



Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

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

Name:

Code: GRC

# Οδηγίες

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

# Φυσικές σταθερές, Τύποι και Εξισώσεις

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

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

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

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

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

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

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

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

Μηδέν της κλίμακας Celsius scale, 273.15 K

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

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

Εξίσωση κύκλου,  $x^2 + y^2 = r^2$

Επιφάνεια κύκλου,  $\pi r^2$

Περίμετρος κύκλου,  $2\pi r$

Όγκος σφαίρας,  $4\pi r^3/3$

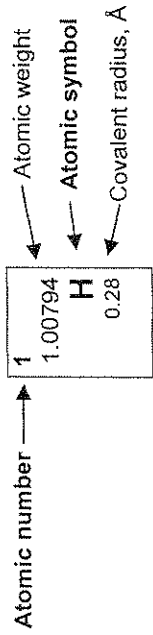
Επιφάνεια σφαίρας,  $4\pi r^2$

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

Name:

Code: GRC

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 1.00794 H 0.28	2 4 9.01218 Be	3 6.941 Li	4 7.946 Be	5 9.01218 Li	6 10.811 B 0.89	7 12.011 C 0.77	8 14.0067 N 0.70	9 15.9994 O 0.66	10 18.9984 F 0.64	11 20.1797 Ne	12 26.9815 Al	13 27.9769 Si	14 28.0855 P 1.10	15 30.9738 S 1.04	16 32.066 Cl 0.99	17 35.4527 Ar	18 39.948 Kr
19 39.0983 K	20 39.0983 K	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti	23 50.9415 V	24 51.9961 Cr	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr
37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr	41 92.9064 Nb	42 95.94 Mo	43 97.905 Tc	44 101.07 Ru	45 102.906 Rh	46 106.42 Pd	47 107.868 Ag	48 112.41 Cd	49 114.818 In	50 118.710 Sn	51 121.760 Sb	52 127.60 Te	53 126.904 I	54 131.29 Xe
55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf	73 180.948 Ta	74 183.84 W	75 186.207 Re	76 190.23 Os	77 192.217 Ir	78 195.08 Pt	79 196.967 Au	80 200.59 Hg	81 204.383 Tl	82 207.2 Pb	83 208.980 Bi	84 208.98 Po	85 209.99 At	86 222.02 Rn
87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra	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	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

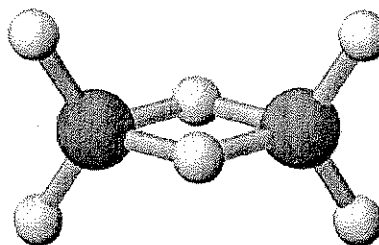
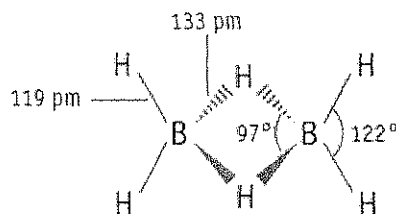
## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1

7.5% του συνόλου.

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

## α. Υδρίδια και άλλες ενώσεις του Βορίου.

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



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

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

**A** = \_\_\_\_\_

**B** = \_\_\_\_\_

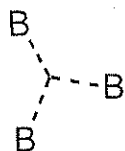
Name:

Code: GRC

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

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

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



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

x: είναι ο αριθμός των BH<sub>2</sub> ομάδων στο μόριο

Ο αριθμός *styx* για το διβοράνιο B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> είναι 2002. Να προτείνεις μία δομή για το τετραβοράνιο B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, που έχει αριθμό *styx* 4012.

Name:

Code: GRC

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

Δομή:

Name:

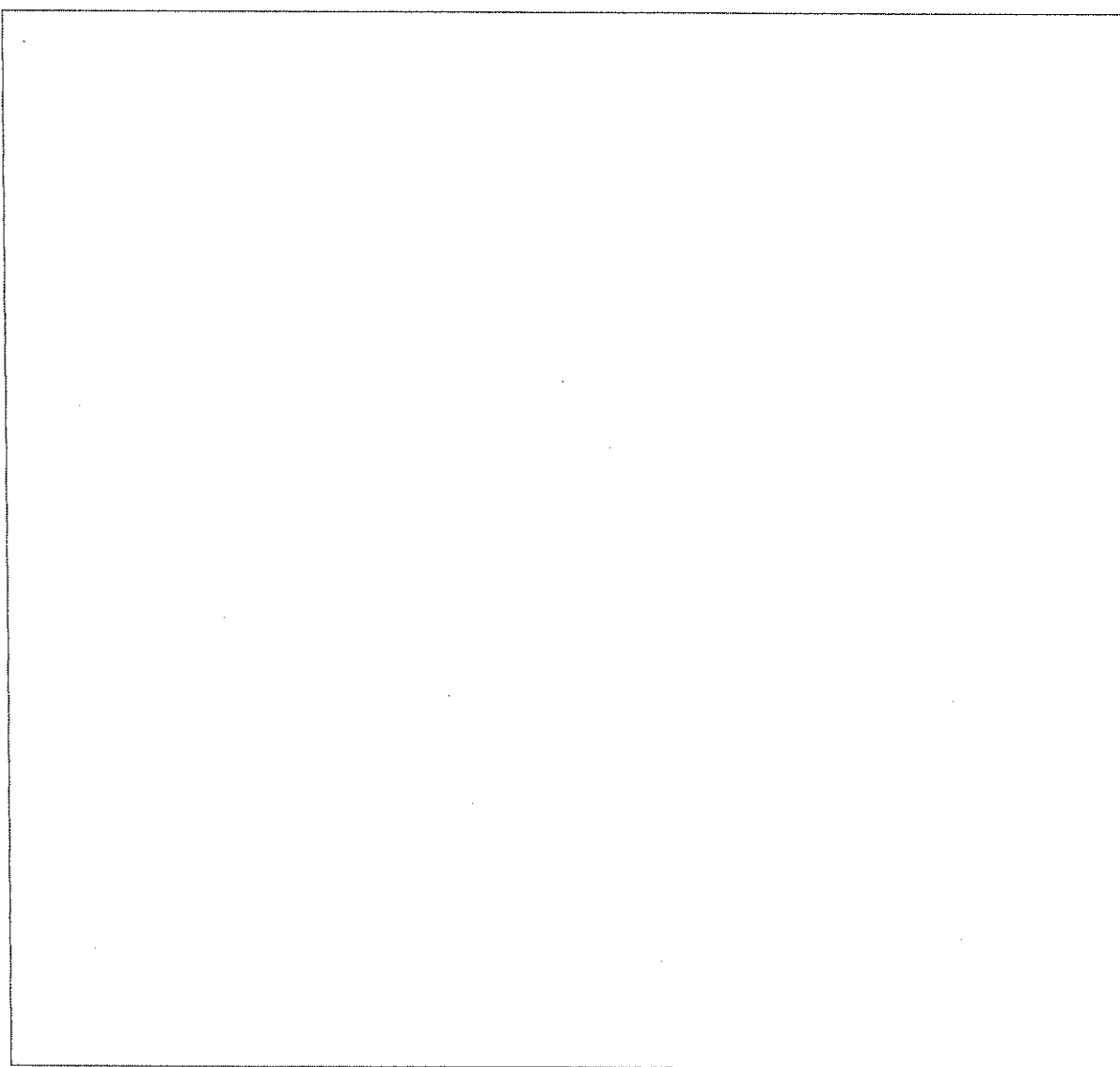
Code: GRC

**b. Θερμοχημεία των ενώσεων του Βορίου**

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

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

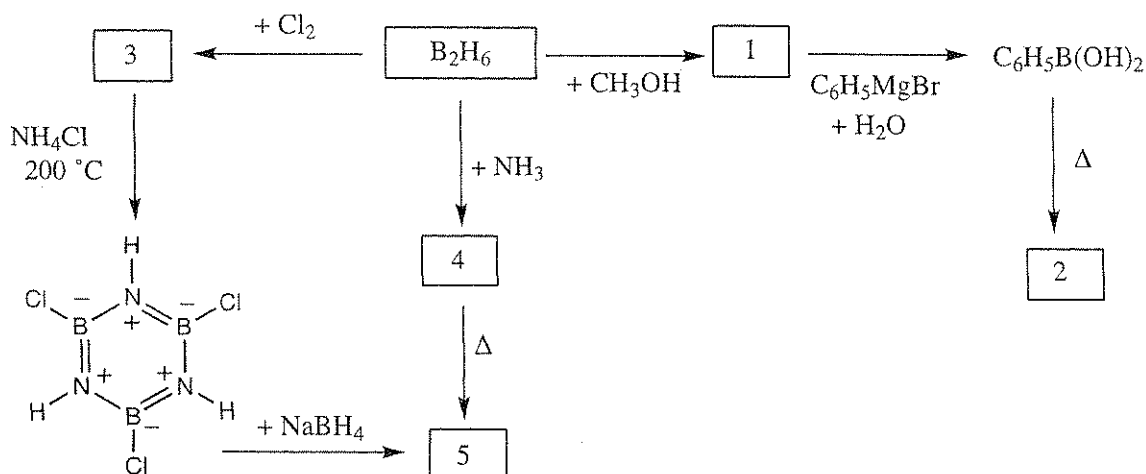
Ένωση	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489





### c. Χημεία του διβορανίου

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



Σημειώσεις:

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

Name:

Code: GRC

Αριθμός	Μοριακή Δομή της Ένωσης
1	
2	
3	
4	
5	

## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2

7.8% του συνόλου.

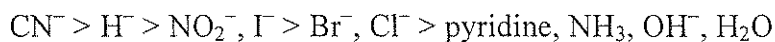
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

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

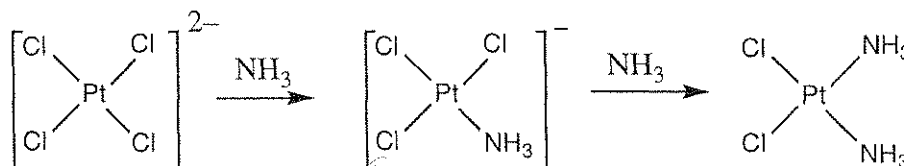
Ο λευκόχρυσος (Pt) και άλλα μέταλλα της Ομάδας 10 σχηματίζουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων των συμπλόκων αυτών έχει μελετηθεί διεξοδικά. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι κατά τις αντιδράσεις υποκατάστασης των συμπλόκων αυτών, διατηρείται η στερεοχημική δομή.



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



Η παρασκευή των *cis*- και *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> εξαρτάται από το *trans* φαινόμενο. Η παρασκευή του *cis*-ισομερούς, (ένος αντικαρκινικού φαρμάκου χημειοθεραπείας, με κοινή ονομασία cisplatin) περιλαμβάνει την αντίδραση του K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> με αμμωνία.



