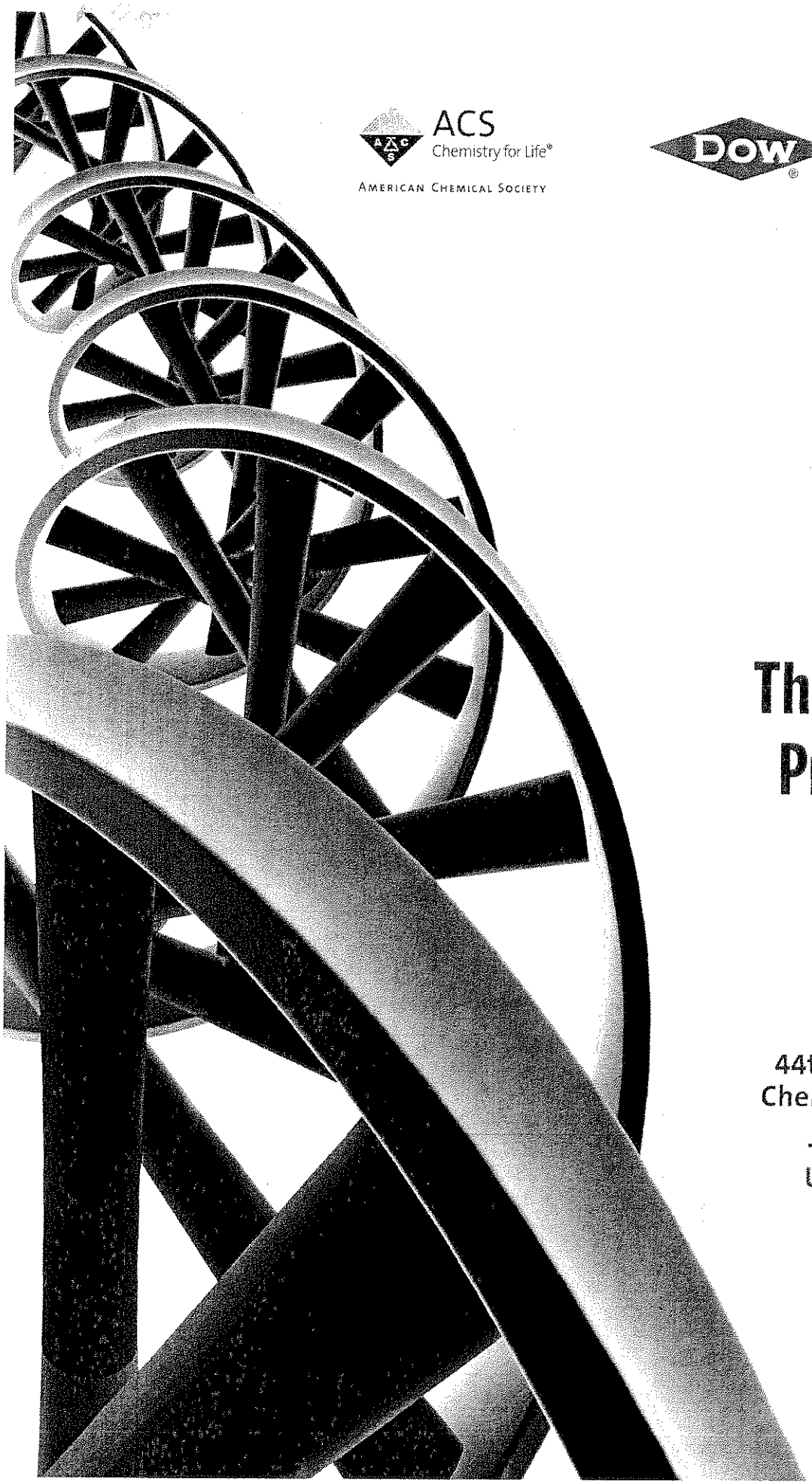


ACS
Chemistry for Life®
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

DOW®

UNIVERSITY OF MARYLAND 1856

Washington, D.C. · USA

IChO 44

2012 International Chemistry Olympiad

Theoretical Problems

44th International Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States of America

Instructions

التعليمات

- اكتب اسمك ورمزك في كل صفحة.
- هذا الاختبار 51 صفحة تتضمن 8 مسائل و الجدول الدوري
- لديك خمس ساعات للاختبار .**إبدأ** عند سماعك أمر البدء (**START**).
- استخدم القلم الجاف والآلة الحاسبة التي تم تزويدك بها فقط.
- يجب وضع جميع الإجابات في المربعات المخصصة لها. وأي شيء يكتب خارجها لن يتم تصحيحه. استخدم خلفية الورق كمسودة عند الحاجة لها.
- اكتب الحسابات المتعلقة بالمسألة في المربعات الصحيحة اذا كانت لازمة. ستحصل على الدرجات الكاملة لإجاباتك الصحيحة فقط عند توضيح طريقة الحل.
- عندما تنتهي من الاختبار، ضع الأوراق في الظرف المعطى لك، لاتغلق الظرف.
- يجب عليك **التوقف** عند سماعك أمر التوقف (**STOP**).
- لا تترك مقعدك حتى يسمح لك المشرف.
- النسخة الأنجليزية الرسمية متوفرة عند الطلب للتوضيح.

Physical Constants, Formulas and Equations

ثوابت فيزيائية، معادلات وصيغ

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

Boltzmann constant ثابت بولتزمان, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}

Universal gas constant ثابت الغازات العام, $R = 8.3145$ J·K^{-1}·mol^{-1} = 0.08205 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}

Speed of light سرعة الضوء, $c = 2.9979 \times 10^8$ m·s^{-1}

Planck's constant ثابت بلانك, $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J·s

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

Standard pressure الضغط القياسي, $P = 1$ bar $= 10^5$ Pa

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

Zero of the Celsius scale مقياس الصفر المئوي, 273.15 K

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

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

Equation of a circle معادلة الدائرة, $x^2 + y^2 = r^2$

Area of a circle مساحة الدائرة, πr^2

Perimeter of a circle محيط الدائرة, $2\pi r$

Volume of a sphere حجم الكرة, $4\pi r^3/3$

Area of a sphere مساحة الكرة, $4\pi r^2$

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

Legend: Atomic number → 1; Atomic weight → 1.00794; **Atomic symbol** → H; Covalent radius, Å → 0.28

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

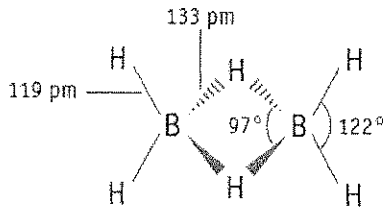
57 138.906 **La** 1.87	58 140.115 **Ce** 1.83	59 140.908 **Pr** 1.82	60 144.24 **Nd** 1.81	61 (144.91) **Pm** 1.83	62 150.36 **Sm** 1.80	63 151.965 **Eu** 2.04	64 157.25 **Gd** 1.79	65 158.925 **Tb** 1.76	66 162.50 **Dy** 1.75	67 164.930 **Ho** 1.74	68 167.26 **Er** 1.73	69 168.934 **Tm** 1.72	70 173.04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

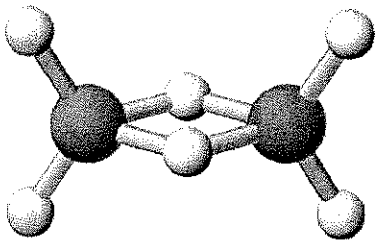
PROBLEM 1 **7.5% of the total**
المسألة 1 **7.5% من إجمالي الدرجة**

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

a. هيدريدات البورون و مركبات البورون الأخرى

ألفريد ستوك (1876-1946) هو أول من قام بتطويركيمياء هيدريدات البورون. وقد تم توصيف مايزيد عن 20 مركب من هيدريدات البورون الجزيئية المتعادلة ذات الصيغة العامة B_xH_y. وأبسط هيدريد بورون هو B_2H_6 ثنائي البورون (diborane).





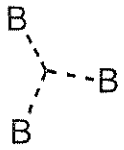
i. باستخدام المعلومات أدناه، اشتق الصيغة الجزيئية لمركبين آخرين من سلسلة مركبات هيدريدات البورون، **A** و **B**.

Substance **المركب**	State (25 °C, 1 bar) **الحالة** (25 °C, 1 bar)	Mass Percent Boron **النسبة الكتلية للبورون**	Molar mass **الكتلة المولية** (g/mol)
A	Liquid سائل	83.1	65.1
B	Solid صلب	88.5	122.2

A = _____ **B** = _____

ii . حصل العالم وليم ليبسكوم على جائزة نوبل في الكيمياء في العام 1976 وذلك على "دراسات على التراكيب البنائية لمركبات هيدريدات البورون وإلقاء الضوء على مشاكل الروابط الكيميائية". وقد وضح ليبسكوم أنه في جميع *مركبات هيدريدات البورون، كل ذرة B لديها رابطة بـ 2 الكترون مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة على الأقل* (B–H). ولكن يمكن أن تظهر روابط إضافية متعددة الأنواع، وقد طور العالم رسم تخطيطي لوصف التركيب البنائي للبورونات بوضع رقم رمزي *styx* حيث :

= عدد الروابط الجسرية B-H-B في الجزيء
T= عدد روابط BBB الثلاثية المركز في الجزيء



Y= عدد روابط B-B الثنائية المركز في الجزيء
X= عدد مجموعات BH_2 في الجزيء

عدد *styx* للمركب B_2H_6 هو 2002. اقترح تركيب رباعي البوران، B_4H_{10}، بعدد *styx* يساوي 4012.

iii. يتكوّن المركب المعتمد أساساً على البورون (B_4CCl_6O) من البورون، الكربون، الكلور والاكسجين. القياسات الطيفية تشير إلى أن الجزيء له نوعان من ذرات البورون B ، في شكلين هندسيين أحدهما له الشكل الهرم الرباعي الأوجه والثاني مثلث مستوي، بنسبة 1:3 (1:3 ratio) على التوالي. وهذه الأطياف متوافقة أيضاً مع الرابطة الثلاثية لـ CO . إذا كانت الصيغة الجزيئية للمركب هي B_4CCl_6O، اقترح تركيب للجزيء.

