նշել:

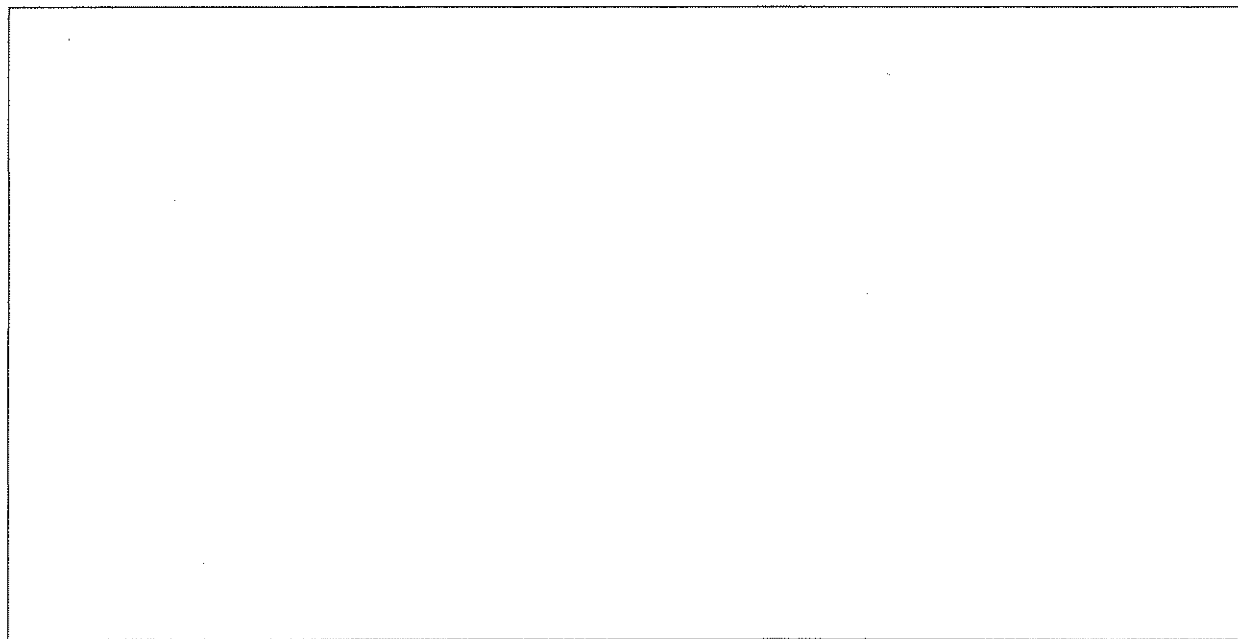
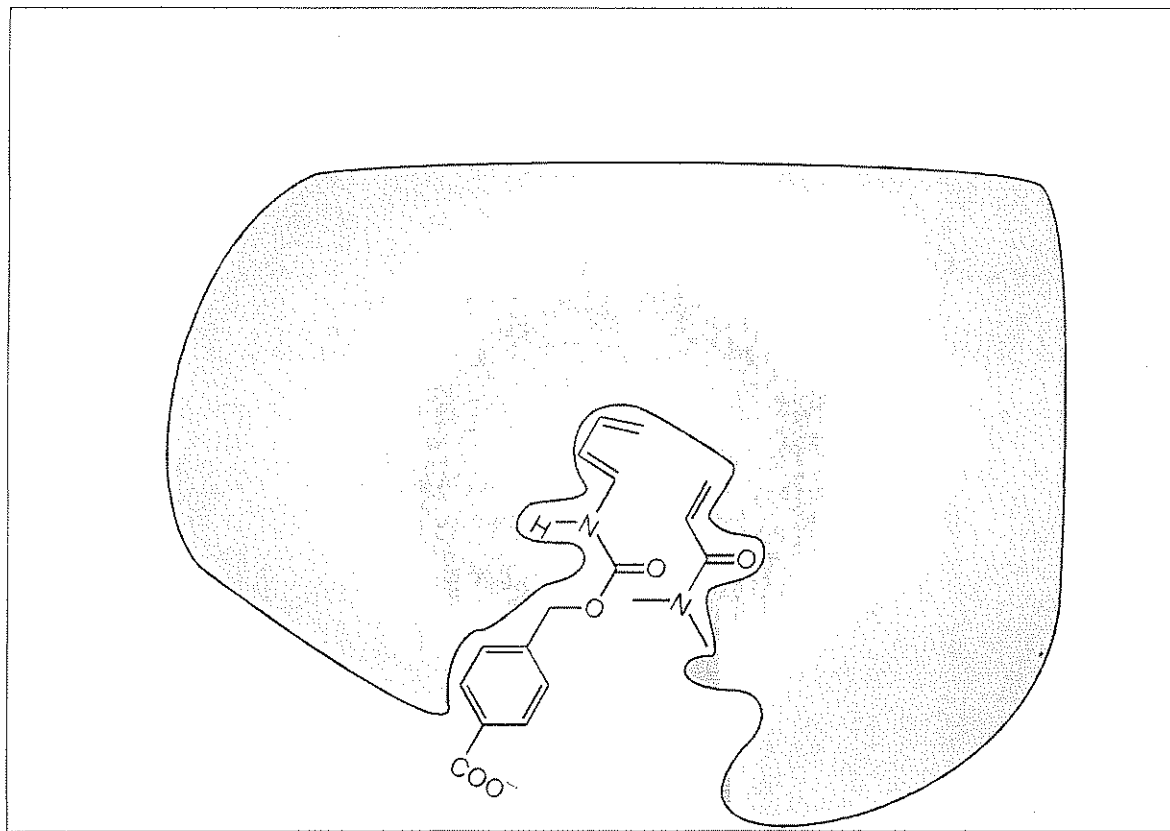