Name:

Code: GRC

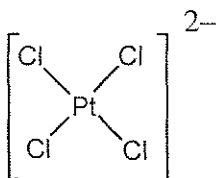
i. Σχεδιάσε όλα τα στερεοϊσομερή του τετραγωνικού επίπεδου συμπλόκου του Pt(II) που έχουν μοριακό τύπο  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (όπου py: πυριδίνη, pyridine,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).



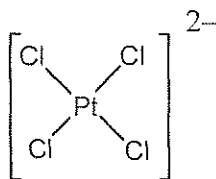
ii. Δώσε διαγραμματικά τη σειρά των αντιδράσεων που περιγράφουν, για κάθε ένα από τα στερεοϊσομερή του  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ , την παρασκευή του σε υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήρια  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , και  $\text{NO}_2^-$ . Να συμπεριλάβεις στο διάγραμμα το ή τα ενδιάμεσα σύμπλοκα (αν υπάρχουν).

Οι αντιδράσεις ελέγχονται κινητικά από το trans-φαινόμενο.

*cis*-isomer:



*trans*-isomer:



### b. Κινητική Μελέτη των Αντιδράσεων Υποκατάστασης των Επίπεδων Τετραγωνικών Συμπλόκων.

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



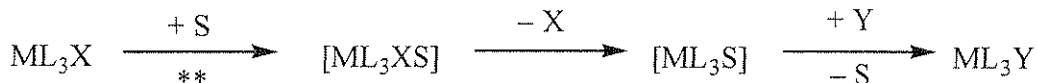
μπορεί να λάβει χώρα με τον έναν ή και με τους δύο παρακάτω τρόπους :

- *Άμεση υποκατάσταση:* Ο εισερχόμενος ligand συνδέεται στο κεντρικό άτομο, σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο με αριθμό συναρμογής 5, από το οποίο αποσπάται γρήγορα ο ligand X, δίνοντας το προϊόν  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



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

- *Υποβοηθούμενη από το διαλύτη υποκατάσταση:* Ένα μόριο διαλύτη S συνδέεται στο κεντρικό άτομο και προκύπτει  $\text{ML}_3\text{XS}$ . Κατόπιν το X αποσπάται και προκύπτει το  $\text{ML}_3\text{S}$ . Η αντικατάσταση του S από το Y λαμβάνει χώρα γρήγορα και παράγεται το τελικό προϊόν  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



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

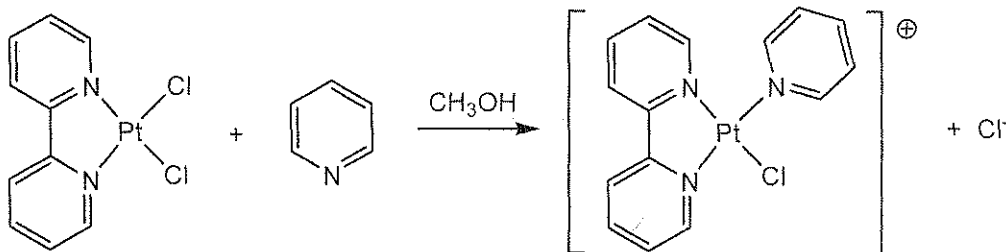
Ο νόμος της ταχύτητας για τέτοιες αντιδράσεις υποκατάστασης είναι

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

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

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

Ένα παράδειγμα είναι η υποκατάσταση του ligand  $\text{Cl}^-$  σε ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο του Pt(II) του τύπου  $\text{ML}_2\text{X}_2$ , από πυριδίνη ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). Οι αντιδράσεις που δόθηκαν παραπάνω για τα  $\text{ML}_3\text{X}$  ισχύουν και για τα σύμπλοκα του τύπου  $\text{ML}_2\text{X}_2$ .



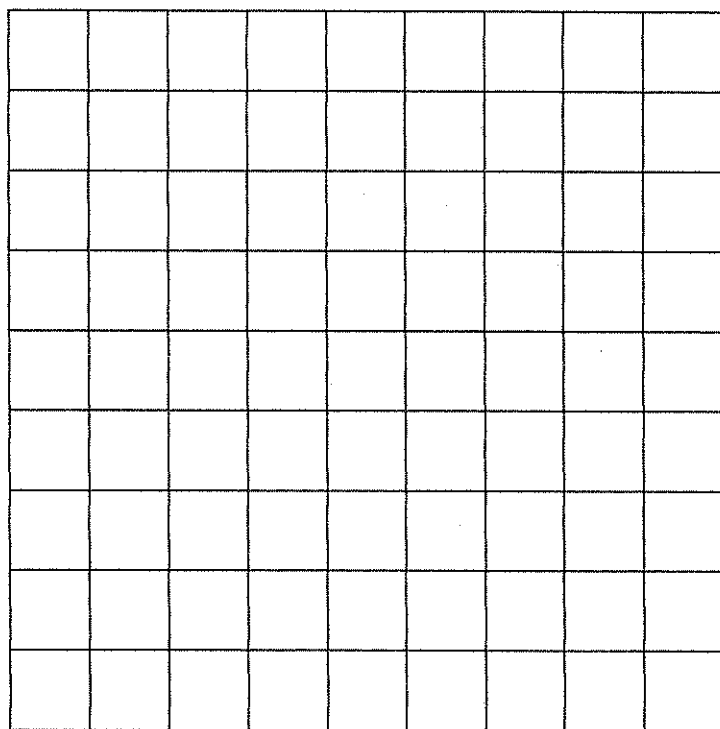
Δεδομένα για την αντίδραση σε μεθανόλη στους 25 °C, στην οποία ισχύει ότι  $[\text{pyridine}] \gg [\text{συγκέντρωση συμπλόκου Pt}]$ , δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Name:

Code: GRC

Συγκέντρωση πυριδίνης, [pyridine] (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ (s <sup>-1</sup> )
0.122	$7.20 \times 10^{-4}$
0.061	$3.45 \times 10^{-4}$
0.030	$1.75 \times 10^{-4}$

i. Υπολόγισε τις τιμές των  $k_S$  και  $k_Y$ . Δώσε τις κατάλληλες μονάδες μέτρησης για κάθε σταθερά ταχύτητας. Το πλέγμα γραμμών δίνεται, αν επιθυμείς να το χρησιμοποιήσεις ως σύστημα αξόνων.

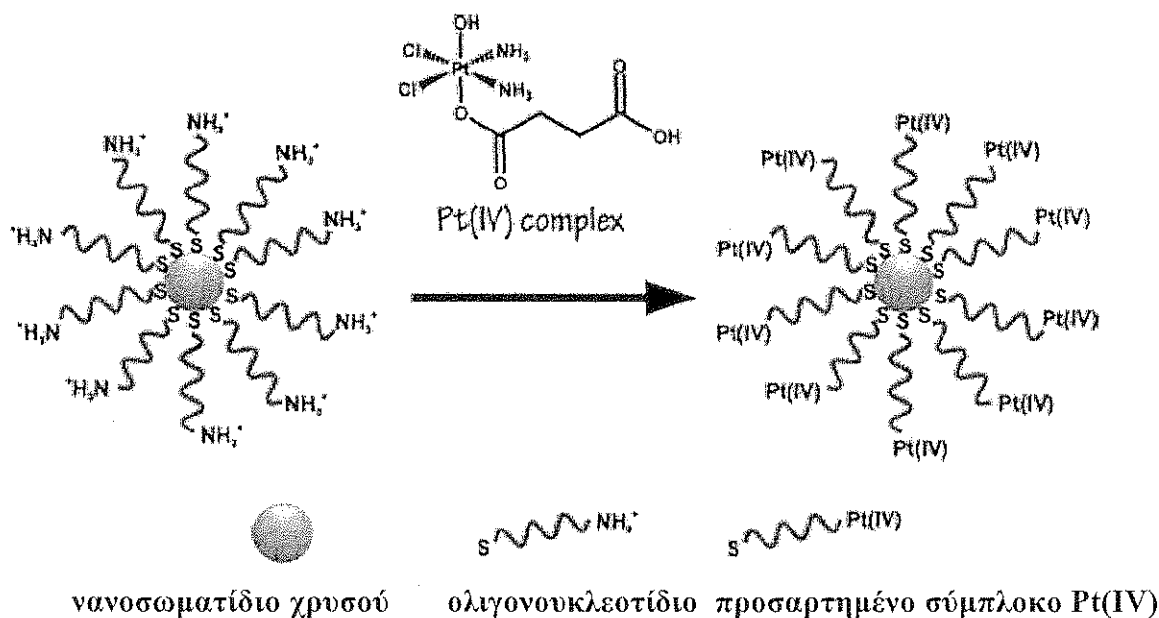


- ii. Όταν  $[\text{pyridine}] = 0.10 \text{ mol/L}$ , ποιο από τα παρακάτω είναι αληθές;  
(Βάλε  $\checkmark$  (Tick) στο κουτάκι δίπλα στη σωστή απάντηση.)

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

### c. Ένας χημειοθεραπευτικός παράγοντας

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



Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια χρυσού με διάμετρο 13 nm.

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

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

Name:

Code: GRC

**Μάζα λευκοχρύσου**

**Μάζα χρυσού**



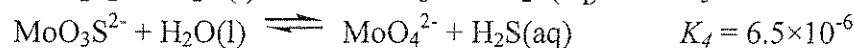
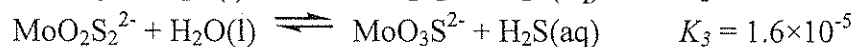
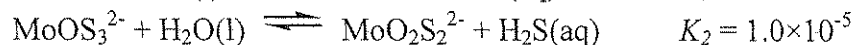
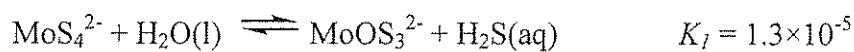
## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3

7.5 % του συνόλου

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

Τα θειομολυβδαινικά ιόντα παράγονται από μολυβδαινικά ιόντα  $\text{MoO}_4^{2-}$ , με αντικατάσταση των ατόμων οξυγόνου με άτομα θείου. Στη φύση, τα θειομολυβδαινικά ιόντα βρίσκονται σε μέρη όπως στα βαθιά νερά της Μαύρης θάλασσας, όπου η βιολογική μείωση των θεικών, παράγει  $\text{H}_2\text{S}$ . Η μετατροπή του μολυβδαινικού σε θειομολυβδαινικό οδηγεί σε δραστική μείωση του διαλυμένου Mo, από το θαλασσινό νερό σε ιζήματα τα οποία καταβυθίζονται, εξαντλώντας τον ωκεανό από Mo, ενός απαραίτητου για τη ζωή ιχθυοστοιχείου.