Structure: التركيب

b. الكيمياء الحرارية لمركبات البورون

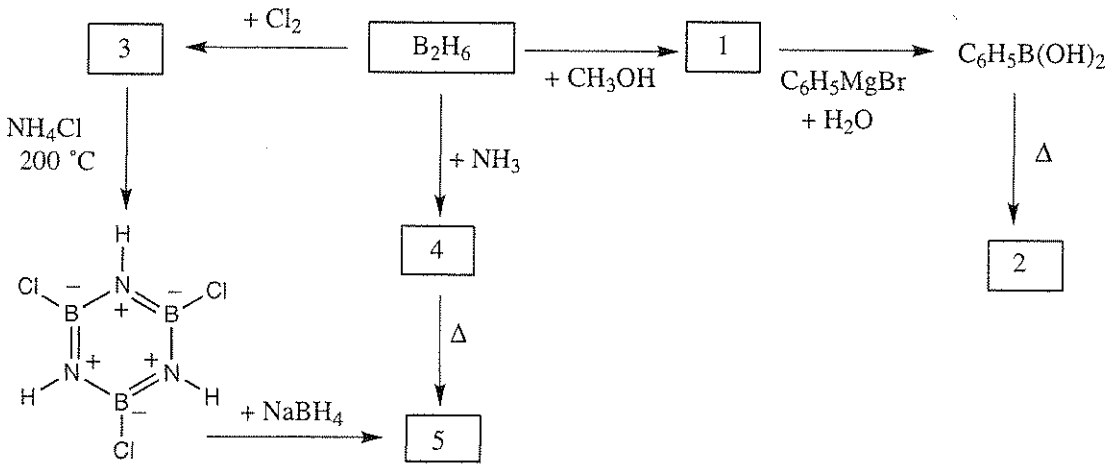
قدرالمحتوى الحراري (الإنثالبي) لتفكك الرابطة الأحادية B-B في المركب $B_2Cl_4(g)$ باستخدام المعلومات التالية:

Bond **الرابطة**	**Bond Dissociation Enthalpy (kJ/mol)** **حرارة التفكك (الإنثالبي) للرابطة**
B–Cl	443
Cl–Cl	242

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

c. كيمياء ثنائي البوران (Diborane)

وضح الشكل البنائي (structure) لكل مركب موضح رقمه في المخطط ادناه. كل مركب مرقم عبارة عن مركب يحوي البورون.



ملاحظات:

a. درجة غليان المركب 5 هي 55 °C

b. تم استخدام كمية زائدة من الكواشف في جميع التفاعلات

c. الإنخفاض في درجة التجمد لـ 0.312 g من المركب 2 في 25.0 g من البنزين هي 0.205 °C . ثابت الإنخفاض في درجة التجمد للبنزين تساوي 5.12 °C/molal

Number الرقم	Molecular Structure of Compound الشكل البنائي للمركب
1	
2	
3	
4	
5	

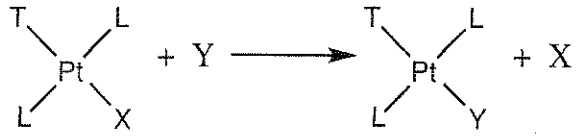
PROBLEM 2 **7.8% of the total**

المسألة 2 **7.8% من إجمالي الدرجة**

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

مركبات البلاتين(II) والمتماكبات (isomers) وتأثير الترانس (trans effect):

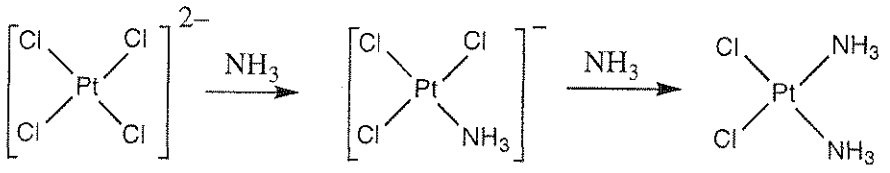
البلاتين وفلزات المجموعة 10 تكون معقدات مربعة مستوية (square planar complexes) ، وقد تمت دراسة ميكانيكية تفاعلاتها على نطاق واسع. على سبيل المثال، من المعروف أن تفاعلات الاستبدال لهذه المعقدات تتم مع الإبقاء على الكيمياء الفراغية لها (stereochemistry).



ومن المعروف كذلك أن معدل تفاعلات إستبدال الليجاند X بـ Y يعتمد على طبيعة المترابط في موضع ترانس (trans) بالنسبة إلى X ، أي على الليجاند T في الشكل السابق. وهذا يعرف بتأثير الترانس (***trans effect***). عندما يكون T أحد الجزيئات أو الايونات في القائمة التالية ، فإن معدل الاستبدال في الموضع ترانس يقل من اليسار إلي اليمين.

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

يعتمد تحضير كل من (cis- and trans-$Pt(NH_3)_2Cl_2$) على تأثير الترانس (*trans* effect) . إن تحضير المتماكب سيس (*cis* isomer) وهو عامل مشهور في العلاج الكيميائي للسرطان ويسمى (cisplatin) يشمل تفاعل K_2PtCl_4 مع الأمونيا.

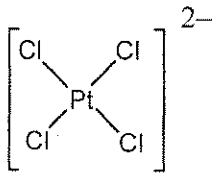


Name: Code: EGY

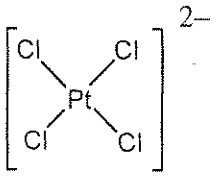
i . ارسم جميع المتماكبات الفراغية المحتملة لمركبات البلاتين (II) ذات الشكل الهندسي المربع المستوي ولها الصيغة $Pt(py)(NH_3)BrCl$ (حيث py = pyridine, C_5H_5N)

ii. أكتب مخططات التفاعل (reaction schemes) متضمنة المركب (المركبات) الوسطية ((intermediate(s)) إن وجدت، لتوضيح التحضير في المحلول المائي لكل متماكب فراغي stereoisomers من $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ باستخدام الكواشف $PtCl_4^{2-}$، NH_3 وNO_3 . تُحكم هذه التفاعلات حركياً بتأثير الترانس (*trans* effect) .

cis-isomer:



trans-isomer:



b. دراسة حركية تفاعلات الاستبدال في المعقدات ذات الشكل المربع المستوي(Square Planar).

استبدال الليجاند X (ligand X) بـ Y في المعقدات ذات الشكل المربع المستوي

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

يمكن أن يحدث بإحدى أو كلا الطريقتين:

• *الاستبدال المباشر Direct substitution*: الليجاند المضاف Y يتصل بالفلز المركزي (central metal) مكونا معقد تناسقي خماسي والذي يحل بسرعة محل الليجاند X لينتج المركب (ML_3Y)

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

**=الخطوة المحددة لسرعة التفاعل، ثابت سرعة التفاعل= k_Y

• *الاستبدال بالمذيب المساعد Solvent-assisted substitution* : جزيء من المذيب S يرتبط بالفلز المركزي ليعطي (ML_3XS) الذي يحل محل X ليعطي (ML_3S). بشكل سريع يحل Y محل S ليعطي (ML_3Y)

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

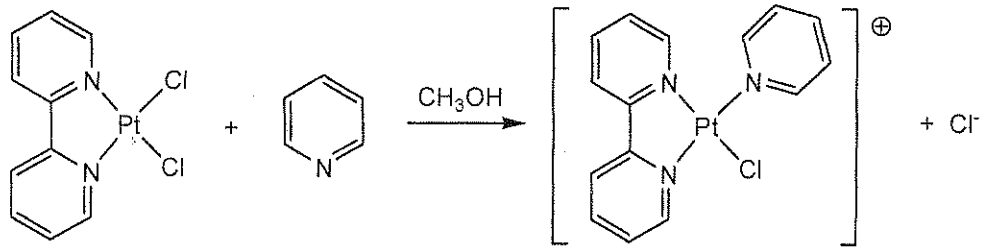
**=الخطوة المحددة للتفاعل ، ثابت سرعة التفاعل= k_S

معدل التفاعل الكلي لهذا الاستبدال:

$$\text{Rate} = k_s[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

عندما $[Y] >> [ML_3X]$, فإن المعدل $k_{obs}[ML_3X] = \text{Rate}$

قيمة كل من k_y و k_s تعتمد على المتفاعلات والمذيب المستخدم. مثال على ذلك إزاحة إحلال الليجاند Cl^- في المعقد المربع المستوي للبلاتين (II), (ML_2X_2) بواسطة البيريدين (pyridine (C_5H_5N)).
(ML_2X_2 في المخطط السابق يُطبق على ML_3X)



الجدول التالي يوضح نتائج التفاعل عند 25 °C في الميثانول حيث تركيز [البريدين] أكبر بكثير من تركيز معقد البلاتين ([pyridine] >> the concentration of the platinum complex).

Concentration of pyridine (mol/L) تركيز البيريدين	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

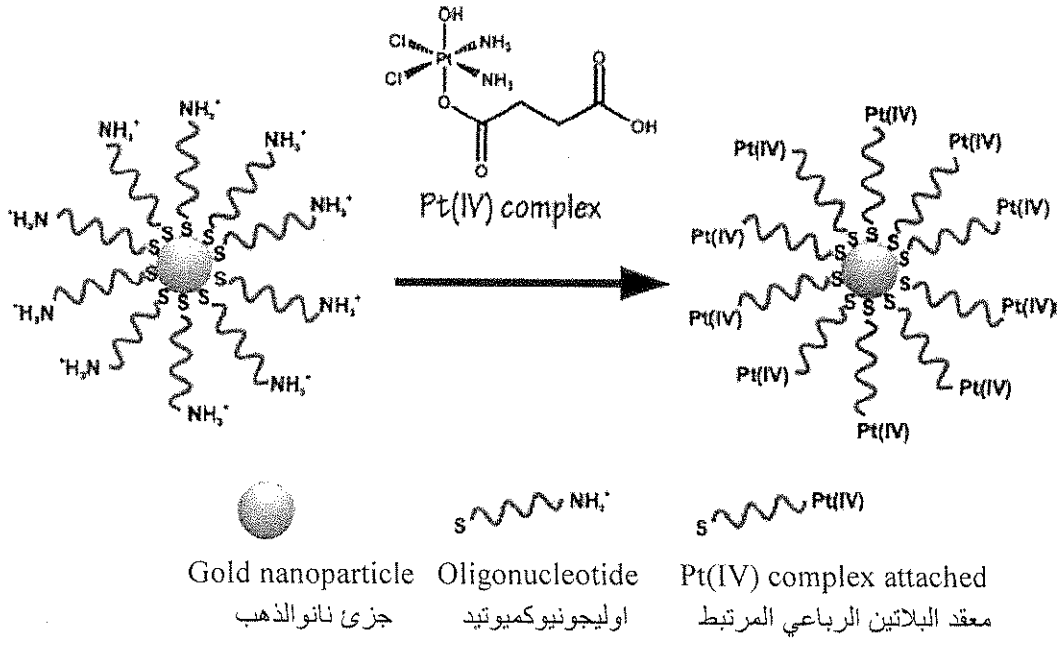
i. احسب قيم كل من k_S و k_Y. ضع الوحدات المناسبة لكل ثابت.
يمكنك إستخدام تقسيم الرسم البياني إذا رغبت في ذلك.

ii . إذا كان تركيز البيريدين [pyridine] = 0.10 mol/L فأي من العبارات التالية صحيحة (ضع علامة أمام العبارة الصحيحة في الجدول التالي)

معظم البريدين الناتج يتكون عبر مسار الاستبدال بالمذيب المساعد solvent-assisted (k_s)	
معظم البريدين الناتج يتكون عبر مسار الاستبدال المباشر (k_y)	
قيم متقاربة من الناتج تتكون عبر كلا المسارين.	
لا يمكن استنتاج المقادير النسبية للناتج المتكون عبر كلا المسارين.	

c. عامل العلاج الكيميائي (A chemotherapy agent).