c. Ստորև բերված նկարում ներկայացված է դիենը և դիենոֆիլը, որոնք կապված են ֆերմենտի ակտիվ կենտրոնին մինչև ռեակցիայի սկսվելը: Մոխրագույն մասը ցույց է տալիս ֆերմենտի կտրվածքը: Կապված դիենոֆիլը տեղավորված է կտրվածքի հարթության տակ, իսկ կապված դիենը՝ կտրվածքի հարթության վերևում: Ներկայացրե՛ք ֆերմենտով կատալիզված Դիլս-Ալդերի ռեակցիայի արգասիքի կառուցվածքը ստորև բերված վանդակում:

Ցույց տվեք արգասիքի ստերեոքիմիան և օգտագործեք \mathbf{R} և \mathbf{R}' , ինչպես դուք արել եք \mathbf{a} կետում՝ անփոփոխ մասերը դրանցով ներկայացնելով:

Name:

Code: ARM



Name:

Code: ARM

d. Դիտարկեք հետևյալ պնդումները ֆերմենտների վերաբերյալ (արհեստական կամ բնական): Յուրաքանչյուր պնդման համար նշե՛ք ճիշտ է այն, թե սխալ (վերցրեք շրջանագծի մեջ §Ճիշտ/-ը կամ §Սխալ/-ը).

i. Ֆերմենտները առավել ուժեղ են կապվում անցումային վիճակին քան ռեակենտներին կամ արգասիքներին.

Ճիշտ Սխալ

ii. Ֆերմենտները փոխում են հավասարակշռության հաստատունը ի օգուտ պրոդուկտների.

Ճիշտ Սխալ

iii. Ֆերմենտատիվ կատալիզը միշտ մեծացնում է ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան՝ չկատալիզվող ռեակցիայի համեմատ:

Ճիշտ Սխալ

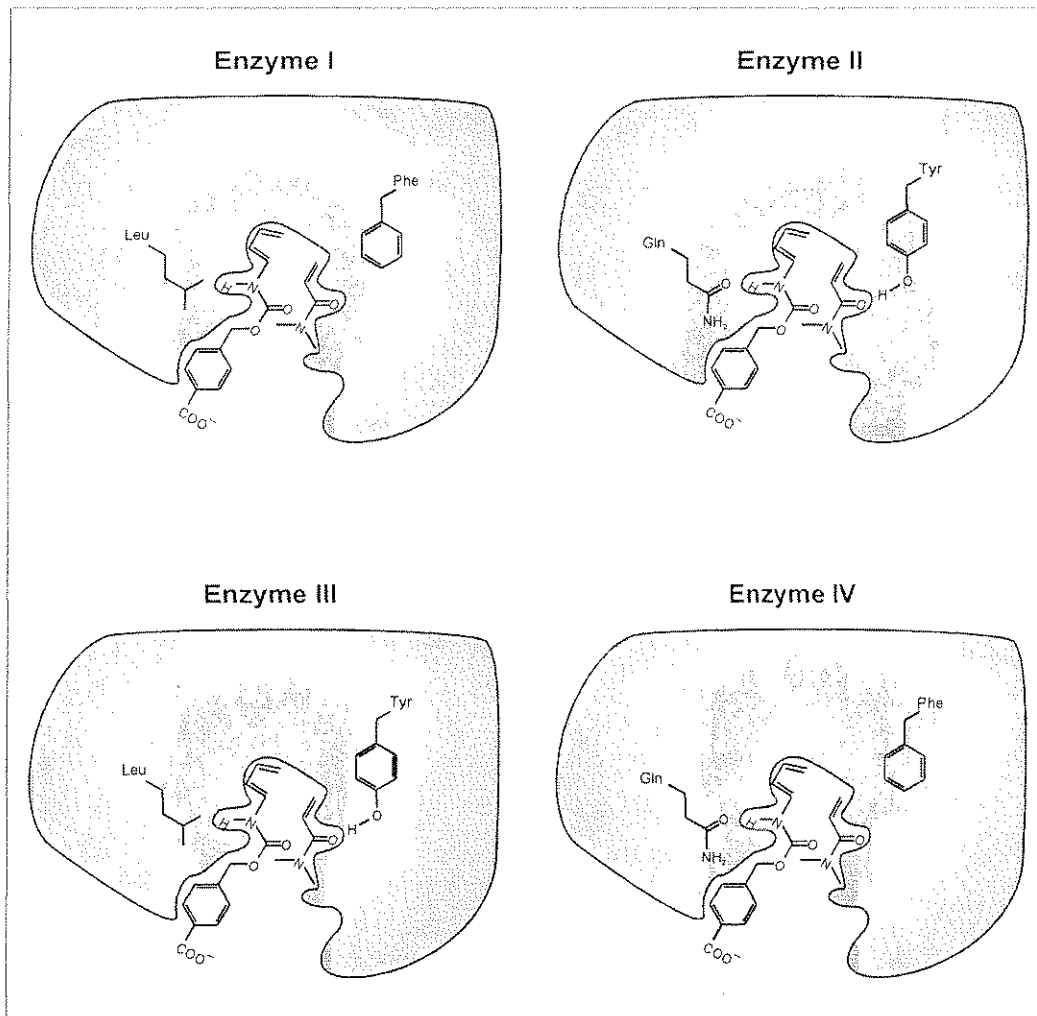
e. Ստացվել են արհեստական ֆերմենտների մոդիֆիկացված տարբերակները՝ տարբեր կատալիտիկ ակտիվություններով (ֆերմենտ I, II, III, և IV, ստորև բերված են նկարները). Ամինաթթուների երկու մնացորդները, որոնք տարբեր են բոլոր ֆերմենտների մոտ ցույց են տրված: Ընդունեք, որ ֆերմենտի ֆունկցիոնալ խմբերը տեղավորված են ազդանյութերի համապատասխան ֆրազմենտներին անմիջականորեն մոտ, երբ նրանք առաջացնում են անցումային վիճակ ակտիվ կենտրոնների հետ:

Այս չորս ֆերմենտներից որը առավել շատ կարագացնի Դիլ-Ալդերի ռեակցիան ոչ կատալիտիկ ռեակցիայի հետ համեմատած.

Enzyme #

Name:

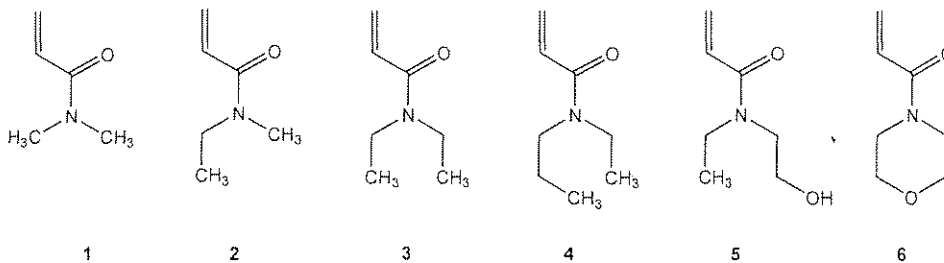
Code: ARM



Name:

Code: ARM

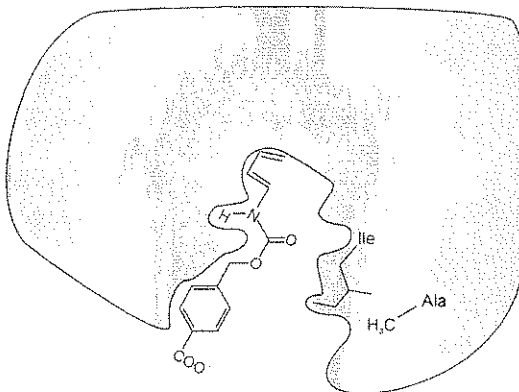
f. Արհեստական V և VI ֆերմենտների (նայիր ներքևում) սպեցիֆիկությունը սուբստրատի հանդեպ ստուգվել է ստորև բերված 1 – 6 դիենոֆիլ ազդանյութեր օգտագործելով:



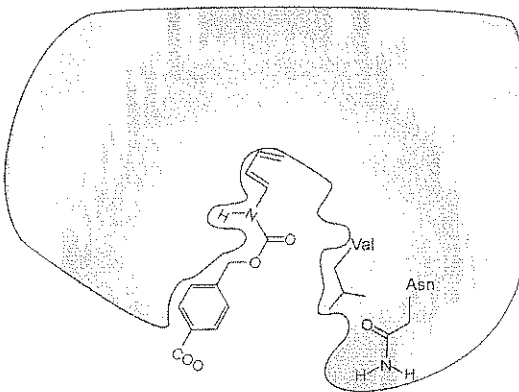
Առավել արագ ռեակցում է դիենոֆիլ #1-ը այն ռեակցիայում, որը կատալիզվում է արհեստական V էնզիմով (նայիր ներքևում), իսկ VI արհեստական էնզիմը առավել արագ կատալիզում է ռեակցիան տարբեր դիենոֆիլների մասնակցությամբ: Ներկայացված վեց դիենոֆիլներից որը կփոխազդի առավել արագ Դիլս-Ալդերի ռեակցիայում, որը կատալիզվում է VI էնզիմով:

Dienophile #

Enzyme V



Enzyme VI

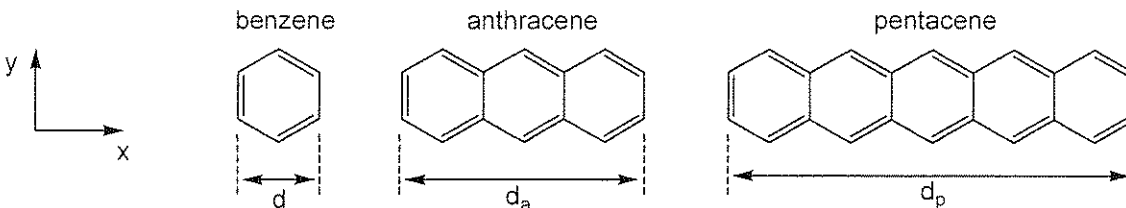


Խնդիր 8

8.3% of the Total

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

Պոլիցիկլիկ արոմատիկ միացությունները (ՊԱՄ) մթնոլորտի աղտոտիչներ են, բայց նաև լուսարձակող դիոդների բաղադրիչներ: Այս խնդիրը վերաբերվում է գծային ՊԱՄ միացությունների, այսինքն մեկ բենզոլային օղակ բարձրությամբ բայց դրանց երկարությունը կարող է լինել փոփոխական: Մասնավոր օրինակներ են բենզոլը, անտրացենը և պենտացենը, որոնք պատկերված են ստորև: Դրանց ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները կախված են տարածությունից, որի սահմաններում դելոկալիզացված է π էլեկտրոնային ամպը:



a. Մեկ բենզոլային օղակի երկարությունը $d = 240$ pm է: Օգտագործելով այդ արժեքը, հաշվիր անտրացենի և պենտացենի (x) հորիզոնական առանցքով երկարությունը d_a և d_p համապատասխանաբար:

The distance across the benzene ring is $d = 240$ pm. Use this information to estimate the distances along the horizontal (x) axis for anthracene and pentacene, d_a and d_p , respectively.

Անտրացենի համար, $d_a =$

Պենտացենի համար, $d_p =$

b. Պարզության համար ընդունեք, որ բենզոլի π -էլեկտրոնները գտնվում են քառակուսի մոդելում: Այդ մոդելի շրջանակում ՊԱՄ-ի զուգորդված π -էլեկտրոնները կարող են դիտարկվել որպես ազատ մասնիկներ երկչափ արկղում:

Երկչափ x - և y -առանցքներով արկղում գտնվող էլեկտրոնների համար քվանտացված էներգիայի վիճակը որոշվում է հետևյալ հավասարումով.

For electrons in a two-dimensional box along the x - and y -axes, the quantized energy states of the electrons are given by

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

Այս հավասարման մեջ n_x և n_y -ը ամբողջական քվանտային թվեր են 1-ից մինչև ∞ էներգիայի վիճակի համար, h Պլանկի հաստատունն է, m_e էլեկտրոնի զանգվածն է, իսկ L_x և L_y -ը արկղի չափսերն են:

In this equation, n_x and n_y are the quantum numbers for the energy state and are integers between 1 and ∞ , h is Planck's constant, m_e is the mass of the electron and L_x and L_y are the dimensions of the box.

Այս խնդրում ՊԱՄ-ի π էլեկտրոնները դիտարկեք որպես մասնիկներ, որոնք գտնվում են երկչափ արկղում, n_x և n_y -ը **անկախ** թվեր են :

For this problem, treat the π electrons of the PAHs as particles in a two dimensional box. In this case, the quantum numbers n_x and n_y are **independent**.

i. Այս խնդրում ընդունեք, որ բենզոլային օղակի միավորը x և y առանցքով ունի նույն d երկարությունը: Դուրս բերեք ընդհանուր բանաձև քվանտացված էներգիայի հաշվարկի համար, որպես ֆունկցիա n_x և n_y քվանտային թվերից, d երկարությունից, միացած բենզոլային օղակների թվից w , նաև h և m_e հաստատուններից:

For this problem, assume that the benzene unit has x and y dimensions that are each of length d . Derive a general formula for the quantized energies of linear PAHs as a function of quantum numbers n_x and n_y , the length d , the number of fused rings w , and the fundamental constants h and m_e .

ii. Ստորև բերված է պենտացենի համար էներգիական վիճակի դիագրամ, որը ցույց է տալիս էներգիաները, քվանտային թվերը n_x , n_y , π -էլեկտրոններով լրացված բոլոր մակարդակները և չլրացված ցածրագույն մակարդակը: Սլաքները պատկերում են էլեկտրոններ հակազուգահեռ սպիններով:

The energy level diagram below for pentacene shows qualitatively the energies and quantum numbers n_x , n_y , for all levels occupied by π -electrons and the lowest unoccupied energy level, with the electrons of opposite spins represented as the arrows pointing up or down. The levels are labeled with quantum numbers $(n_x; n_y)$.

Pentacene:

— (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)

Ստորև պատկերված է անտրացենի էներգիական վիճակի դիագրամը: Նկատիր, որ որոշ էներգիական մակարդակներ ունեն միևնույն էներգիան: Այդ դիագրամում լրացրու ճիշտ թվով էլեկտրոններ սլաքներով, որոնք համապատասխանում են անտրացենում π էլեկտրոններին: Նշիր նաև n_x , n_y արժեքները բոլոր լրացված և չլրացված էներգիական մակարդակների համար:

The energy level diagram for anthracene is shown below. Note that some energy levels may have the same energy. Fill in the energy level diagram with the correct number of up and down arrows to represent the π electrons in anthracene. Also, the blanks in parentheses within this diagram are the quantum numbers n_x , n_y , which you need to determine. Fill these blanks with the pertinent values of n_x , n_y for each filled and the lowest unfilled energy level(s).