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



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

Name:

Code: GRC

Διαλύματα που περιέχουν  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  και  $\text{MoS}_4^{2-}$  εμφανίζουν κορυφές απορρόφησης σε μήκη κύματος του ορατού, στα 395 και 468 nm. Τα άλλα ιόντα, όπως και το  $\text{H}_2\text{S}$ , απορροφούν αμελητέα σε μήκη κύματος του ορατού. Οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης ( $\epsilon$ ) σε αυτά τα δύο μήκη κύματος δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

	$\epsilon$ στα 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ στα 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

β. Ένα διάλυμα που δεν είναι σε ισορροπία, περιέχει ένα μίγμα από  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  και  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  και καμία άλλη ουσία που να περιέχει Mo. Η συνολική συγκέντρωση όλων των ουσιών που περιέχουν Mo είναι  $6.0 \times 10^{-6}$  M. Σε μια κυψελίδα απορρόφησης των 10.0 cm, η απορρόφηση του διαλύματος στα 468 nm είναι 0.365 και στα 395 nm είναι 0.213. Υπολόγισε τις συγκεντρώσεις και των τριών ανιόντων που περιέχουν Mo σε αυτό το μίγμα.

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

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

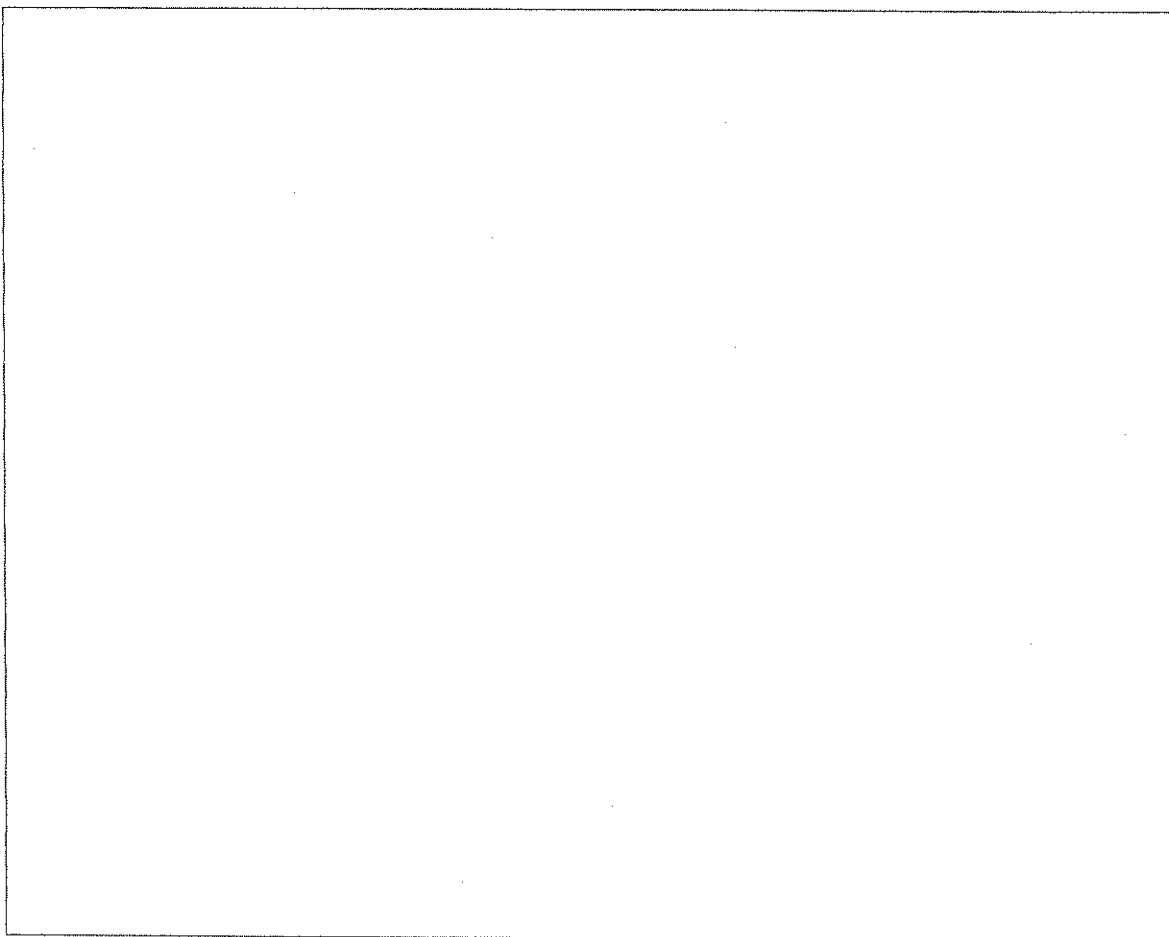
$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Name:

Code: GRC

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

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



Name:

Code: GRC

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

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

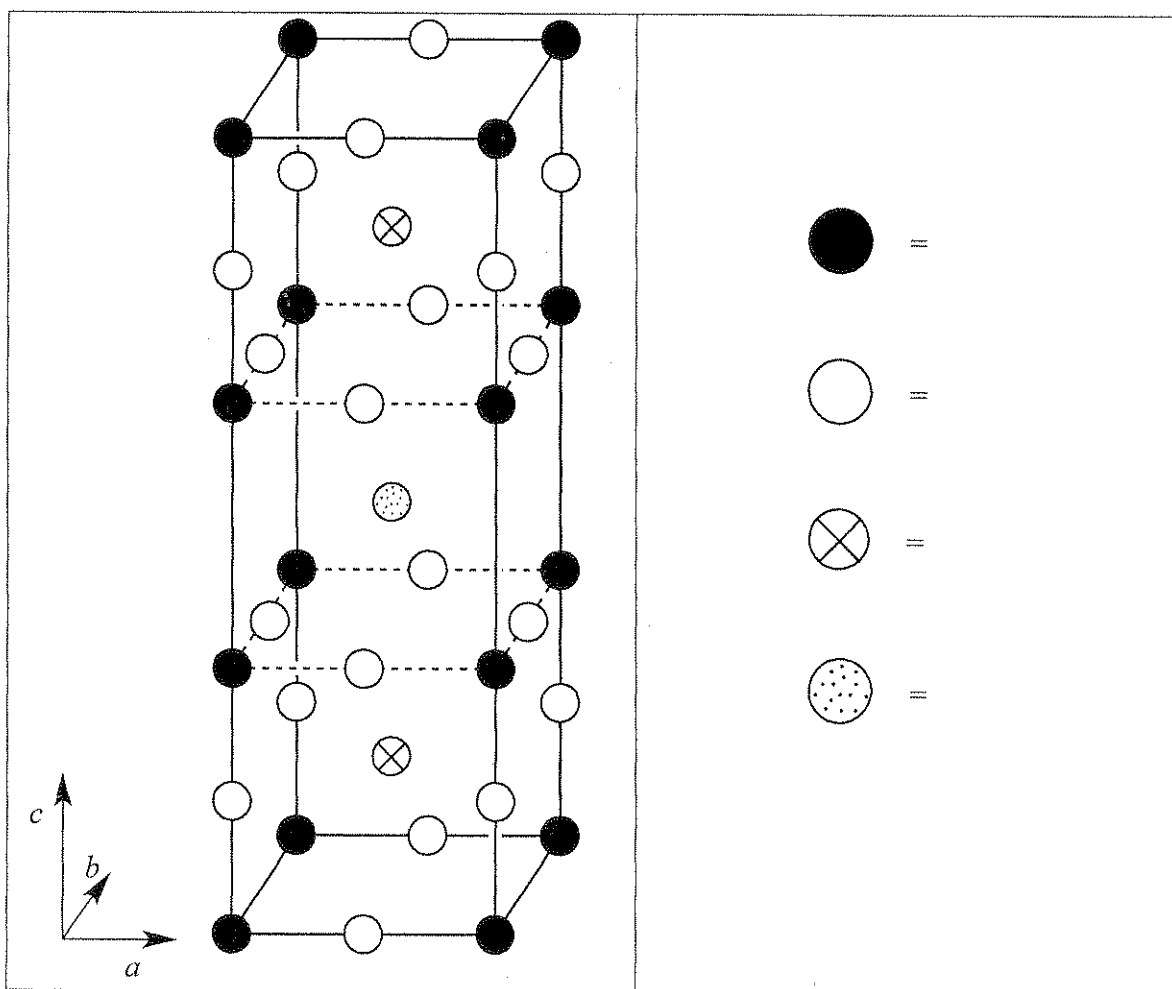
## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 4

7.8% του συνόλου

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

Στη δεκαετία του 1980, ανακαλύφθηκε μια κατηγορία κεραμικών υλικών, που παρουσίαζε υπεραγωγιμότητα στην ασυνήθιστα υψηλή θερμοκρασία των 90K. Ένα τέτοιο υλικό περιέχει Ύτριο, Βάριο, Χαλκό και Οξυγόνο και αποκαλείται "YBCO". Έχει ονομαστική σύνθεση  $YBa_2Cu_3O_7$ , αλλά η πραγματική του σύνθεση μεταβάλλεται σύμφωνα με το χημικό τύπο  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ).

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



Name:

Code: GRC

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

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

$a =$

$c =$

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

Πυκνότητα =

Name:

Code: GRC

**d.** Όταν το YBCO διαλύεται σε 1.0M υδατικό διάλυμα HCl, παρατηρούνται φυσαλίδες αερίου (που προσδιορίστηκε με αέρια χρωματογραφία ότι είναι O<sub>2</sub>). Μετά από βρασμό για 10 λεπτά για να απομακρυνθούν τα διαλυμένα αέρια, το διάλυμα αντιδρά με περίσσεια διαλύματος KI, και λαμβάνει ένα χρώμα κίτρινο-καφέ. Αυτό το διάλυμα μπορεί να ογκομετρηθεί με διάλυμα θειοθεικών με δείκτη αμόλου. Αν το YBCO προστεθεί απευθείας σε ένα διάλυμα KI 1.0M και HCl 1.0M, σε αδρανές περιβάλλον Ar, το διάλυμα μετατρέπεται σε κίτρινο-καφέ αλλά δεν εκλύεται αέριο.

**i.** Να γράψεις την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν στερεό YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> διαλύεται σε υδατικό HCl με έκλυση O<sub>2</sub>.

**ii.** Να γράψεις την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν το διάλυμα του ερωτήματος (i) αντιδρά με περίσσεια KI, σε όξινο διάλυμα μετά την απομάκρυνση του εκλυόμενου O<sub>2</sub>.