في جهود تهدف لتحسين توجيه معقد (cisplatin) نحو الخلايا السرطانية، قام العالم ليبيردز ومجموعته في معهد MIT بربط معقد البلاتين (IV) بأوليجونيوكليوتيدات (oligonucleotides) مرتبطه بجزيئات الذهب النانونية (gold nanoparticles) .



تم استخدام جزيئات الذهب النانونية ذات قطر 13nm في التجارب. كل جزيء من الجزيئات النانوية يرتبط بعدد 90 مجموعة من الأوليجونيوكليوتيدات (ligonucleotides) والتي يرتبط 98% منها بمعقد Pt(IV).

افترض أن وعاء التفاعل المستخدم في معالجة الخلايا برباعي البلاتين النانوي Pt(IV) nanoparticle حجمه 1.0 ml وان تركيز البلاتين في المحلول يساوي 1.0×10^{-6}M . **إحسب كتلة كل من الذهب والبلاتين المستخدم في هذه التجربة.** (كثافة الذهب $19.3 g/cm^3$).

Mass of platinum كتلة البلاتين

Mass of gold كتلة الذهب

PROBLEM 3 **7.5 % of the Total**

المسألة 3 **7.5% من إجمالي الدرجة**

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

تشتق أيونات مولبيدات الكبريت أو الثيومولبيدات (Thiomolybdate ions) من أيون الموليبيدات MoO_4^{2-} باستبدال ذرات الأكسجين بذرات الكبريت . في الطبيعة يوجد أيون الثيومولبيبدات في اماكن مثل أعماق مياه البحر الأسود، حيث ينتج غاز كبريتيد الهيدروجين من الاختزال الحيوي للكبريتات. إن تحول الموليبيدات إلى ثيومولبيبدات يؤدي إلى سرعة فقد الموليبيديوم المذاب في مياه البحر من المولبيديوم إلى ثيومولمبيديوم الذي يترسب في الأعماق فتصبح مياه المحيطات شحيحة بالموليبيديوم Mo ، الذي يعتبر من العناصر ضئيلة التراكيز(trace elemen) الضرورية للحياة.

التوازنات التالية تتحكم في التركيزات النسبية لكل من أيونات الموليبيديوم molybdate، وأيونات الثيومولبيبدات thiomolybdate في المحاليل المائية المخففة.

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

a. إذا كان المحلول عند التوازن يحوي 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} و 1×10^{-6} M $H_2S(aq)$ ، كم سيكون تركيز MoS_4^{2-} ؟

المحاليل التي تحتوي على $MoO_2S_2^{2-}$ ، $MoOS_3^{2-}$ ، MoS_4^{2-} تظهر قمم للامتصاص في منطقة الضوء المرئي في مدى طول موجي بين 395 nm و 468 nm . أما الايونات الأخرى مثل H_2S فيمكن إهمال امتصاصها في مدى الطول الموجي للضوء المرئي. قيم معامل الامتصاص المولاري (ε) عند الطولين الموجيين معطاة في الجدول التالي:

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

b. لمحلول غير متزن يحتوي على مخلوط من MoS_4^{2-} و MoS_4^{2-} و $MoO_2S_2^{2-}$. ولا يوجد به مركبات أخرى تحتوي على Mo .التركيز الكلي لكافة المكونات المحتوية على المولبيديوم Mo يساوي $6x10^{-6}$ M. في خلية امتصاص طول مسارها 10.0 cm ، كانت قيمة الامتصاص للمحلول عند طول موجي 468 nm تساوي 0.365 وعند الطول الموجي 395 nm تساوي 0.213 . احسب تركيز الايونات الثلاثة المحتوية على المولبيديوم في هذا الخليط.

$MoO_2S_2^{2-}$: _____

$MoOS_3^{2-}$: _____

MoS_4^{2-}: _____

c . محلول يحتوي عند البدء على 2.0×10^{-7} M MoS_4^{2-} يتحلل في نظام مغلق . يتجمع الناتج من H_2S حتى الوصول للتوازن. احسب التراكيز النهائية عند التوازن لكل من H_2S (aq) و للأيونات الخمسة الأخرى المحتوية على Mo (MoO_4^{2-}, MoO_3S^{2-}, $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ and MoS_4^{2-}). اهمل إمكانية تأين H_2S إلى HS^- تحت ظروف pH معينة. *(تحصل على ثلث درجة عند كتابة المعادلات الستة غير المرتبطة المتعلقة بالمسأله، وثلثي الدرجة عند حساب التركيزات الصحيحة).*

i . اكتب المعادلات الست غير المرتبطة والتي تحدد النظام.

ii . احسب التراكيز الستة بإجراء تقريبات مقبولة، موضحاً إجابتك إلى رقميين معنويين.

H_2S _____ MoO_4^{2-} _____ MoO_3S^{2-}_____

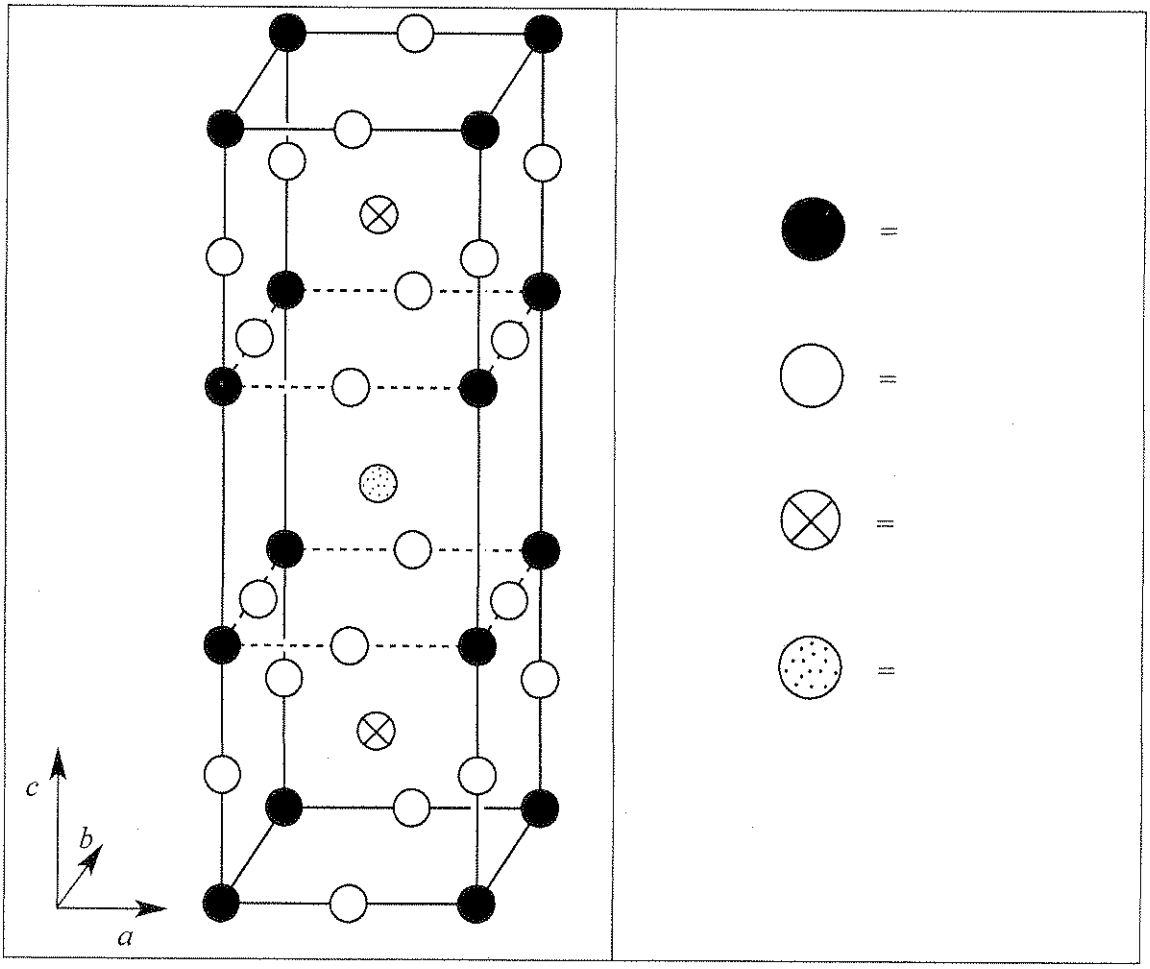
$MoO_2S_2^{2-}$ _____ $MoOS_3^{2-}$ _____ MoS_4^{2-} _____

PROBLEM 4 **7.8% of the Total**
7.8% من إجمالي الدرجة **المسألة 4**

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%

في عام 1980 تم اكتشاف مواد سيراميكية لها خواص فائقة التوصيل superconductivity عند درجة حرارة مرتفعة غير معتادة 90 K. احدى هذه المواد تحوي اليتريوم والباريوم والنحاس والاكسجين والمسماة "YBCO" له التركيب الاسمي $YBa_2Cu_3O_7$ ، ولكن التركيب الحقيقي متغير وفق الصيغة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ حيث $(0 < \delta < 0.5)$.

a. يظهر الشكل أدناه وحدة خلية واحدة لبلورة مثالية لتركيب YBCO. حدد لكل دائرة العنصر المناظر لها في الشكل الموضح.



التركيب الحقيقي هو شكل متوازي المستطيلات orthorhombic ($a \neq b \neq c$)، ولكنه تقريبا رباعي الأضلاع، مع قيم $a \approx b \approx (c/3)$.

b . عند تعرض عينة من YBCO لها قيمة $\delta = 0.25$ لحيود أشعة x باستخدام اشعاع Cu Kα طول موجته ($\lambda =$ 154.2 pm). لوحظت قمة أقل زاوية-انحراف عند $2\theta = 7.450°$. بافتراض أن $a = b = (c/3)$، أحسب قيم a و c.