Anthracene:

— (;)
 — (;) — (;)
 — (;)
 — (;)

— (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)

iii. Օգտագործեք այս մոդելը բենզոլի էներգիական դիագրամը կազմելու համար և լրացրու էներգիական մակարդակները էլեկտրոններով: Պատկերեք այնտեղ նաև չլրացված էներգիական մակարդակը: Նշեք յուրաքանչյուր էներգիական մակարդակին համապատասխանող n_x և n_y -ը: Չկարծեք, որ մասնիկը քառակուսի արկղում մոդելը տալիս է նույն էներգիական մակարդակները, ինչ մյուս մոդելները:

Use this model to create an energy level diagram for benzene and fill the pertinent energy levels with electrons. Include energy levels up to and including the lowest unoccupied energy level. Label each energy level in your diagram with the corresponding n_x, n_y . Do not assume that the particle-in-a-square-box model used here gives the same energy levels as other models.

iv. Հաճախ ՊԱՄ միացությունների ակտիվությունը հակադարձ համեմատական է ΔE էներգիական թռիչքին π էլեկտրոններով լրացված բարձրագույն և չլրացված ցածրագույն էներգիական մակարդակների միջև: Հաշվեք էներգիաների տարբերությունը ΔE (Ջոուլ) լրացված բարձրագույն և չլրացված ցածրագույն էներգիական մակարդակների միջև բենզոլի, անտրացենի և պենտացենի համար: ii) և iii) կետերում ստացված ձեր արդյունքներն օգտագործեք անտրացենի կամ բենզոլի համար, կամ եթե չունեք օգտագործեք (2, 2) բարձրագույն լրացված և (3, 2) ցածրագույն չլրացված էներգիական մակարդակները այդ երկու մոլեկուլների համար (դրանք կարող է ճիշտ արժեքներ չեն):

Name:

Code: ARM

Often the reactivity of PAHs correlates inversely with the energy gap ΔE between the highest energy level occupied by π -electrons and the lowest unoccupied energy level. Calculate the energy gap ΔE (in Joules) between the highest occupied and lowest unoccupied energy levels for benzene, anthracene and pentacene. Use your result from parts ii) and iii) for anthracene or benzene, respectively, or use (2, 2) for the highest occupied energy level and (3, 2) for the lowest unoccupied energy level for these two molecules (these may not be the true values).

ΔE բենզոլի համար:

ΔE անտրացենի համար:

ΔE պենտացենի համար:

Դասավորեք բենզոլը (**B**), անտրացենը (**A**) և պենտացենը (**P**) ռեակցունակության մեծացման կարգով՝ նշելով համապատասխան տառերը ձախից աջ:

Name:

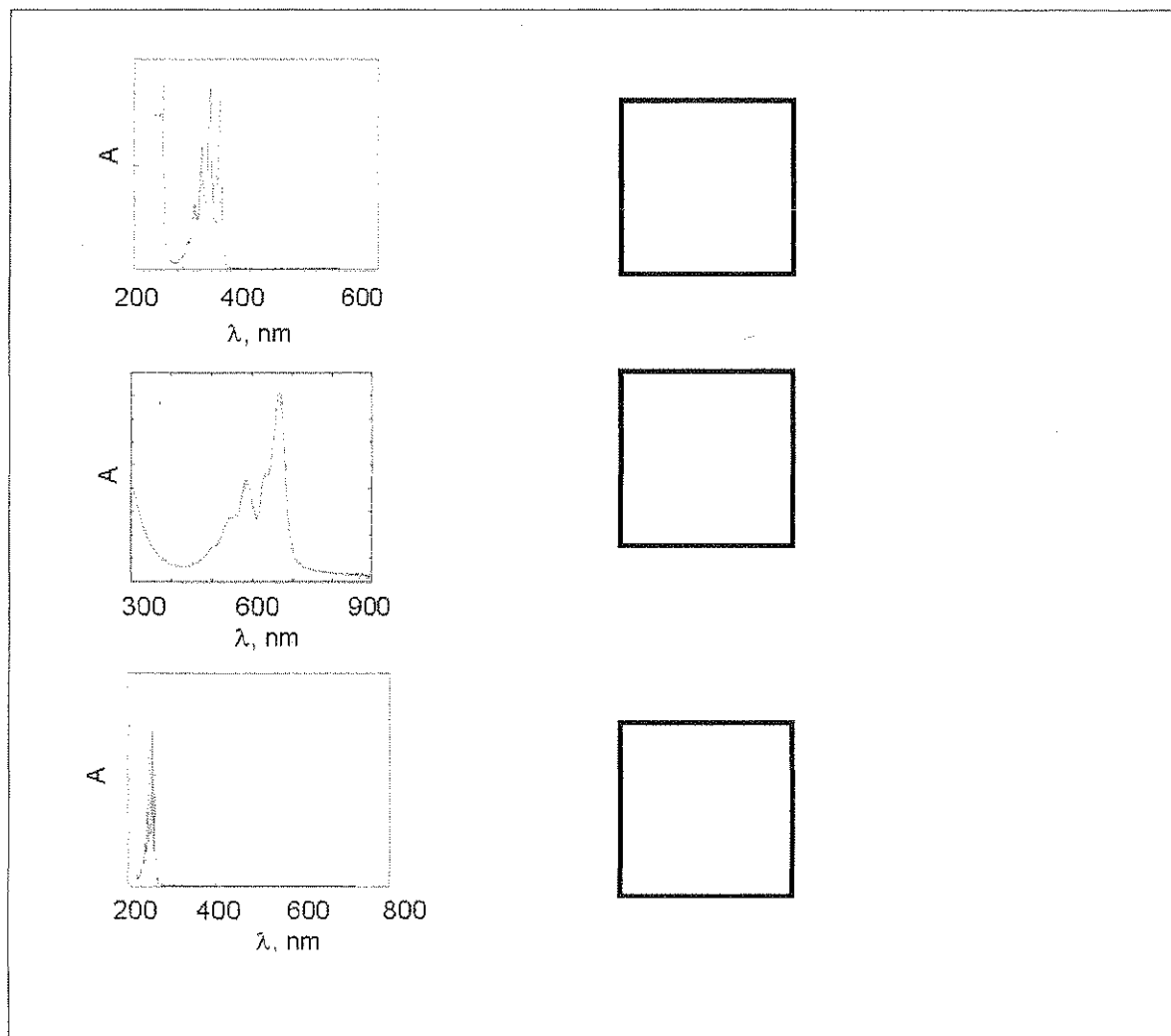
Code: ARM

Rank benzene (**B**), anthracene (**A**), and pentacene (**P**) in order of increasing reactivity by placing the corresponding letters from left to right in the box below.

Քիչ ակտիվ Least reactive ----->	Շատ ակտիվ -----> Most reactive
---	--

v. ներքևը բերված են էլեկտրոնային կլանման սպեկտրները (մոլային էքստինկցիա – ալիքի երկարություն) բենզոլի (**B**), անտրացենի (**A**) և պենտացենի (**P**) համար: Հիմնվելով մասնիկը արկղում մոդելի վրա, նշեք որ սպեկտրը որ նյութին է պատկանում, դնելով համապատասխան տառը աջ վանդակում:

The electronic absorption spectra (molar absorptivity vs. wavelength) for benzene (**B**), anthracene (**A**), and pentacene (**P**) are shown below. Based on a qualitative understanding of the particle in the box model, indicate which molecule corresponds to which spectrum by writing the appropriate letter in the box to its right.



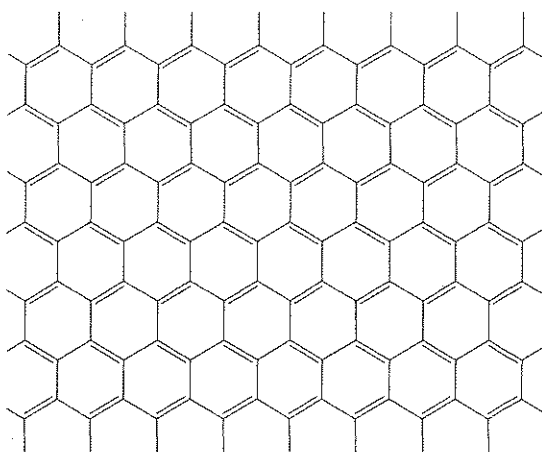
Name:

Code: ARM

c. Գրաֆենը անփաստի ատոմների շերտ է: Այն կարող է դիտվել, որպես ՊԱՄ միացության ծայրահեղ դեպք: Դիտարկիր գրաֆենի հարթ շերտ հետևյալ չափսերով $L_x=25\text{ nm}$ x $L_y=25\text{ nm}$. Դրա հատվածը պատկերված է ստորև:

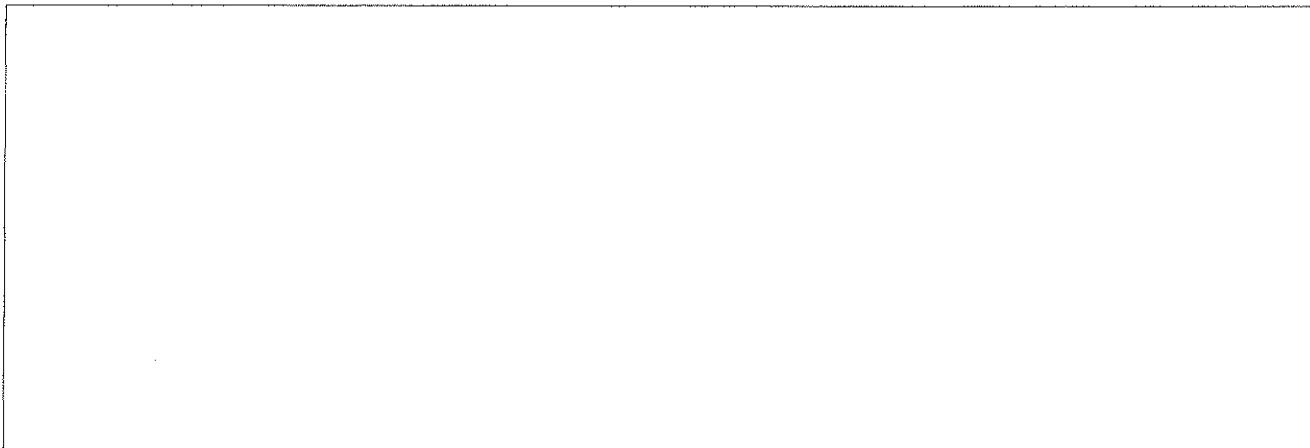
Graphene is a sheet of carbon atoms arranged in a two-dimensional honeycomb pattern. It can be considered as an extreme case of a polyaromatic hydrocarbon with essentially infinite length in the two dimensions. The Nobel Prize for Physics was awarded in 2010 to Andrei Geim and Konstantin Novoselov for groundbreaking experiments on graphene.

Consider a sheet of graphene with planar dimensions of $L_x=25\text{ nm}$ by $L_y=25\text{ nm}$. A section of this sheet is shown below.



i. Մեկ հեքսագոնալ 6-անփաստային միավորի մակերեսը $\sim 52400\text{ pm}^2$ է: Հաշվեք π էլեկտրոնների թիվը ($25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$) չափսերով գրաֆենի շերտում: Կարող եք արհամարել եզրային էլեկտրոնները:

The area of one hexagonal 6-carbon unit is $\sim 52400\text{ pm}^2$. Calculate the number of π electrons in a ($25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$) sheet of graphene. For this problem you can ignore edge electrons (i.e., those outside the full hexagons in the picture).

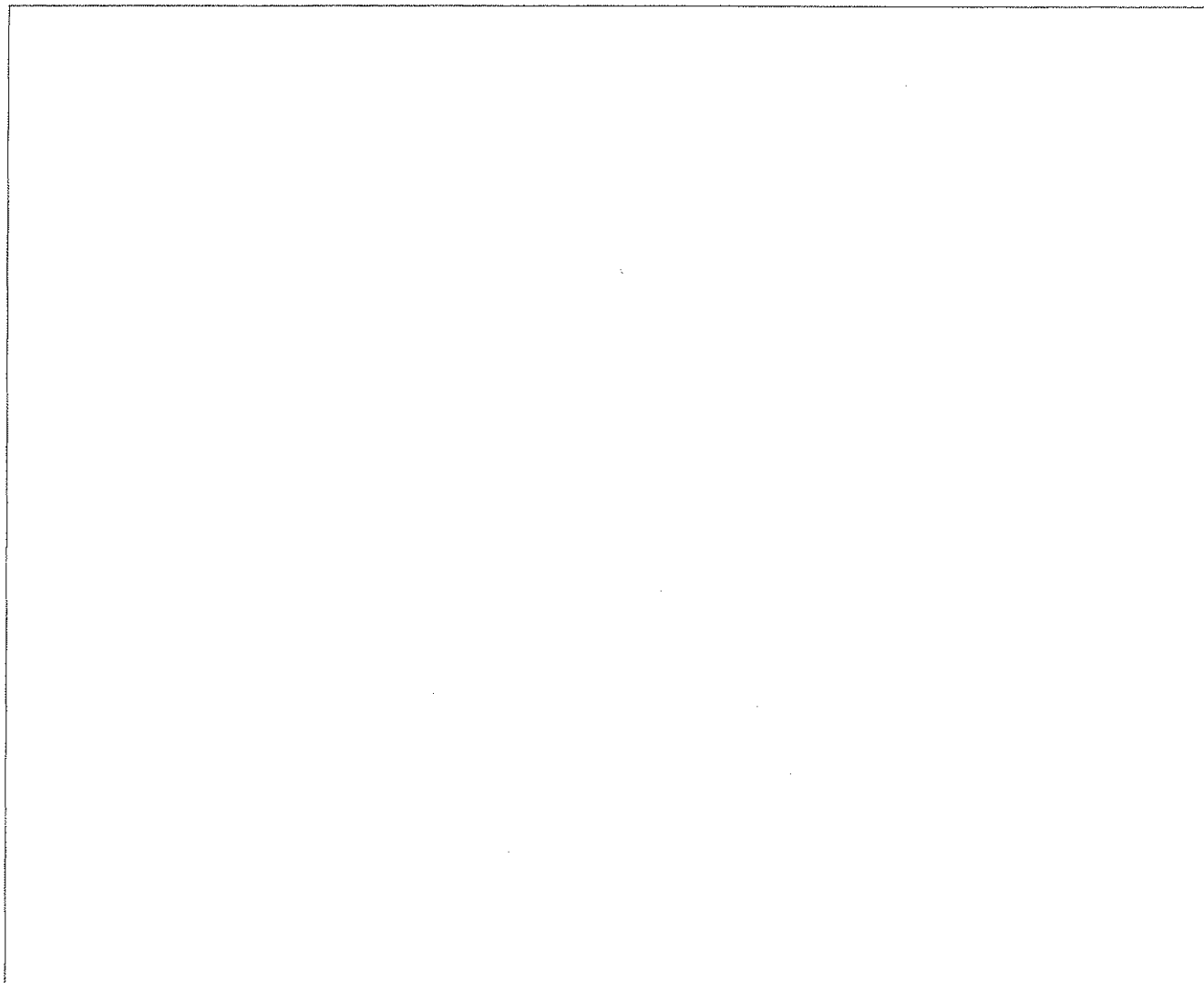
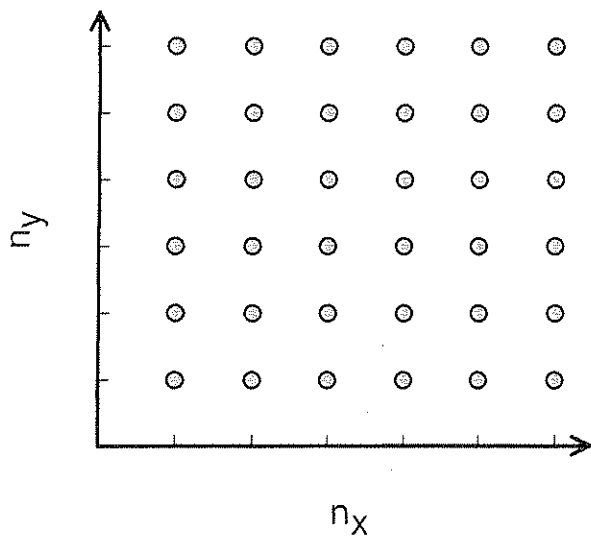