Name:

Code: GRC

iii. Γράψε την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν το διάλυμα του ερωτήματος (ii) ογκομετρείται με θειοθειικά ( $S_2O_3^{2-}$ ).

iv. Γράψε την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν στερεό  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  διαλύεται σε υδατικό HCl που περιέχει περίσσεια KI σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar.



Name:

Code: GRC

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

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

ii. Υπολόγισε την τιμή του  $\delta$  για αυτά τα δύο δείγματα του YBCO.

$\delta =$

## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 5

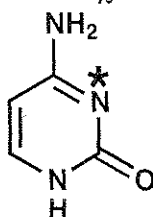
7.0 % του συνόλου

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

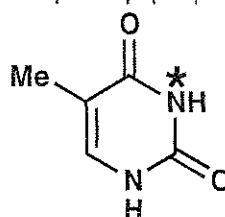
Το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) είναι ένα από τα θεμελιώδη μόρια της ζωής. Αυτή η ερώτηση εξετάζει τρόπους με τους οποίους η μοριακή δομή του DNA μπορεί να τροποποιηθεί, τόσο στη φύση όσο και με τρόπους που μπορεί να επινοήσει ο άνθρωπος.

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

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



C



T

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

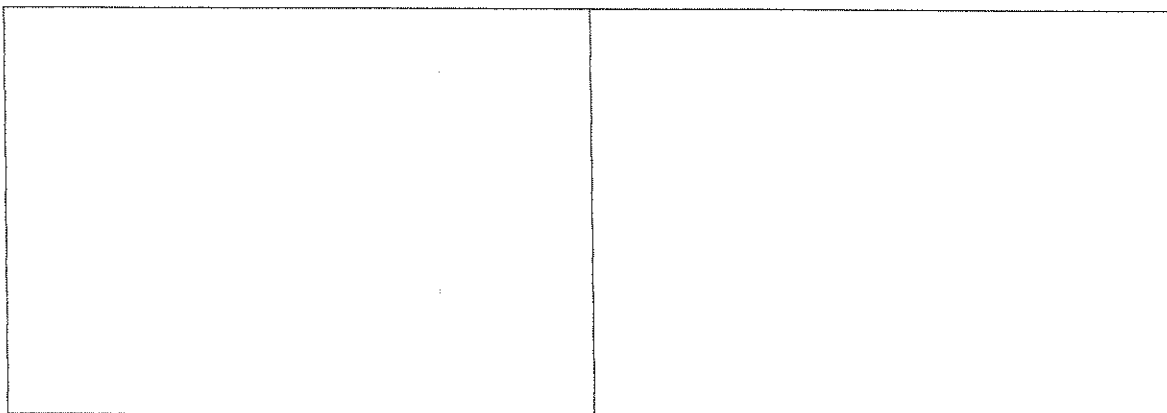
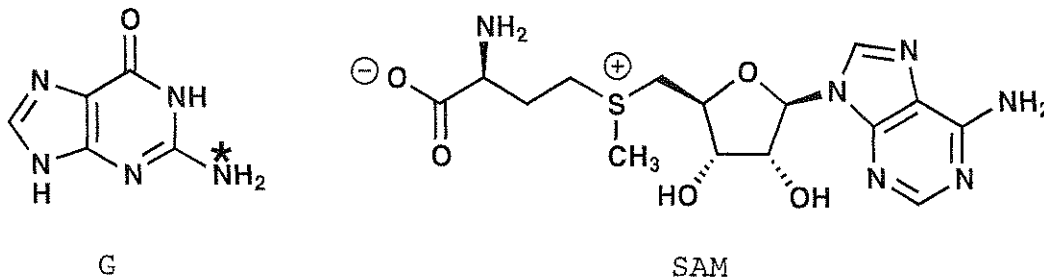
ii. Για το μόριο που επέλεξες σχεδίασε τις δύο δομές συντονισμού (resonance structure) για να δικαιολογήσεις την απάντησή σου. Γράψε το φορτίο σε όλα τα άτομα των δομών που σχεδίασες.

(ii)

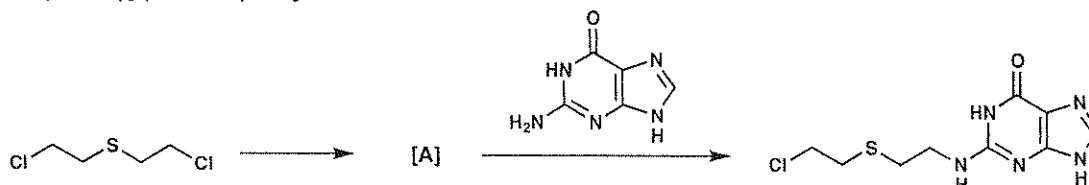
Name:

Code: GRC

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

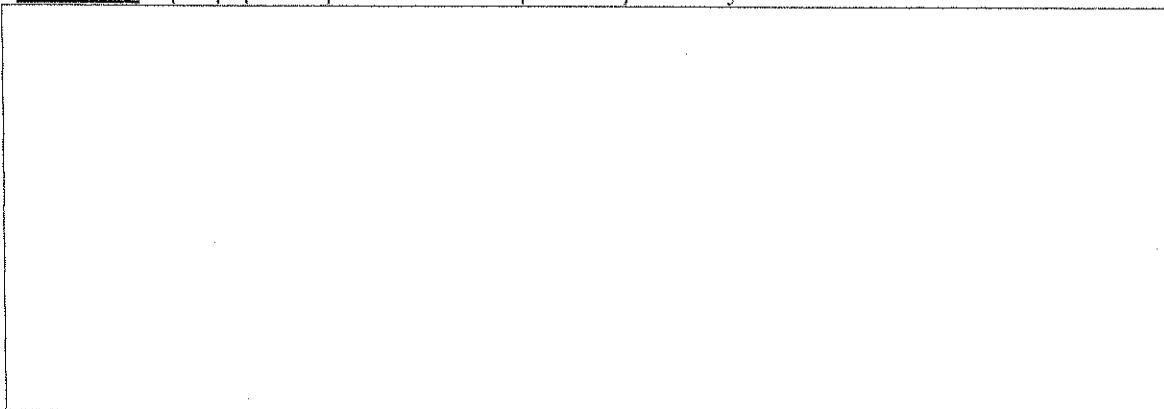


c. Μία από τις πρώτες ουσίες αλκυλίωσης του DNA που παρασκεύασε ο άνθρωπος ήταν το αέριο της μουστάρδας.



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

Σχεδιάσε τη δομή του δραστικού ενδιάμεσου προϊόντος Α.

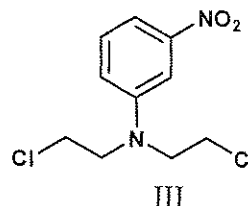
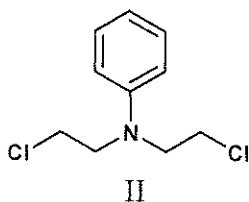
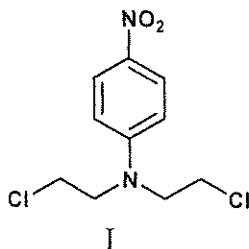


Name:

Code: GRC

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

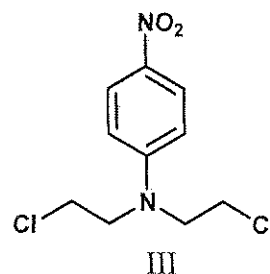
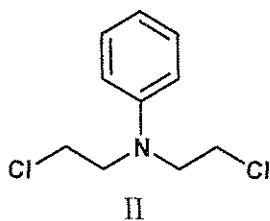
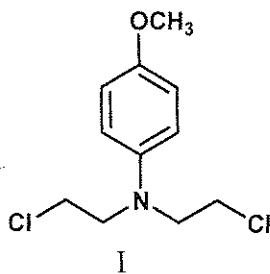
i.



**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

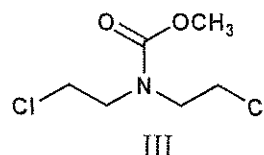
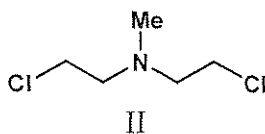
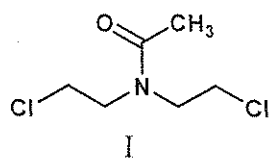
ii.



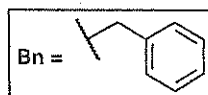
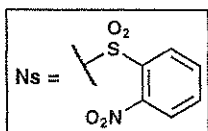
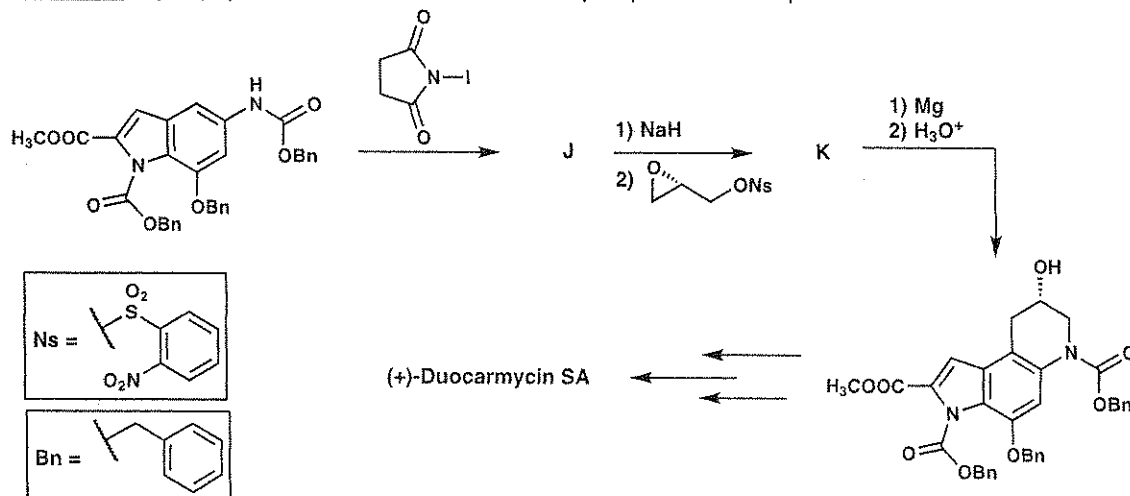
**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

iii.