$a =$

$c =$

c. أحسب كثافة YBCO لهذه العينة (لها $\delta = 0.25$) بوحدة $g\ cm^{-3}$. إذا كان ليس لديك قيم لكل من a و c من الجزء (b)، استخدم القيم c=1500. pm , a =500. pm .

الكثافة Density =

d. عند إذابة YBCO في محلول مائي من 1.0 M HCl تم ملاحظة تصاعد فقاعات من الغاز (تم التعرف على أنه O_2 بالكروماتوغرافي الغازي). بعد الغليان لمدة 10 min لطرد الغازات الذائبة، تفاعل المحلول مع كمية زائدة من محلول KI، متحولاً الى اصفر- بني. يمكن معايرة هذا المحلول بمحلول الثيوكبريتات الى نقطة النهاية باستخدام النشا. لو تم اضافة YBCO مباشرة الى محلول يكون فيه التركيز مساوياً 1.0 M في كلا من KI و HCl تحت الأرجون Ar، سيتحول المحلول الى أصفر- دون انطلاق أي غاز.

i. اكتب المعادلة الأيونية النهائية الموزونة للتفاعل عند إذابة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ الصلب في محلول مائي من HCl مع تصاعد O_2.

ii. أكتب المعادلة الأيونية الموزونة للتفاعل عندما يتفاعل المحلول من (**i**) مع زيادة من KI في محلول حامضي وذلك بعد طرد الاوكسجين.

iii. أكتب المعادلة الايونية النهائية الموزونة للتفاعل عندما يعاير المحلول من (**ii**) بالثيوكبريتات thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$).

iv. أكتب المعادلة الأيونية النهائية الموزونة للتفاعل عند إذابة المركب الصلب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ في محلول مائي HCl يحتوي على زيادة من KI في جو من غاز الأرجون.

e. حضرت عينتان متماثلتان من YBCO وقيمة δ مجهولة. اذيبت العينة الأولى في 5 mL من محلول ماني 1.0 M HCl مع تصاعد O_2. وبعد الغليان لطرد الغازات والتبريد واضافة 10 mL من محلول 0.7 M KI تحت Ar، تطلبت معايرة المحلول بالثيوكبريتات thiosulfate الى نقطة التكافؤ بوجود النشاء مقدار 1.542×10^{-4} mol من الثيوكبريتات. أضيفت العينة الثانية من YBCO مباشرة الى 7 mL من محلول تركيزه 1.0 M لكل من KI و HCl تحت غاز الأرجون، تطلبت معايرة هذا المحلول 1.696×10^{-4} mol من الثيوكبريتات للوصول الى نقطة التكافؤ.

i. احسب عدد مولات Cu في كلٍّ من هذه العينات من YBCO.

ii. أحسب قيمة δ في هذه العينات من YBCO.

$\delta =$

PROBLEM 5 **7.0 % of the Total**

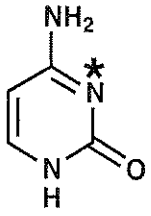
المسألة 5 **7% من إجمالي الدرجة**

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

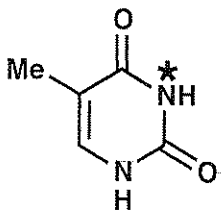
حمض ديوكسيريبون النووي ((Deoxyribonucleic Acid (DNA)) هو أحد الجزيئات الأساسية للحياة. هذا السؤال سيتناول طرق من خلالها تعديل التركيب الجزيئي لـ (DNA)، أما طبيعيا أو بتعديلات بشرية.

a. اعتبر القواعد البيريميدين pyrimidine bases: والسيتوسين (C) cytosine والثايمين (T) thymine. الذرة المشار إليها N-3 (المشار اليها بالعلامة *) لإحدى هذه القواعد هي موقع نيوكليوفيلي شائع في شريط مفرد DNA عند الألكلة، في حين القواعد الأخرى ليست كذلك.

i. اختر أيَ قاعدة، **C** أم **T** تحوي الذرة N-3 الأعلى نيوكليوفيلية. (ضع دائرة حول اجابتك)



C



T

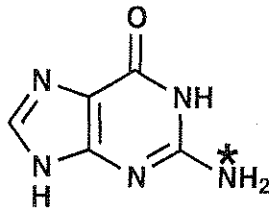
(i)

C **T**

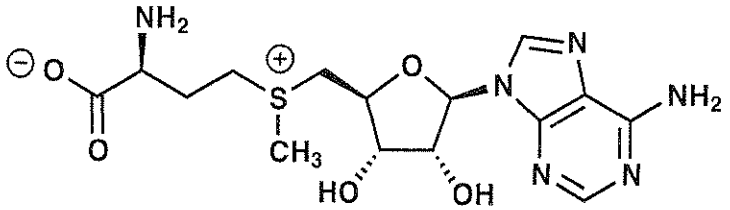
ii. **ارسم** تركيبين رنينين resonance structures للجزيء الذي اخترته لتعليل إجابتك. حدد جميع الشحنات الشكلية غير الصفرية (non-zero formal charges) على الذرات في التراكيب الرنينية التي رسمتها.

(ii)

b. احدى التعديلات الشائعة لـ DNA في الطبيعة هي تفاعل الميثلة (التفاعل مع الميثيل methylation) للموقع المشار إليه (*) للجواناين (**G**) guanine بالمركب S-adenosyl methionine (SAM). **ارسم** الشكل البنائي لكلا الناتجين في التفاعل بين الجواناين و SAM.

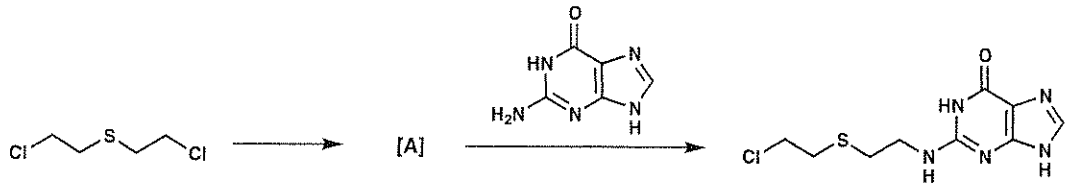


G



SAM

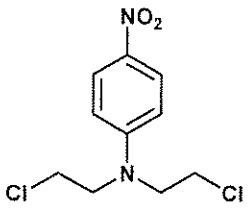
c. أحد العوامل المصنعة بشريا والمستخدمة قديما في الألكلة (alkylating agents) هو غاز الخردل mustard gas



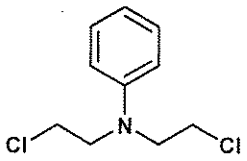
يعمل غاز الخردل بخضوعه أولا الى تفاعل جزيئي داخلي (intramolecular) لتكوين مركب وسطي **A** (intermediate) والذي يقوم مباشرة بألكلة DNA، ليعطي ناتج حمض نووي كما هو موضح في المعادلة أعلاه.
ارسم الشكل البنائي المركب الوسطي الفعّال **A**.

d. تتفاعل مركبات الخردل النيتروجينية nitrogen mustards بمسار مشابه لخردل الكبريت في الجزء c.
من الممكن تعديل فعالية المركب إعتماداً على المستبدل الثالث على ذرة النيتروجين. تزداد فعالية مركبات الخردل النيتروجينية بازدياد نيوكليوفيلية (nucleophilicity) ذرة النيتروجين المركزية. <u>أختر</u> المركب الأكثر والأقل فعالية في كل من المجموعات التالية من مركبات الخردل النيتروجينية.

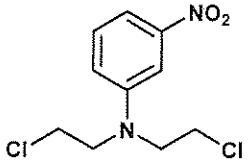
i.



I



II

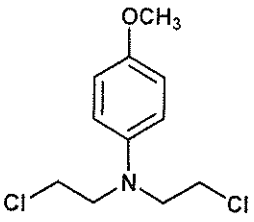


III

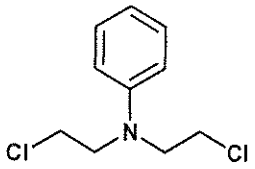
MOST REACTIVE الأكثر فعالية :

LEAST REACTIVE الاقل فعالية:

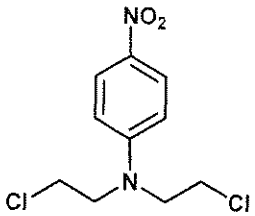
ii



I



II

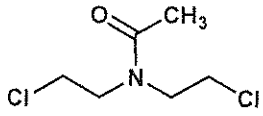


III

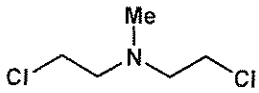
MOST REACTIVE الأكثر فعالية :

LEAST REACTIVE الاقل فعالية:

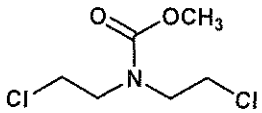
.iii



I



II



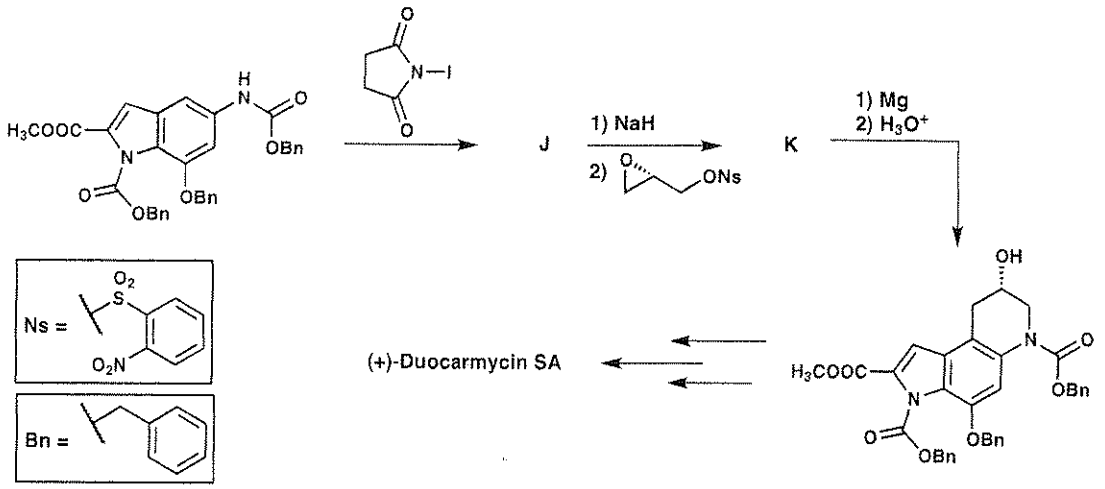
III

MOST REACTIVE الأكثر فعالية :

LEAST REACTIVE الاقل فعالية:

e. تعمل بعض أصناف المنتجات الطبيعية كعوامل الكلة للـ DNA (DNA alkylators)، وبذلك تكون لديها المقدرة على القيام بدورمعالج سرطاني نتيجة لفعاليتها ضد الأورام . إحدى هذه الأصناف الدوكارميسينات duocarmysins. يوضح الشكل أدناه خطوات تحضير كامل -غير متناظرasymmetric - للمنتج الطبيعي.