ii. Մենք կարող ենք դիտարկել գրաֆենի π էլեկտրոնները, որպես ազատ էլեկտրոններ երկչափ արկղում: Մեծ թվով էլեկտրոններ պարունակող համակարգերում չկա առանձին բարձրագույն լրացված էներգիական մակարդակ: Դրա փոխարեն կան շատ մակարդակներ մոտ կամ նույն էներգիայով, որոնցից վերն գտնվողները դատարկ են: Այդ բարձրագույն լրացված մակարդակները որոշում են այսպես կոչված Ֆերմիի մակարդակը: Ֆերմիի մակարդակը գրաֆենում բաղկացած է n_x և n_y քվանտային թվերի կոմբինացիաներից: Որոշեք Ֆերմիի մակարդակի էներգիան $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ կարակուսու գրաֆենի համար ցածրագույն լրացված մակարդակի հանդեպ: Ցածրագույն լրացված մակարդակի էներգիան 0 չէ, չնայած կարելի է ընդունել 0 : Խնդիրը լուծելու համար օգտակար է ներկայացնել (n_x, n_y) քվանտային վիճակները որպես ցանցի կետեր ստորև ներկայացված ձևով: Էլեկտրոնների թվի համար օգտագործեք (i) կետի ձեր արդյունքը, կամ 1000 արժեքը (դա կարող է ճիշտ չլինի):

We can think about the π electrons in graphene as being free electrons in a 2-dimensional box. In systems containing large numbers of electrons, there is no single highest occupied energy level. Instead, there are many states of nearly the same energy above which the remaining are empty. These highest occupied states determine the so-called Fermi level. The Fermi level in graphene consists of multiple combinations of n_x and n_y quantum numbers. Determine the energy of the Fermi level for the $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ square of graphene relative to the lowest filled level. The lowest filled level has a non-zero energy; however, it is negligible, and can be assumed to be zero. To solve this problem it might be helpful to represent the (n_x, n_y) quantum states as points on a 2-D grid (as shown below) and consider how the energy levels are filled with pairs of electrons. For the number of electrons use your result from part (i) or use a value of 1000 (this may not be the true value).

Name:

Code: ARM



Name:

Code: ARM

iii. Գրաֆեն տիպի նյութերում հաղորդականությունը հակադարձ համեմատական է էներգիայի թռիչքին լրացված բարձրագույն և չլրացված ցածրագույն էներգիական մակարդակների միջև: Օգտագործեք ձեր անալիզը, ՊԱՄ միացությունների և գրաֆենում π էլեկտրոնների վերաբերյալ հասկացությունները, որոշելու համար հետևյալ հարցը՝ $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ չափերով քառակուսի գրաֆենի հաղորդականությունը հավասար է, մեծ է, թե փոքր է $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ չափերով քառակուսի գրաֆենի հաղորդականությունից: Շրջանակի մեջ վերցրեք ճիշտ պատասխանը:

The conductivity of graphene-like materials correlates inversely with the energy gap between the lowest unoccupied and highest occupied energy levels. Use your analysis and understanding of π electrons in PAHs and graphene to predict whether the conductivity of a $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ square of graphene, at a given temperature, is less than, equal to or greater than the conductivity of a $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ square of graphene (which is the largest obtained to date). Circle the correct answer:

փոքր	հավասար	մեծ
------	---------	-----