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

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

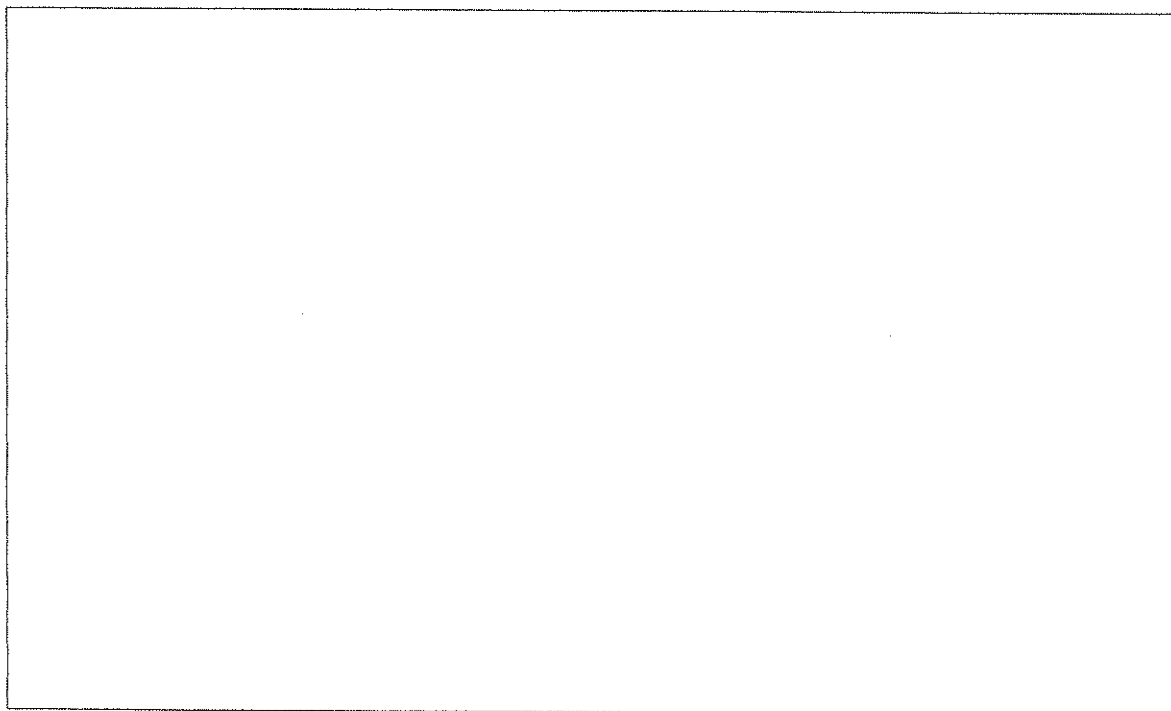
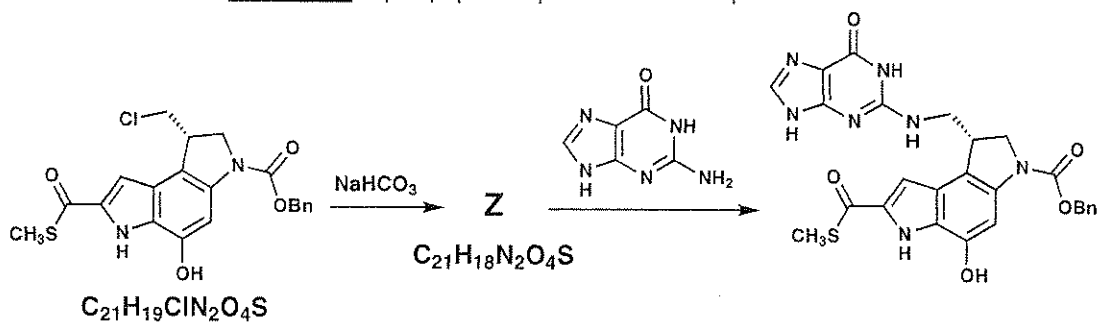


<b>J</b>	<b>K</b>
----------	----------

Name:

Code: GRC

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



Name:

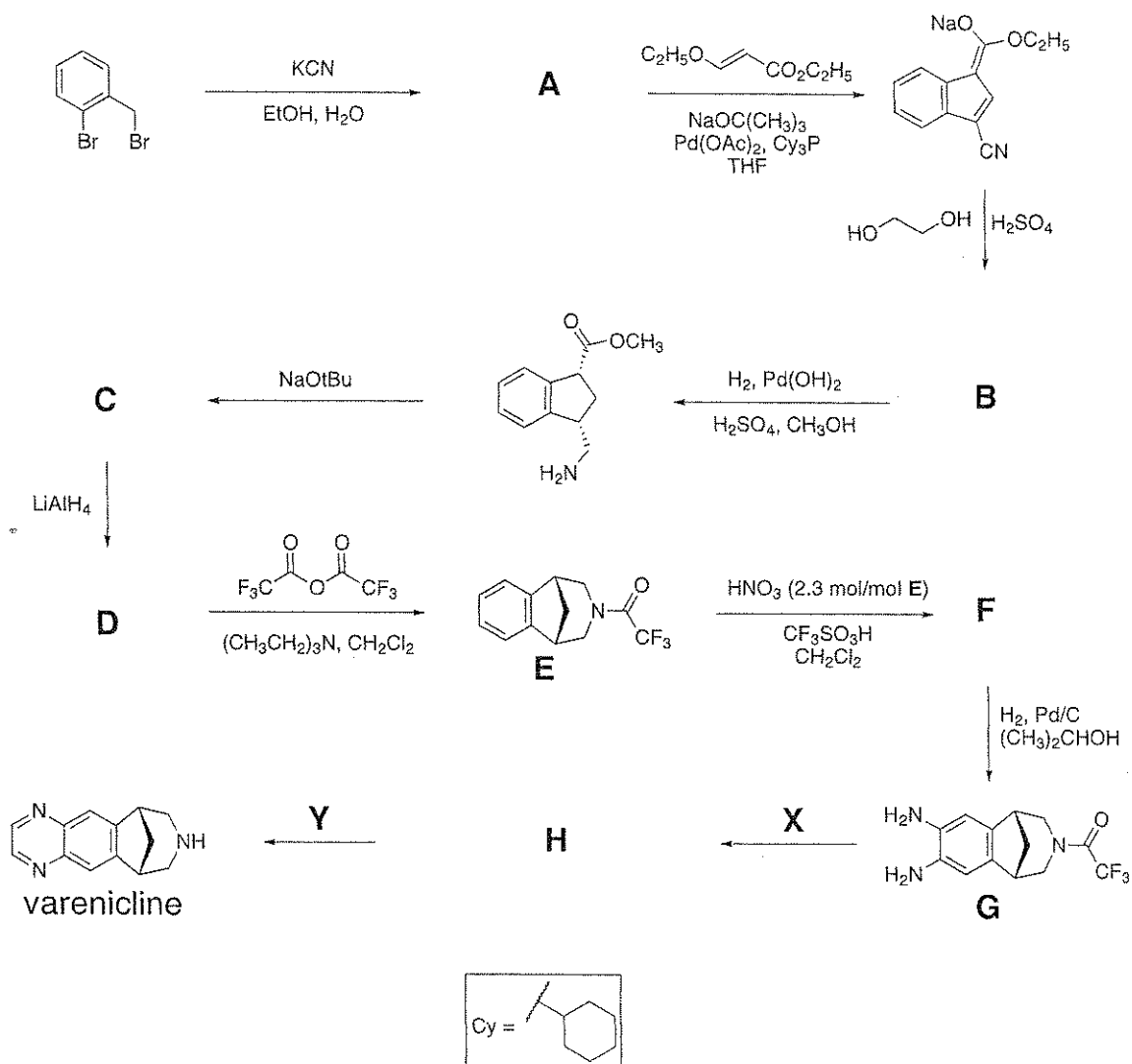
Code: GRC:

## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 6

6.6 % του συνόλου

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

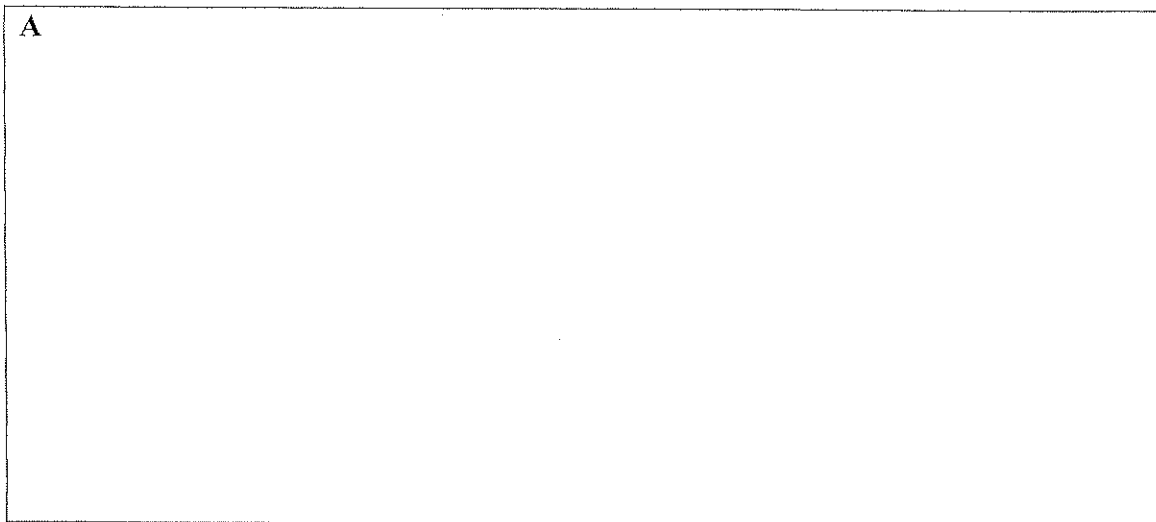
Το Varenicline είναι μια ένωση που χρησιμοποιείται ως φάρμακο για την αντιμετώπιση του εθισμού στο κάπνισμα. Πιο κάτω φαίνεται η πορεία με την οποία μπορεί να γίνει η σύνθεση της Varenicline. Όλες οι ενώσεις που συμβολίζονται με τα γράμματα (A-H) είναι μη φορτισμένες, και μπορούν να απομονωθούν.



Name:

Code: GRC

a. Πρότεινε μία δομή για την ένωση A.