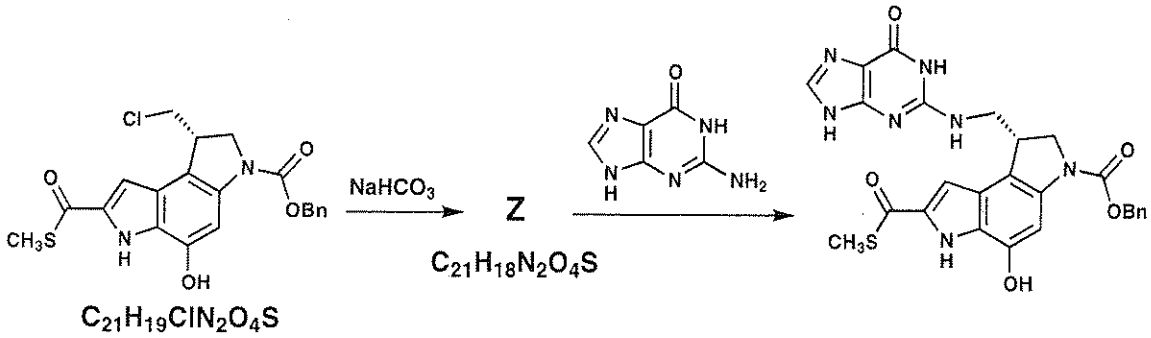
ارسم الشكل البنائي للمركبات القابلة للتمييز و الفصل J و K.



H₃COOC
N
O
OBn
OBn
H
N
O
OBn
O
N—I
O
J
1) NaH
2)
ONs
K
1) Mg
2) H₃O⁺
OH
N
O
OBn
H₃COOC
N
O
OBn
OBn
(+)-Duocarmycin SA
Ns =
O₂
S
O₂N
Bn =

J	K

f. تم تحضيرجزيئات صغيرة مشابهة وذلك لدراسة الطريقة التي يعمل بها الدوكارميسين duocarmycins. أحد هذه الأمثلة هو ثيواستر thioester الموضح أدناه. أرسم التركيب البنائي المركب الوسطي الفعّال **Z** (intermediate reactive).



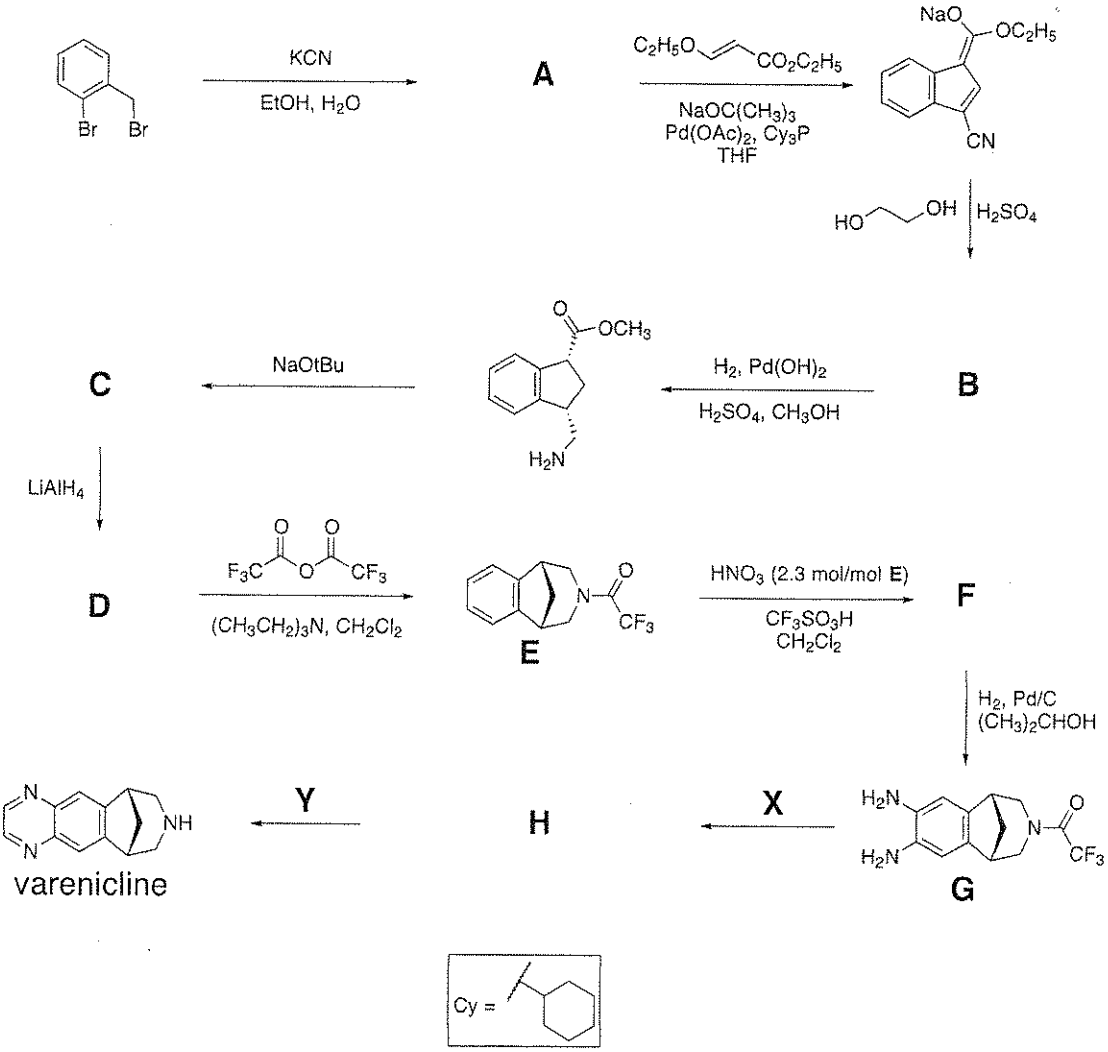
$C_{21}H_{19}ClN_2O_4S$ $C_{21}H_{18}N_2O_4S$

PROBLEM 6 **6.6 % of the Total**

المسألة 6 **6.6% من إجمالي الدرجة**

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

تم تطوير عقار فارينيسلاين varenicline الذي يؤخذ عن طريق الفم لعلاج الإدمان التدخين و يمكن تحضيره بالطريقة الموضحة أدناه. جميع المركبات المشار إليها بالأحرف (**A – H**) غير مشحونة وتعتبر مواد واسمة isolable species.



a. اقترح شكل بنائي للمركب **A**.

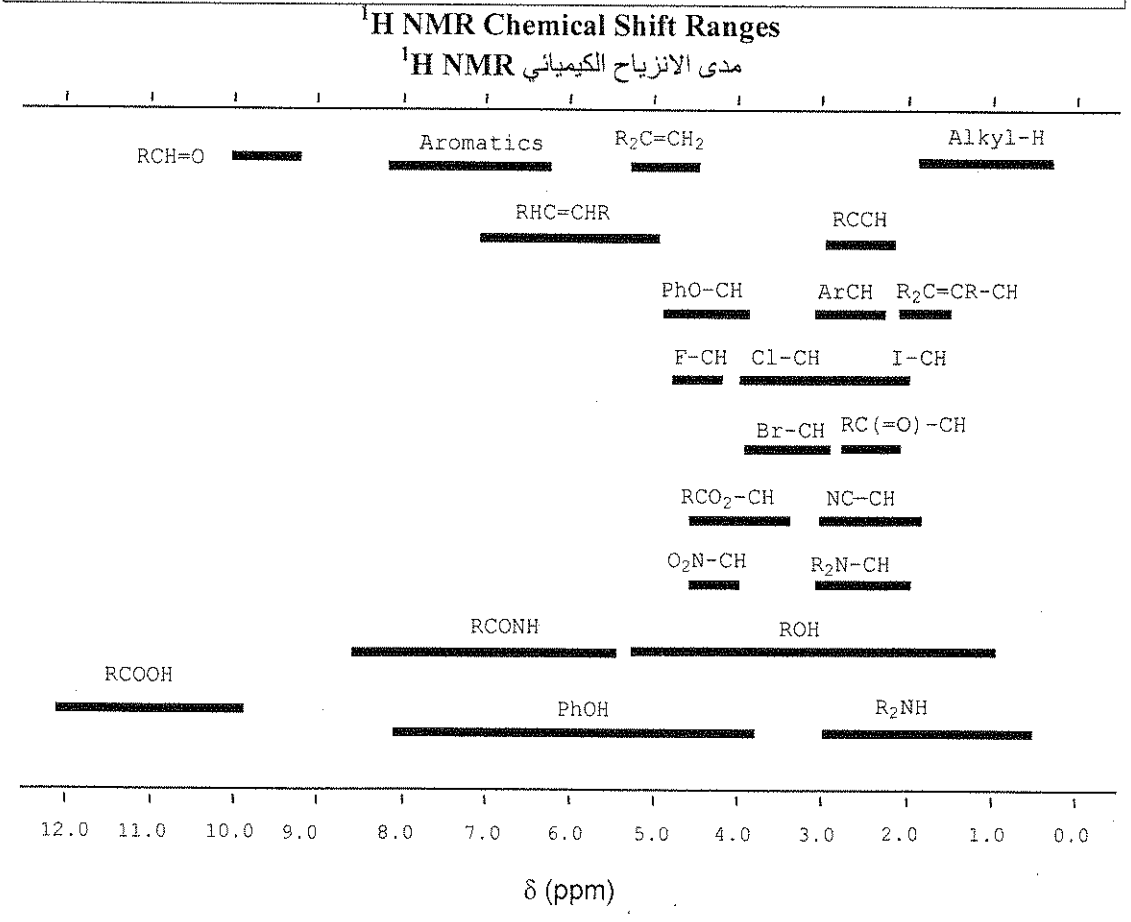
A

b. اقترح شكل بنائي للمركب **B** متوافق مع معلومات ^{1}H-NMR التالية:

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)

[singlet مفردة ، doublet مضاعفة, multiplet متعددة , nonequivalent غير متكافئ, triplet ثلاثية]

B



c. اقترح تركيب structure للمركبات **C** و **D** و **F**.

C	**D**
F	

d. اقترح المواد **X** و **Y** لتحويل المركب **G** الى فارينيسلاين *varenicline*، واكتب المركب الوسطي **H** (isolable intermediate) القابل للتمييزوالفصل خلال هذا المسار.

X	**Y**
H	

PROBLEM 7 **7.5 % of the Total**

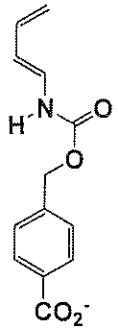
المسألة 7 **7.5% من إجمالي الدرجة**

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

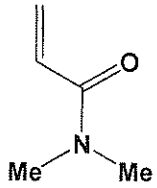
تم تصميم أنزيم صناعي لربط أجزاء الجزيئين الموضحين أدناه (ديئين diene وديئوفيل dienophile) وجرى تحفيز تفاعل ديلز-ألدر Diels-Alder بينهما.

a. يوجد ثمانية نواتج فعالة من تفاعل ديلز- ألدر بما فيهما هاتين الجزيئتين في التفاعل بدون اي أنزيم.

ارسم في المربعات أدناه البنية لأي مركبين ناتجين فعالين ويكونان **متماكبين متموضعين لبعضهما البعض regioisomers**. استخدم الخط المتصل (—) والمنقط (.....) لإظهار الشكل الفراغي لكل ناتج في الرسم. استعمل **R** و **R′** الموضحين أدناه لتمثيل المستبدلات في الجزيئين والتي لا تدخلان بصورة مباشرة في التفاعل.

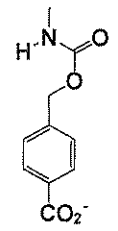


diene

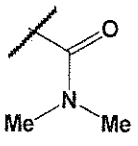


dienophile

R



R'

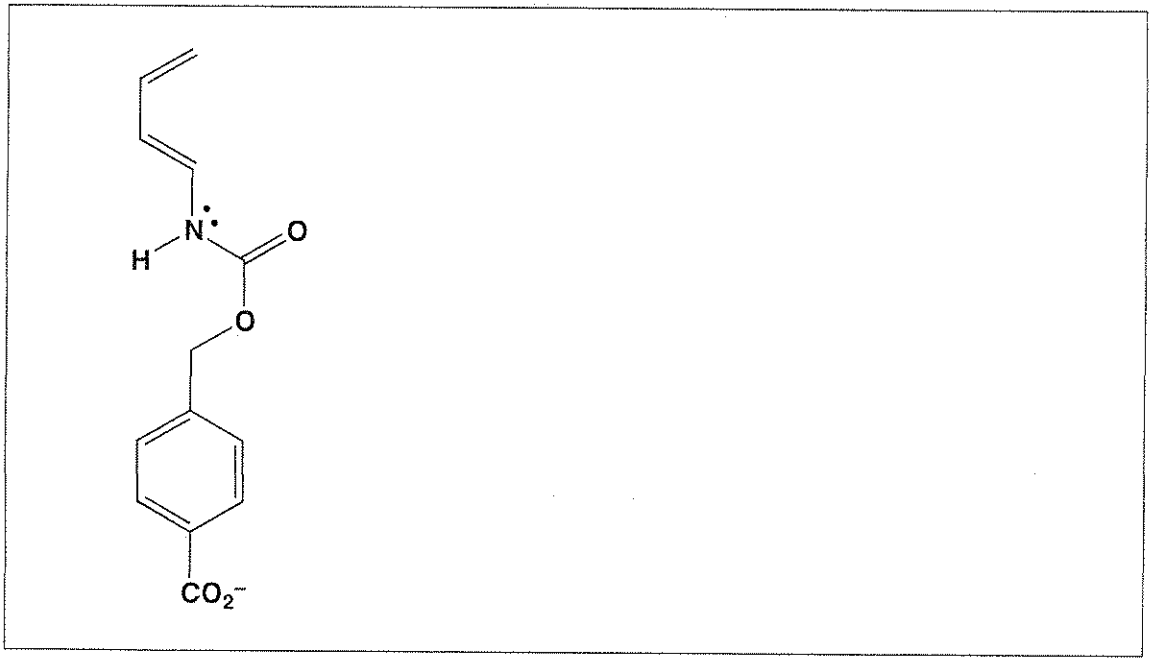


ii. ارسم في المربعين أدناه بنية مركبين **لأي** ناتجين فعالين ويكونان متماكبين **إيناتيوميرين enantiomers**. استخدم الخط المتصل (—) والمنقط (.....) لإظهار الشكل الفراغي لكل ناتج في الرسم. استعمل **R** و **R′** كما في الجزء (i).

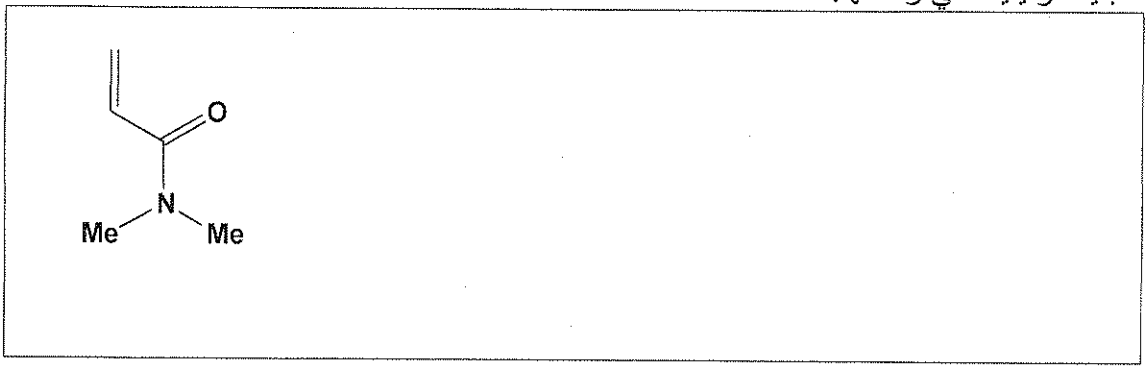
iii. ارسم في المربعين بنية مركبين **لأي** ناتجين فعالين ويكونان متماكبين دياستيريومرز **diastereomers** . استخدم الخط المتصل (—) والمنقط (.....) لإظهار الشكل الفراغي لكل ناتج في الرسم. استعمل **R** و **R′** كما في الجزء (i).

b. يعتمد معدل الانتقائية الموضعية regioselectivity لتفاعل ديلز –ألدر على درجة التكامل الإلكتروني electronic complementarity بين المادتين المتفاعلتين. إنّ بنيتي الدايين والديينوفيل من الجزء **a** معطى أدناه.

i. ارسم دائرة حول ذرة الكربون في الدايين diene التي لها كثافة إلكترونية زائدة بحيث يمكنها أن تقوم دور مانح للإلكترونات أثناء التفاعل. ارسم بنية رنينية واحدة للدايين تدعم إجابتك في المربع أدناه. حدّد كل الشحنات الشكلية formal charges غير الصفرية على الذرات في البنية الرنينية التي رسمتها.



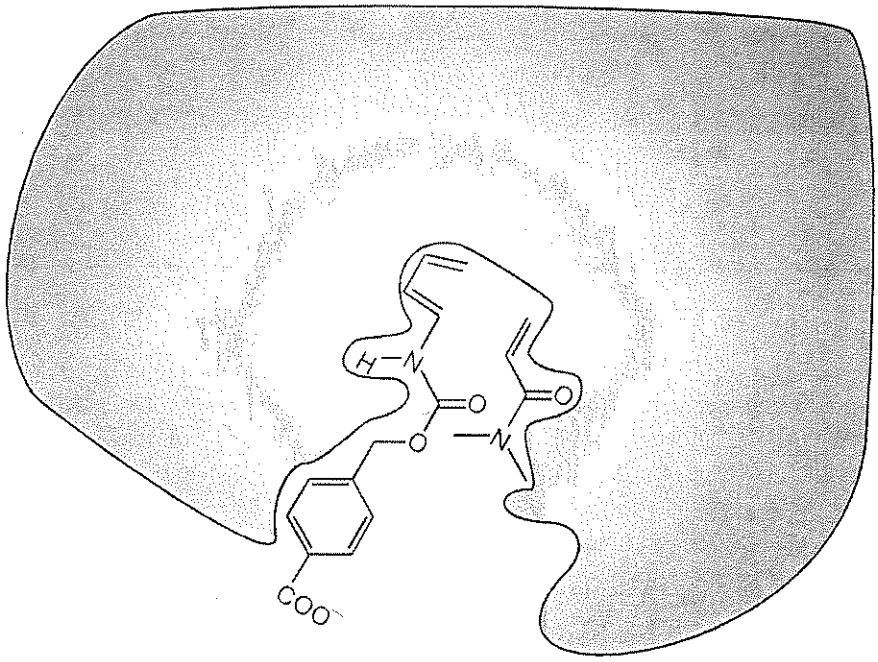
ii. ارسم دائرة حول ذرة الكربون من الداينوفيل dienophile التي لها كثافة إلكترونية ناقصة تمكنها من سحب للإلكترونات أثناء التفاعل. ارسم بنية رنينية واحدة للداينوفيل dienophile تدعم إجابتك في المربع. حدّد كل الشحنات الشكلية formal charges غير الصفرية على الذرات في البنية الرنينية التي رسمتها.



iii. اعتماداً على اجابتك في الجزئين **(i)** و **(ii)**، توقع الكيمياء الموضعية regiochemistry لتفاعل ديلز-ألدر غير المحفّز بين كل من الديين والديينوفيل وذلك برسمك للناتج الرئيسي. لا يلزمك أن تظهر الكيمياء الفراغية للناتج في رسمك.

c. يبيّن الشكل أدناه متفاعلات ديلز-ألدر المرتبطة قبل الدخول في الحالة الانتقالية للمركب ليكون التاتج في الموقع الفعال للانزيم الصناعي. تمثّل المنطقة الرمادية مقطعاً عرضياً من الأنزيم. يكون الديينوفيل dienophile **تحت** مستوى المقطع العرضي في حين أنّ الديين diene **فوق** مستوى المقطع العرضي، وذلك عندما يكون الجزيئان مرتبطين في الموقع الفعال الموضّح.