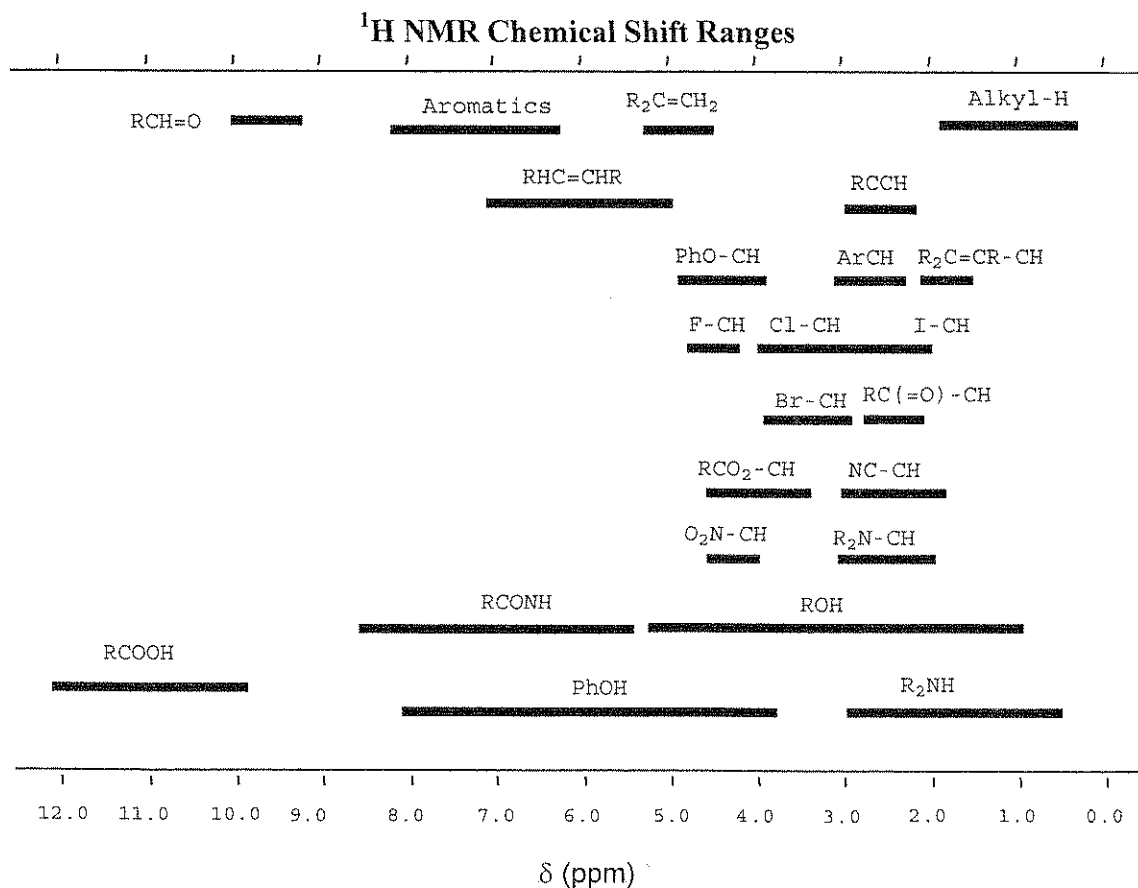
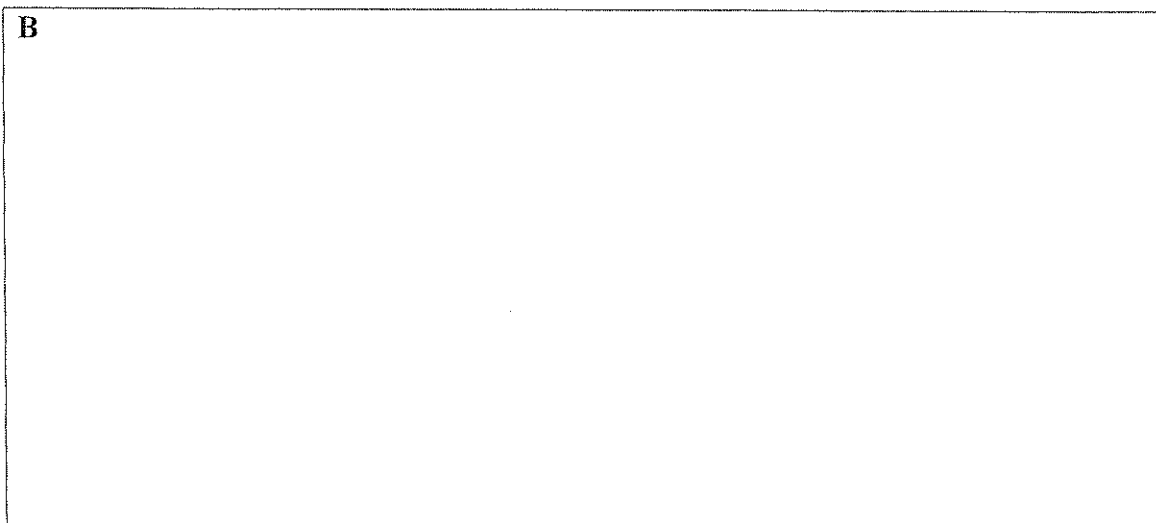




Name:

Code: GRC

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



Name:

Code: GRC

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

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

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

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 7

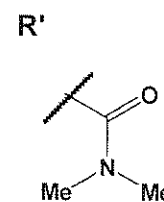
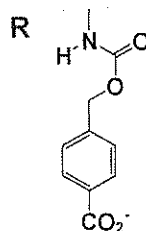
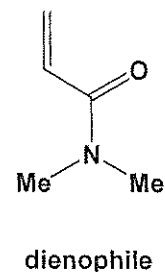
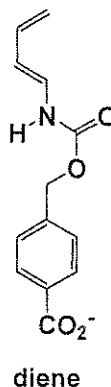
7.5 % του συνόλου

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

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

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

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



--	--

Name:

Code: GRC

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

--	--

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

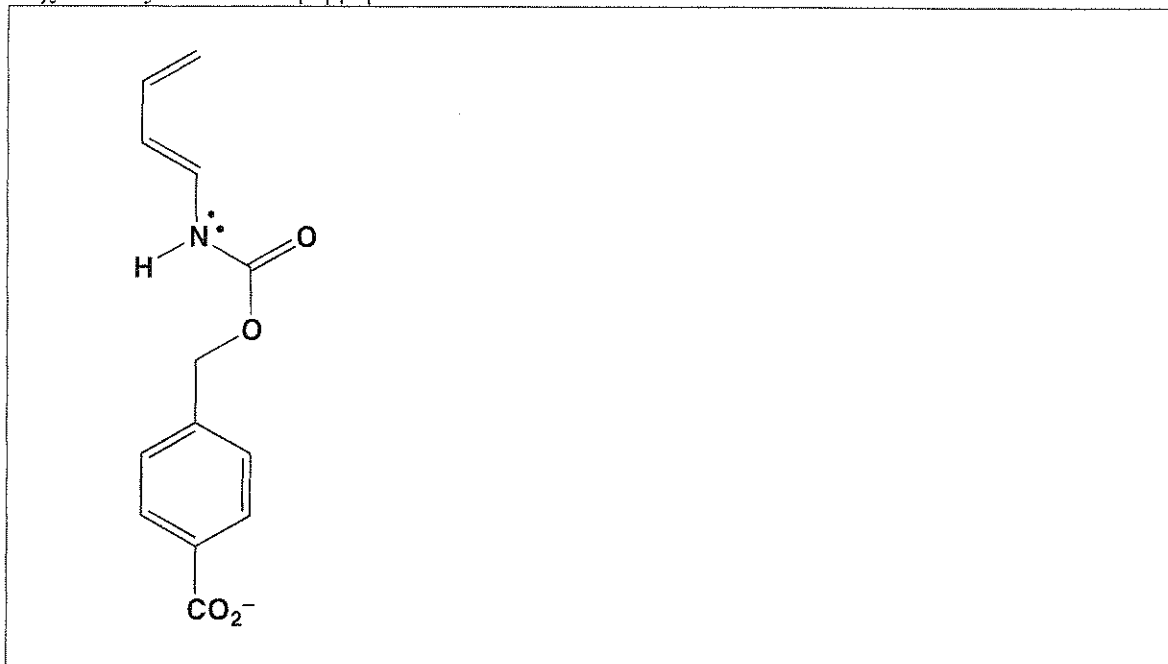
--	--

Name:

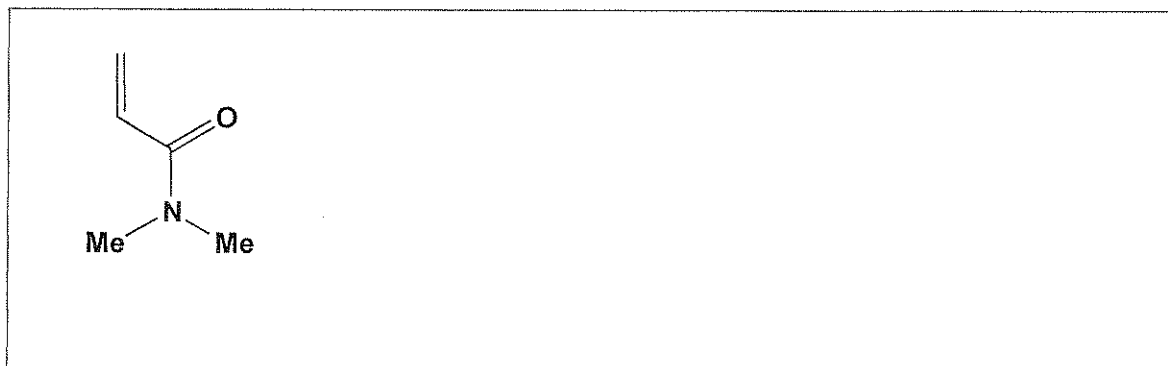
Code: GRC

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

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



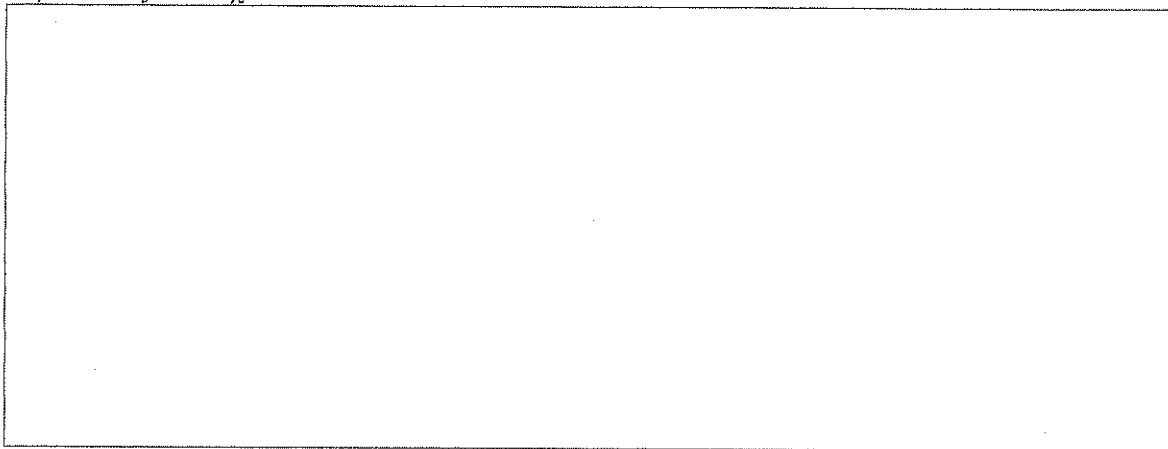
**ii.** Κύκλωσε το άτομο του άνθρακα στο διενόφιλο που έχει μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και γι αυτό μπορεί να δράσει ως δέκτης ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση. Για να υποστηρίξεις την απάντησή σου, σχεδίασε μια δομή συντονισμού του διενόφιλου στο τετράγωνο που δίνεται. Δείξε το φορτίο σε όλα τα άτομα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