ارسم تركيب الناتج للتفاعل المحفّز بالأنزيم وذلك في المربع المعطى أدناه. وضح الكيمياء الفراغية stereochemistry للناتج في رسمك واستعمل **R** و **R′** كما تم في السؤال (a).



d. في العبارات التالية الخاصة بالأنزيمات (الصُنعية أوالطبيعية). ضع دائرة حول True "صحيح" أو False "خاطئ".

i. ترتبط الأنزيمات بصورة أقوى مع الحالة الانتقالية منها مع المواد المتفاعلة أو نواتج التفاعل.

True **False**

ii. تغيّر الأنزيمات ثابت توازن التفاعل باتجاه تكوين الناتج.

False **True**

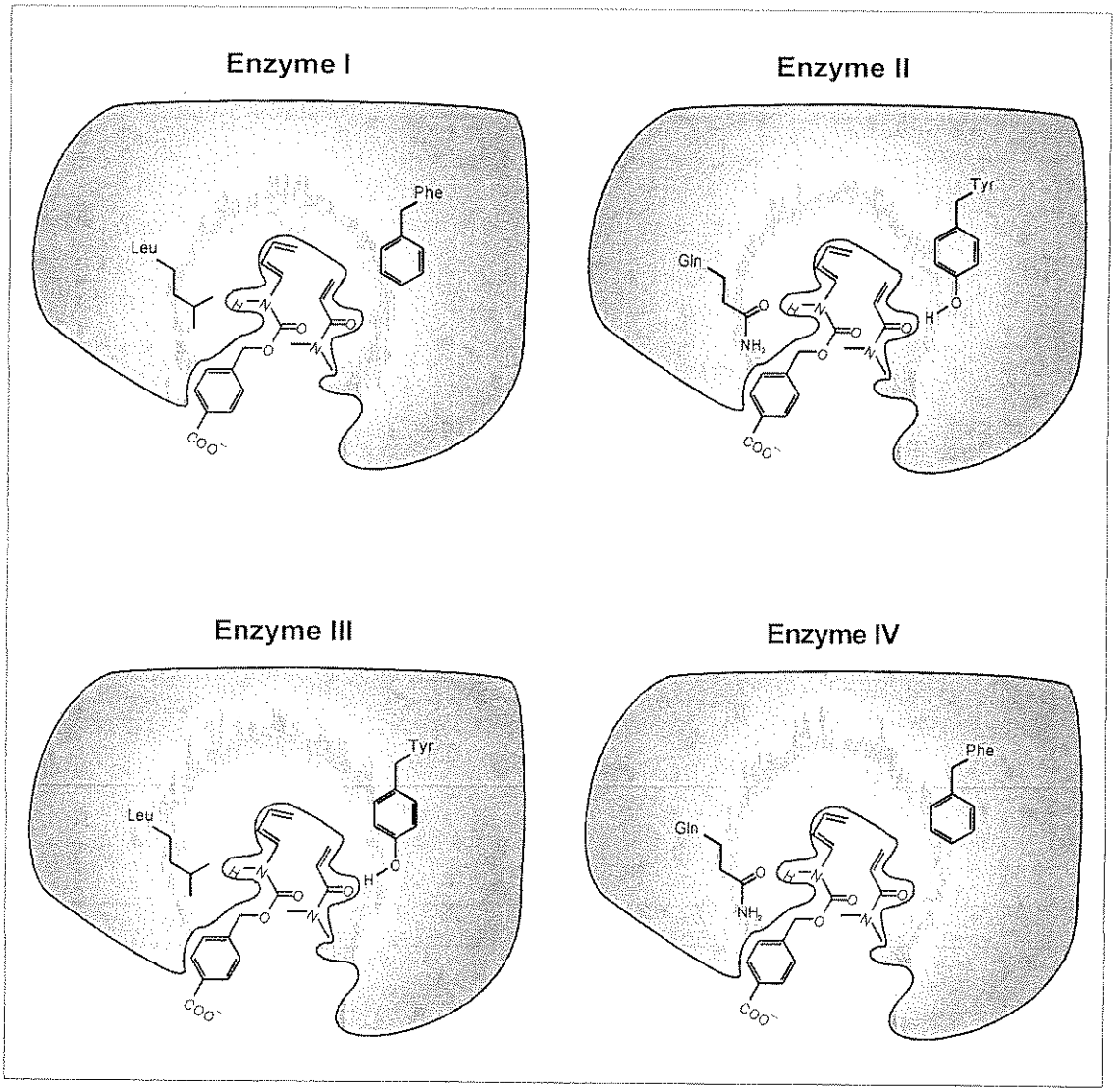
iii. يزيد الحفز الانزيمي دوماً أنتروبي entropy تنشيط التفاعل مقارنة بالتفاعل غير المحفّز.

False **True**

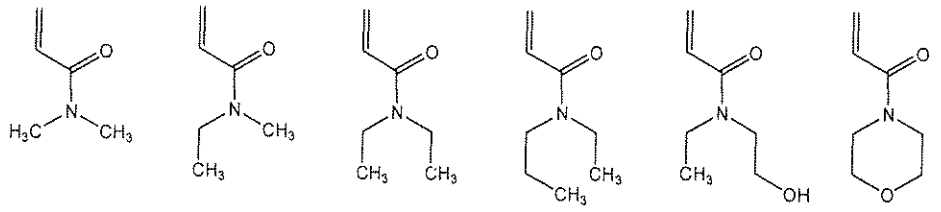
e. تم تحضير صيغ معدلة من الأنزيمات المصنعة ذات الفعاليات الحفزية المختلفة (الأنزيمات I وII وIII و IV الموضحة في الشكل أدناه). يظهر الشكل حمضين أمينيين يختلفان في سلوكهما تجاه الأنزيمات المختلفة. بافتراض أنّ المجموعات الوظيفية للأنزيم متوضعة على مقربة من الأجزاء المتقابلة من المواد المتفاعلة عندما تتشكّل حالة انتقالية في الموضع الفعال من الأنزيم.

حدّد من بين هذه الأنزيمات الأربعة أيّها يسبّب أكبر زيادة في معدل تفاعل ديلز-ألدر مقارنة بالتفاعل غير المحفّز؟

انزيم Enzyme #



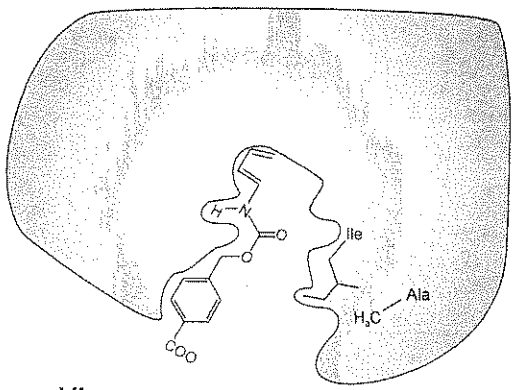
f. تم اختبارالانتقائية للأنزيمين المصنعين **VI** و**V** (انظرالرسم أدناه) تجاه المواد المتفاعلة الديينوفيلية **1-6** الموضحة أدناه.



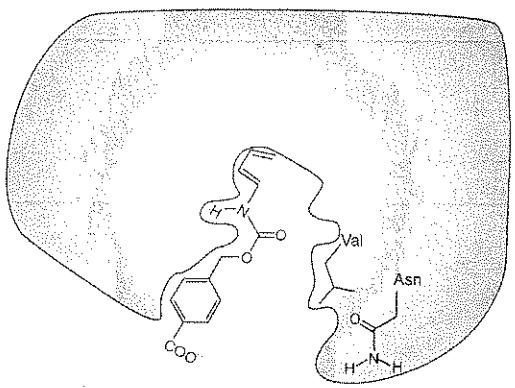
يتفاعل الديينوفيل Dienophile #1 بشكل أسرع في التفاعل المحفز من قبل **الأنزيم V** المصنع (انظر أدناه). في حين أنّ **الأنزيم VI** حفّز التفاعل بصورة أسرع مع دييينوفيل مختلف. من بين الديينوفيلات الستة الموضحة أعلاه، أيّها يمكنه أن يتفاعل بسرعة أكبر في تفاعل ديلز-ألدر المحفّز **بالأنزيم VI**؟

Dienophile # ديئينوفيل

Enzyme V



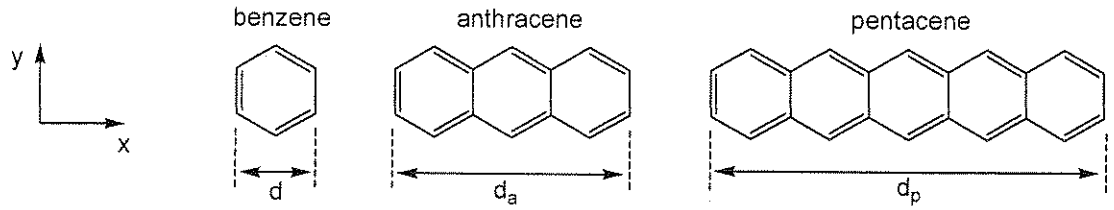
Enzyme VI



PROBLEM 8 **8.3% of the Total**
8.3% من إجمالي الدرجة **المسألة 8**

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%

الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات (PAHs) تعتبر من الملوثات الجوية، ومن المكونات العضوية للدايود المشع ضوئيا ومكونات الوسط المشع(interstellar). هذه المشكلة تتعلق بما يسمى بالهيدروكربونات العطرية الخطية متعددة الحلقات (linear PAHs) وهي تلك التي يكون عرضها حلقة بنزين واحدة وتختلف في طولها. ومن الأمثلة المحددة لها البنزين (benzene)، الأنثراسين (anthracen) والبنتاسين (pentacene) الموضحه تركيبهم ادناه. كما ان خواصهم الكيميائية والفيزيائية تعتمد على طول السلسلة ومدى عدم تمركز وانتشار سحابة إلكترونات π (delocalized) على الجزئ.



a. المسافة عبر حلقة البنزين تساوي d =240 pm . استخدم هذه المعلومات لتقدير المسافة على طول المحور الأفقي (x) لكل من الأنثراسين (d_a) والبنتاسين (d_p) .

For anthracene, d_a =
للانتراسين

For pentacene, d_p =
للبنتاسين

b. افترض للتسهيل أن إلكترونات π للبنزين يمكن أن تقتصر على تطبيق نموذج الشكل المربع بالنسبة لها ووفق هذا النموذج فإن إلكترونات π المتناوبة لمركبات PAHs يمكن اعتبارها كجسيمات حرة تتحرك في صندوق مستطيل ذو بعدين في المستوى x-y

تمثل الحالة الطاقية المكممة للإلكترونات في صندوق ذو بعدين على طول المحاور x وy بالعلاقة:

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

في هذه المعادلة n_x و n_y عبارة عن أعداد الكم لمستوى الطاقة وهي أعداد صحيحة بين 1 و∞، h ثابت بلانك، m_e كتلة الإلكترون وL_x وL_y هما أبعاد الصندوق.

لهذه المسألة، عامل إلكترونات π لجزيئات PAHs كجسيمات في صندوق ذو بعدين. وفي هذه الحالة، تكون أعداد الكم n_y وn **مستقلة**.

i . لهذه المسألة إفترض أن وحدات البنزين لها الابعاد x و y وكل منها طوله d. إشتق صيغة عامة للطاقات المكممة لهذه الجزيئات الخطية (linear PAHs) كدالة في أعداد الكم n_x و n_y، الطول d، عدد الحلقات المتصلة (fused rings) w والثابت الأساسي h و m_e

ii . مخطط الطاقة أدناه **للبنتاسين** يوضح كيفيا الطاقات وأعداد الكم n_x و n_y لجميع المستويات التي تشغلها إلكترونات π وأدنى مستوى طاقي فارغ، والإلكترونات ذات الغزل المتعاكس موضحة بأسهم تشير للأعلى أو للأسفل. المستويات مشار إليها بأعداد الكم $(n_x; n_y)$.

البنتاسين (Pentacene)

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

يظهرمخطط مستوى الطاقة للأنثراسين أدناه. لاحظ ان بعض المستويات قد تكون متساوية في الطاقة. ضع العدد الصحيح من الأسهم المشيرة للأعلى والأسفل لتمثيل إلكترونات π في جزئ الانثراسين ، الفراغات بين القوسين ضمن هذا المخطط عبارة عن أعداد الكم n_y , n_x والمطلوب منك تحديدها أيضا. إملأ هذه الفراغات بقيم n_y , n_x المقترنة لكل مستوى طاقة ممتلئ وأدنى مستوى (مستويات) طاقة فارغ.

Anthracene الأنثراسين:

__(__;__)

__(__;__) __(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

iii . استخدم هذا النموذج لرسم مخطط طاقة للبنزين وأملأ مستويات الطاقة بالإلكترونات ومن ضمنها مستوى الطاقة الأدنى الفارغ. وضع على مخططك الطاقي قيم n_y , n_x المقابلة لكل مستوى طاقة.
لا تفترض أن نموذج الجسيم في صندوق-مربع- المستخدم هنا سيعطي نفس الطاقة كالنماذج الأخرى.

iv . عادة ما تتناسب عكسيا فعالية مركبات (PAHs) مع تباعد مستويات الطاقة ΔE بين أعلى مستوى طاقة مملوء بإلكترونات π وأدنى مستوى طاقة فارغ.
احسب التباعد بين مستويات الطاقة ΔE بوحدة الجول (in Joules) بين أعلى مستوى طاقة مملوء وأدنى مستوى طاقة فارغ لكل من البنزين، الانثراسين و البنتاسين.
استخدم نتائجك من الأجزاء (ii و iii) للأنثراسين أو البنزين على التوالي، أو استخدم (2, 2) لأعلى مستوى طاقة ممتلئ و(3, 2) لأقل مستوى طاقة فارغ لهذين الجزيئين (يحتمل ألا تكون هذه القيم الفعلية)

ΔE for benzene:

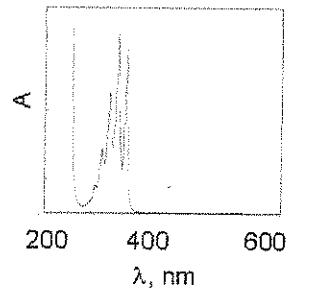
ΔE for anthracene:

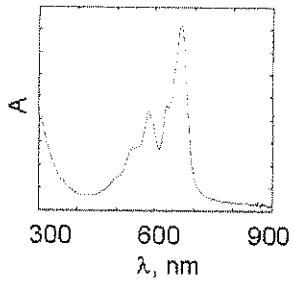
ΔE for pentacene:

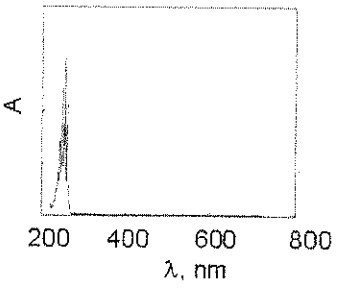
رتب تصاعديا فعالية جزيئات البنزين (**B**) benzene ، الأنثراسين (**A**) anthracen والبنتاسين (**P**) pentacene بوضع الحرف المقابل للجزئ من اليسار لليمين في المربع أدناه.

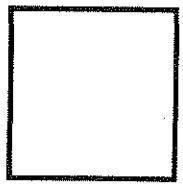
الأعلى فعالية Most reactive <----------الأقل فعالية Least reactive

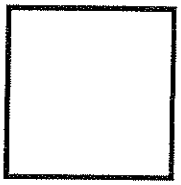
v . طيف الإمتصاص الإلكتروني (الإمتصاصية المولارية مقابل طول الموجة) لكل من البنزين (**B**)، الانثراسين (**A**) و البنتاسين (**P**) موضح أدناه. بناءً على الفهم الكيفي (qualitative) لنموذج جسيم في صندوق. اكتب الحرف المناسب المقابل لكل جزئ في المربع على يمين الطيف.

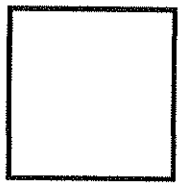






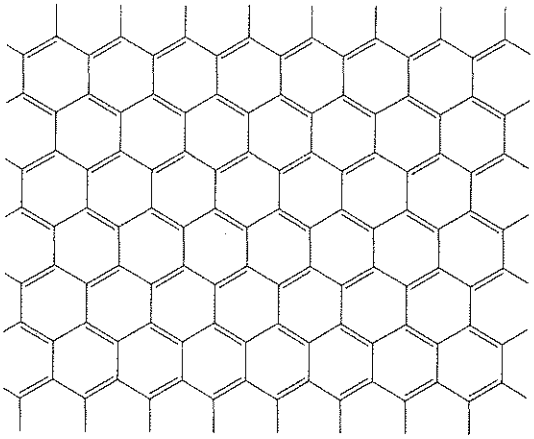






c . الجرافين (**Graphene**) عبارة عن صفيحة من ذرات الكربون تترتب على نمط خلية نحل ذات بعدين. يمكن اعتباره كحالة قصوى من الهيدروكربونات متعددة العطرية (**polyaromatic hydrocarbon**) ذات الطول اللانهائي في بعدين. تم منح جائزة نوبل في الفيزياء في عام 2010 لكل من Andrei Geim و Konstantin Novoselov على تجاربهم الرائدة على الجرافين.

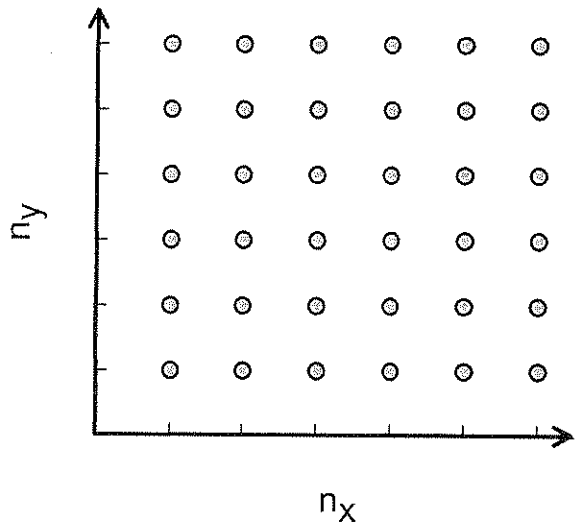
افترض شريحة من الجرافين ذات أبعاد مستوية L_x=25 nm × L_y=25 nm جزء من هذه الشريحة موضح أدناه.



i . مساحة وحدة سداسية واحدة من 6 ذرات كربون تساوي $52400\ pm^2$~ . احسب عدد إلكترونات π في شريحة من الجرافين أبعادها (25 nm × 25 nm) . لهذا السؤال يمكنك إهمال الإلكترونات االطرفية (أي تلك الخارجة عن الشكل السداسي المكتمل).

ii . يمكن أن نفكر في إلكترونات π في الجرافين كإلكترونات حرة في صندوق ذو بعدين.

في الأنظمة المحتوية على عدد كبير من الإلكترونات، لا يوجد مستوى أعلى وحيد ممتلىء بالإلكترونات. بدلا من ذلك توجد عدة مستويات ذات طاقة متساوية تقريبا أعلى من المستويات المتبقية الفارغة. هذه المستويات المملوءة الأعلى هي التي تحدد ما يسمى بمستوى فرمي (Fermi level) . المستوى Fermi في الجرافين يتكون من أعداد الكم n_x و n_y بترافقات متعددة. عين طاقة مستوى فرمي لشريحة الجرافين المربعة 25 nm × 25 nm بالنسبة لأدنى مستوى طاقة ممتلئ. طاقة المستوى الأدنى المملوء لا تساوي الصفر، وعموما هي مهملة ويمكن إعتبارها مساوية للصفر. لحل هذه المسألة سيكون من المناسب للتسهيل تمثيل حالات الكم (n_x,n_y) كنقاط على المخطط النقطي في بعدين 2-D grid (كما هو موضح أدناه) واعتبر كيف تكون مستويات الطاقة مملوءة بأزواج من الالكترونات. من أجل عدد الالكترونات استعمل نتيجتك من الجزء **(i)** أو استخدم القيمة 1000 (يحتمل ألا تكون هذه القيمة الفعلية).



iii . توصيل المواد مثيلة -الجرافين تتناسب عكسيا مع تباعد مستويات الطاقة بين أدنى مستوى طاقة فارغ وأعلى مستوى طاقة مملوء بإلكترونات π. استخدم تحليلك وفهمك لإلكترونات π في مركبات PAHs والجرافين لإستنتاج هل توصيل شريحة مربعة من الجرافين (25 nm × 25 nm) عند درجة حرارة معينة، أقل أو تساوي أو أكبر من توصيل شريحة مربعة (1 m × 1 m) من الجرافين (وهذا أكبر قيمة تم الحصول عليها). ضع دائرة حول الإجابة الصحيحة.

greater
أكبر

equal
يساوي

less
أصغر