Name:

Code: GRC

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

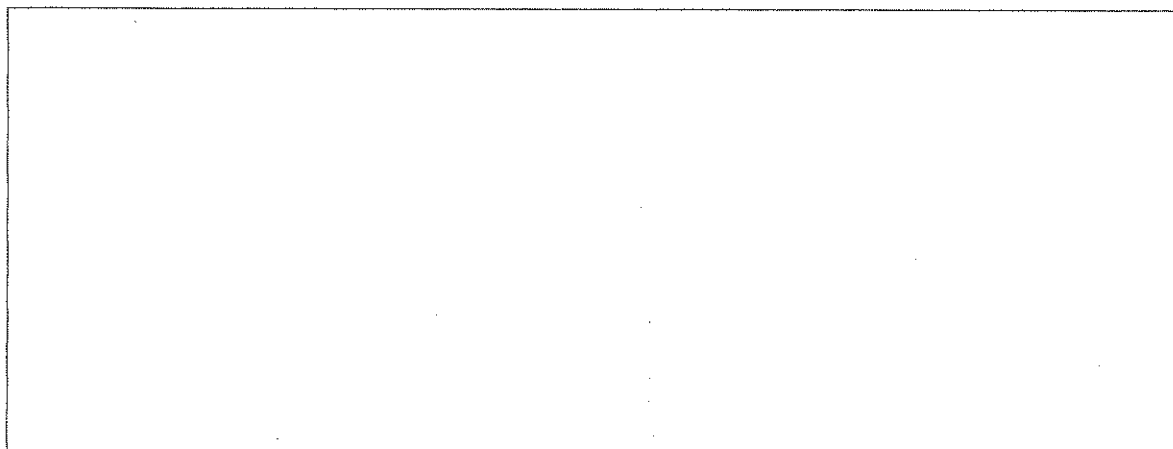
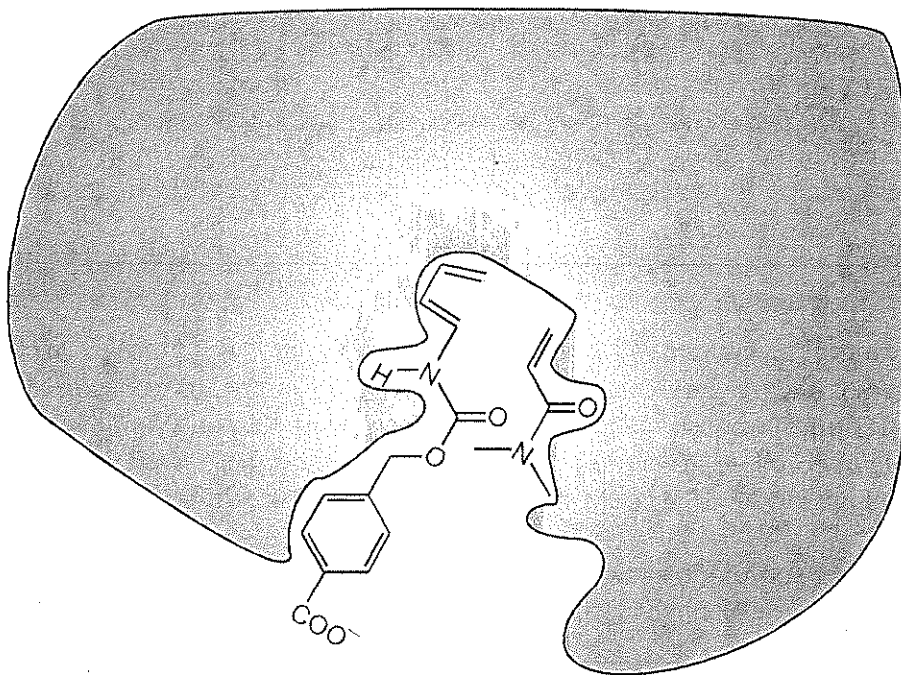


Name:

Code: GRC

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

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



Name:

Code: GRC

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

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

**Ορθή**

**Λανθασμένη**

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

**Ορθή**

**Λανθασμένη**

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

**Ορθή**

**Λανθασμένη**



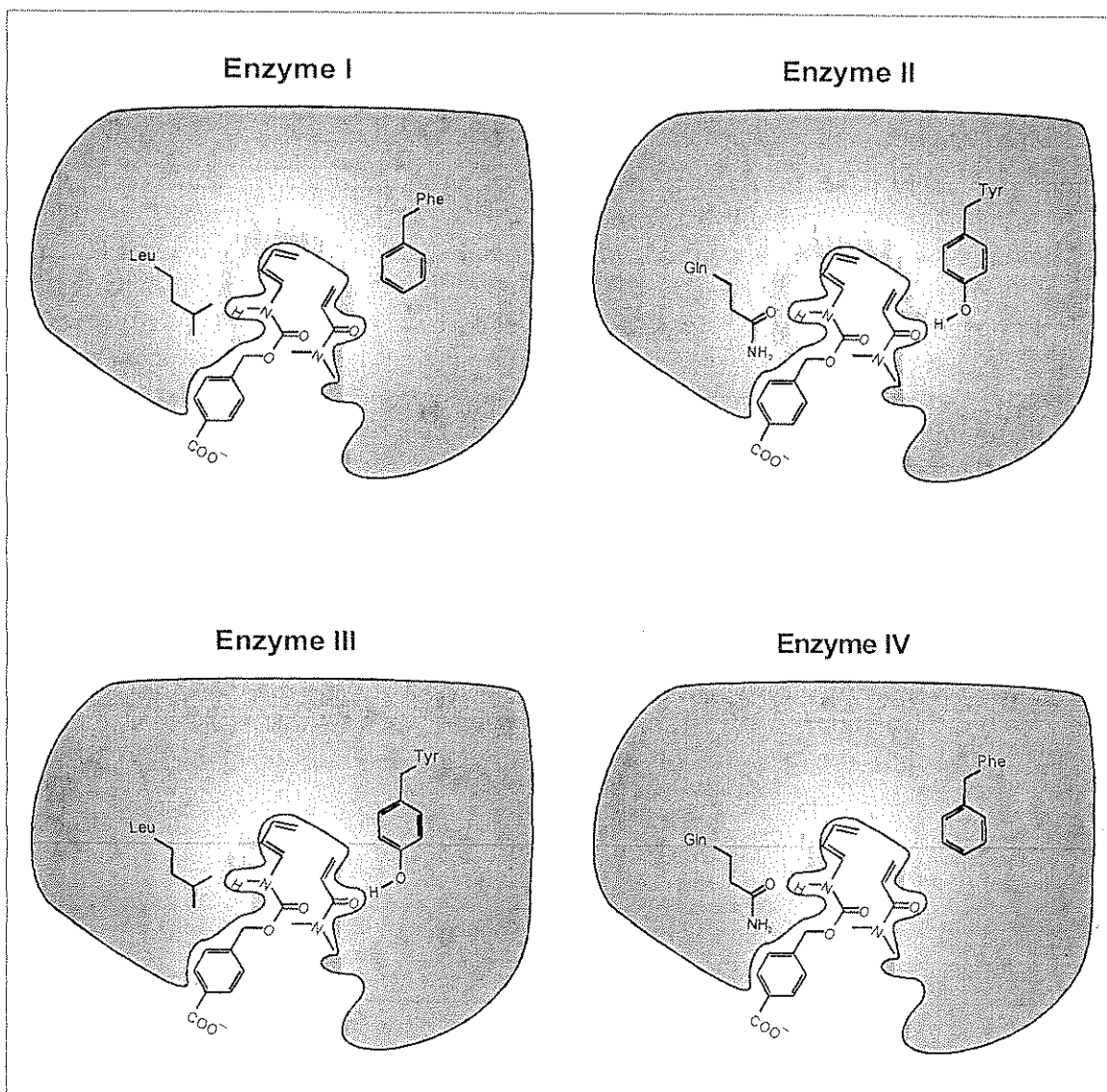
Name:

Code: GRC

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

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

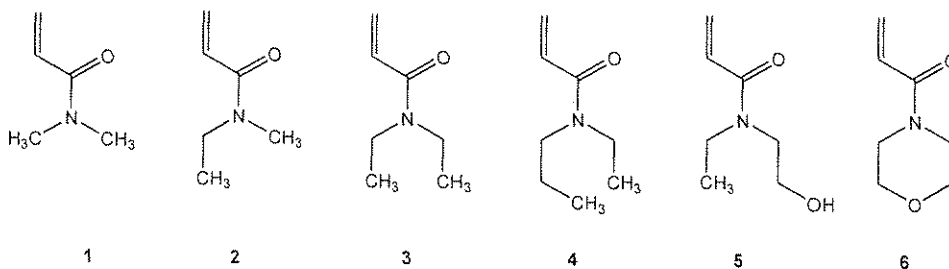
Ένζυμο #



Name:

Code: GRC

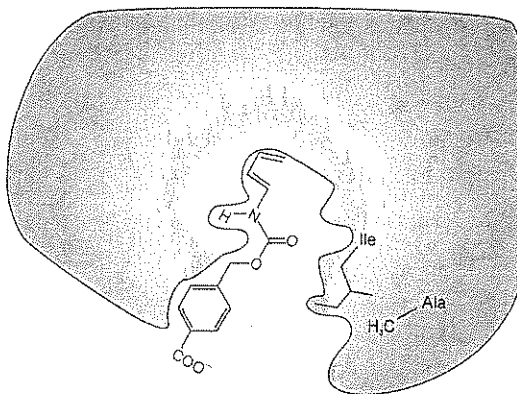
f. Για τον έλεγχο της καταλυτικής ικανότητας των ενζύμων V και VI (βλέπε πιο κάτω), σε κάθε ξεχωριστό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν τα διενόφιλα αντιδραστήρια 1-6 που φαίνονται πιο κάτω.



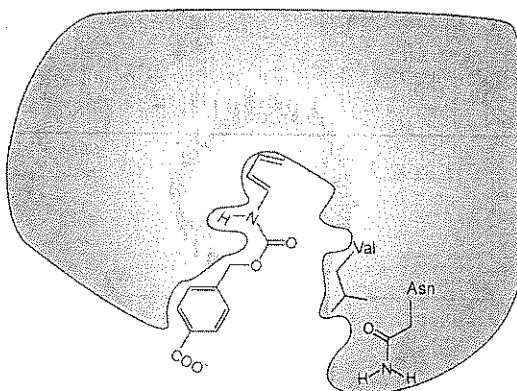
Το διενόφιλο 1 αντέδρασε πιο γρήγορα όταν η αντίδραση καταλύθηκε με το τεχνητό ένζυμο V (βλέπε πιο κάτω) ενώ το τεχνητό ένζυμο VI αύξησε τη ταχύτητα της αντίδρασης όταν χρησιμοποιήθηκε με διαφορετικό διενόφιλο. Από τα έξι διενόφιλα που δίνονται πιο πάνω πιο αναμένεις να αντιδρά πιο γρήγορα παρουσία του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

Διενόφιλο #

Enzyme V



Enzyme VI

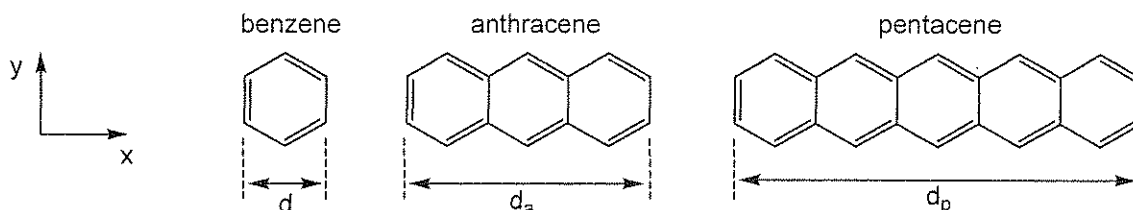


## ΠΡΟΒΛΗΜΑ 8

8.3% του συνόλου

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

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



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

Για την anthracene,  $d_a =$

Για την pentacene,  $d_p =$

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

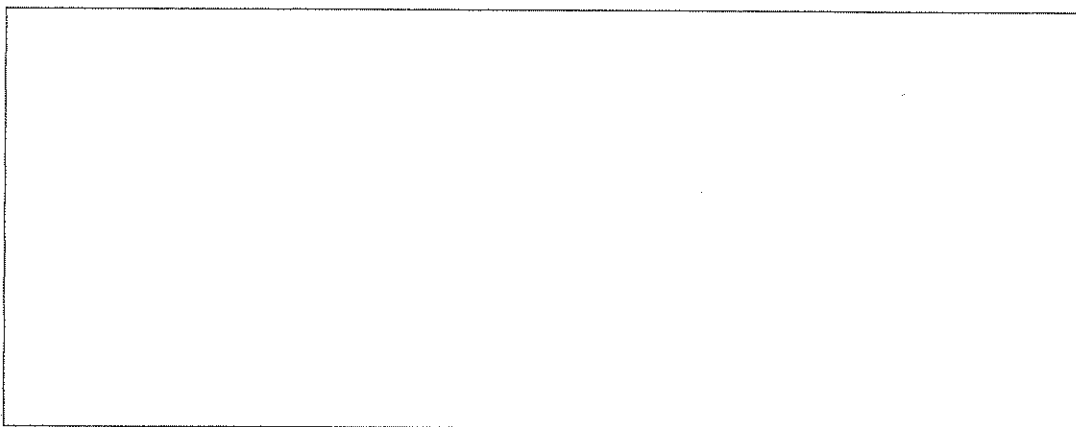
Για ηλεκτρόνια μέσα σε ένα κουτί δύο διαστάσεων επί των αξόνων  $x$  και  $y$ , οι κβαντισμένες ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων δίνονται από τη σχέση:

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

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

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

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



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

Pentacene:

— (3; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (9; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (8; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (7; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (6; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (5; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (4; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (3; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 1)

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

Anthracene:

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )    \_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

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

Name:

Code: GRC

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

$\Delta E$  για το βενζόλιο:

$\Delta E$  για το anthracene:

$\Delta E$  για το pentacene:

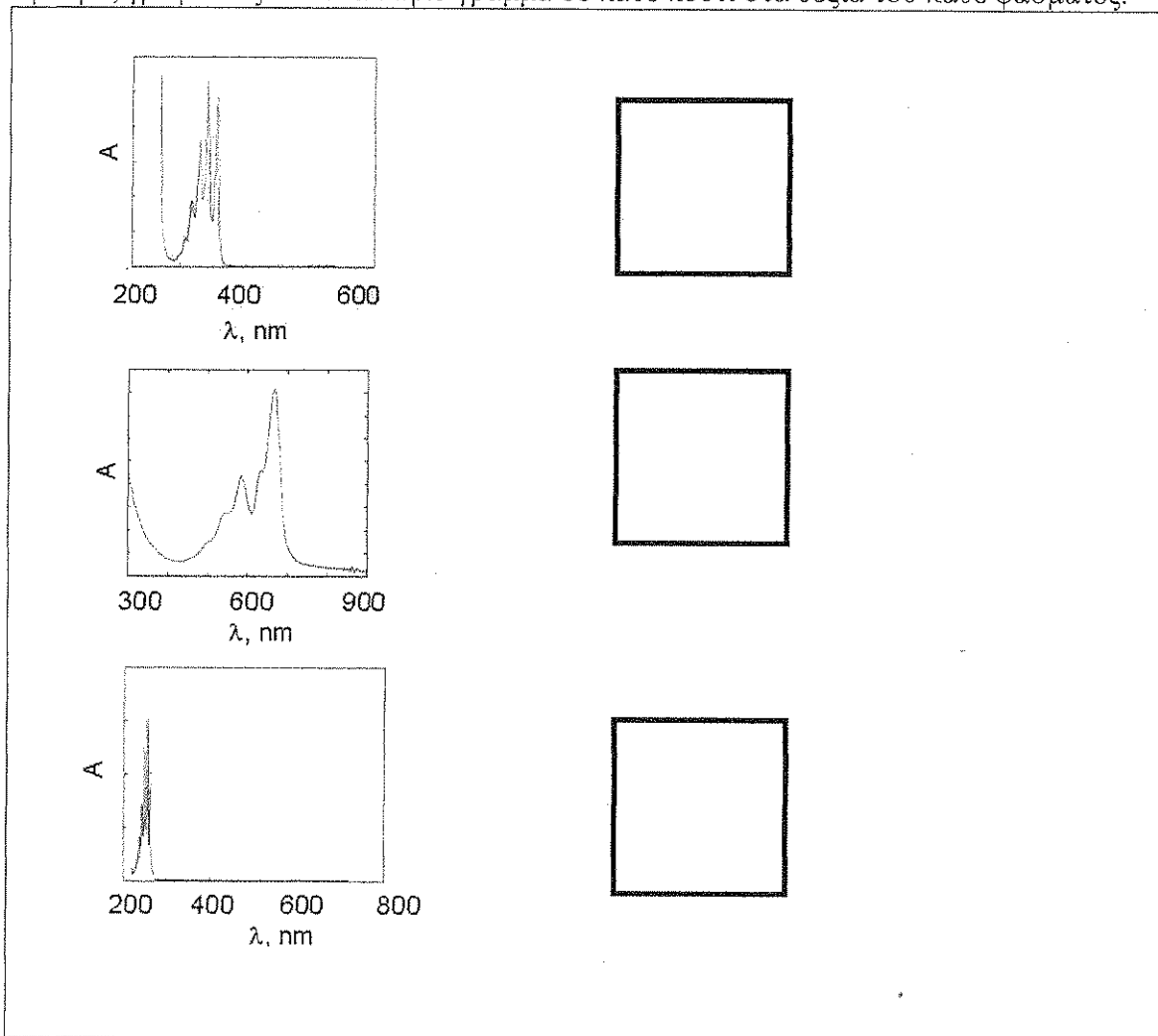
Name:

Code: GRC

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

Ελάχιστη δραστηκότητα -----> Μέγιστη δραστηκότητα

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

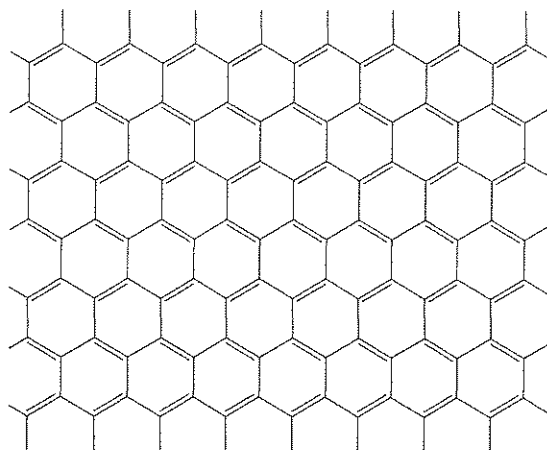


ε. Το graphene είναι ένα φύλλο από άτομα άνθρακα, παραταγμένα σε ένα κυψελοειδές μοτίβο δύο διαστάσεων. Μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακραία περίπτωση ενός πολυαρωματικού υδρογονάνθρακα με ουσιαστικά άπειρο μήκος στις δύο διαστάσεις. Το βραβείο Νόμπελ για τη Φυσική, απονεμήθηκε το 2010 στους Andrei Geim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

Name:

Code: GRC

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

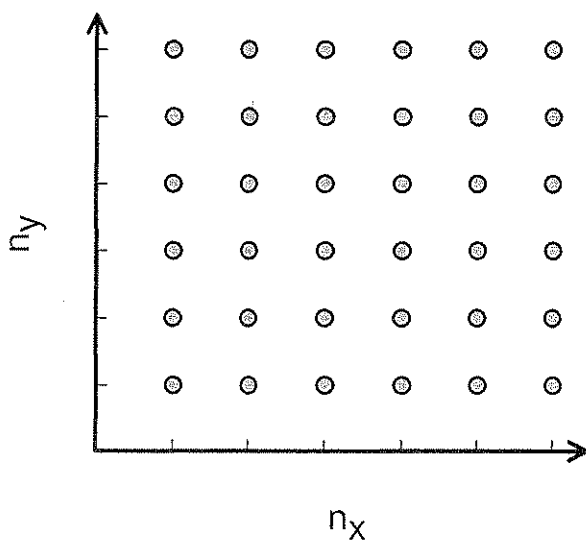


i. Το εμβαδόν μιας εξάγωνης 6-ανθρακικής μονάδας είναι  $\sim 52400 \text{ pm}^2$ . Υπολόγισε το πλήθος των  $\pi$  ηλεκτρονίων μέσα σε ένα (25nm επί 25nm) φύλλο του graphene. Για αυτό το πρόβλημα μπορείς να αγνοήσεις τα ηλεκτρόνια στις άκρες (δηλαδή αυτά που είναι έξω από τα ολόκληρα εξάγωνα της εικόνας).



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

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



Name:

Code: GRC

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

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