



Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

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

Nafn:

Kóði:

Leiðbeiningar

- Ritaðu nafn þitt og kóða á hverja blaðsíðu.
- Þetta próf er 49 blaðsíður með 8 dæmum og lotukerfinu.
- Þú færð 5 klukkustundir til að leysa dæmin. Þú mátt aðeins **byrja** þegar **START** skipunin hefur verið gefin.
- Notaðu eingöngu pennann og reiknivélina sem þú færð.
- Allar niðurstöður verður að rita í viðeigandi reiti. Ekki verður farið yfir það sem er ritað annars staðar. Notaðu baksíður prófsins ef þú þarft risspappír.
- Ritaðu viðeigandi útreikninga í viðeigandi reiti þegar þess er krafist. Öll stigin eru gefin fyrir rétt svör, aðeins ef þú sýnir vinnu þína.
- Þegar þú hefur lokið við prófið settu það þá í umslagið sem þú færð. Ekki loka umslaginu. Þú veður að **hætta** að vinna þegar **STOP** skipunin er gefin.
- Ekki yfirgefa sæti þitt fyrr en þú færð leyfi frá leiðbeinanda.
- Þú getur beðið um opinberu enska útgáfuna af prófinu til frekari glöggvunar.

Fastar, formúlur og jöfnur

Avogadro's constant, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann constant, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Universal gas constant, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Speed of light, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planck's constant, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Mass of electron, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

Atmospheric pressure, $P_{atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero of the Celsius scale, $273,15 \text{ K}$

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

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

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

Area of a circle, πr^2

Perimeter of a circle, $2\pi r$

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

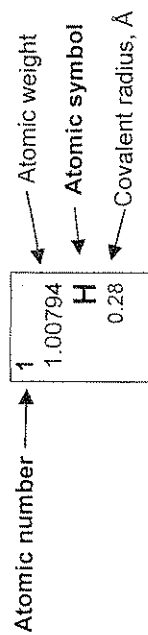
Area of a sphere, $4\pi r^2$

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

Nafni:

Kóði:

1	1.00794 H 0.28	2	4	9.01218 Be	12	22.9898 Na Mg	20	38	87.62 Rb Sr	56	132.905 Cs Fr	88	223.02 Ra	138.906 La 1.87	140.115 Ce 1.83	140.908 Pr 1.82	144.24 Nd 1.81	150.36 Sm 1.80	151.965 Eu 2.04	157.25 Gd 1.79	158.925 Tb 1.76	162.50 Dy 1.75	164.930 Ho 1.74	167.26 Er 1.73	168.934 Tm 1.72	173.04 Yb 1.94	174.04 Lu 1.72	18.9984 F 0.64	19.9994 Ne	20.1797 Ne	1.40 He																																																													
2	6.941 Li	3	7	9.01218 Be	12	22.9898 Na Mg	20	38	87.62 Rb Sr	56	132.905 Cs Fr	88	223.02 Ra	138.906 La 1.87	140.115 Ce 1.83	140.908 Pr 1.82	144.24 Nd 1.81	150.36 Sm 1.80	151.965 Eu 2.04	157.25 Gd 1.79	158.925 Tb 1.76	162.50 Dy 1.75	164.930 Ho 1.74	167.26 Er 1.73	168.934 Tm 1.72	173.04 Yb 1.94	174.04 Lu 1.72	18.9984 F 0.64	19.9994 Ne	20.1797 Ne	1.40 He																																																													
3	22.9898 Na Mg	11	19	39.0983 K Ca	20	38	87.62 Rb Sr	56	132.905 Cs Fr	88	223.02 Ra	138.906 La 1.87	140.115 Ce 1.83	140.908 Pr 1.82	144.24 Nd 1.81	150.36 Sm 1.80	151.965 Eu 2.04	157.25 Gd 1.79	158.925 Tb 1.76	162.50 Dy 1.75	164.930 Ho 1.74	167.26 Er 1.73	168.934 Tm 1.72	173.04 Yb 1.94	174.04 Lu 1.72	18.9984 F 0.64	19.9994 Ne	20.1797 Ne	1.40 He																																																															
4	39.0983 K Ca	19	37	85.4678 Rb Sr	38	87.62 Rb Sr	56	132.905 Cs Fr	88	223.02 Ra	138.906 La 1.87	140.115 Ce 1.83	140.908 Pr 1.82	144.24 Nd 1.81	150.36 Sm 1.80	151.965 Eu 2.04	157.25 Gd 1.79	158.925 Tb 1.76	162.50 Dy 1.75	164.930 Ho 1.74	167.26 Er 1.73	168.934 Tm 1.72	173.04 Yb 1.94	174.04 Lu 1.72	18.9984 F 0.64	19.9994 Ne	20.1797 Ne	1.40 He																																																																
5	85.4678 Rb Sr	37	45	101.07 Ru Rh	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18																																																													
6	132.905 Cs Fr	55	72	178.49 Hf Ta	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18																																
7	(223.02) Fr	87	104	(261.11) Rf	105	104	103	102	101	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	67	66	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18



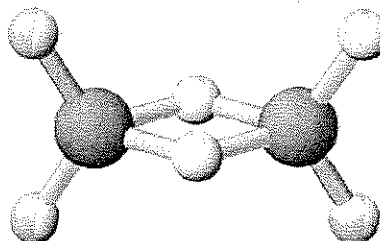
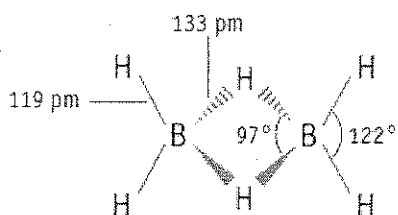
DÆMI 1

7,5% af heild

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Dæmi 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

a. Bórhýdríð og önnur efnasambönd bórs

Alfred Stock (1876-1946) rannsakaði fyrstur manna efnafræði bórhýdríða. Fleiri en 20 hlutlausar sameindir bórhýdríða eða bórana, B_xH_y , hafa verið greindar. Einfaldasta bóranið er díbóran, B_2H_6 .



i. Ákvarðaðu **sameindaformúlu** tveggja bórhýdríða, **A** og **B**, út frá upplýsingunum sem gefnar eru í töflunni hér fyrir neðan.

Efni	Ástand (25 °C, 1 bar)	Massaprósenta bórs	Mólmassi (g/mol)
A	Liquid	83,1	65,1
B	Solid	88,5	122,2

A = _____

B = _____

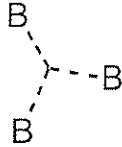
Nafn:

Kóði:

ii. Árið 1976 hlaut William Lipscomb Nóbelsverðlaunin í efnafræði fyrir “rannsóknir á byggingum bórana og að veita frekari innsýn í efnatengi.” Lipscomb áttaði sig á að í bórhýdríðum er sérhvert B atóm tengt með venjulegu 2-rafeinda tengi við a.m.k. eitt H atóm. Hinsvegar eru til staðar önnur tengi af mismunandi gerðum og hann þróaði skema til að lýsa byggingu bórans með því að aukenna það með *styx*-tölum, þar sem:

s = fjöldi B-H-B brúa í sameind

t = fjöldi 3-centra BBB tengja í sameind



y = fjöldi tveggja-centra BB tengja í sameind

z = fjöldi BH₂ hópa í sameind

B₂H₆ hefur *styx*-töluna 2002. Settu fram tilgátu um byggingu tetrabórans, B₄H₁₀, sem hefur *styx*-töluna 4012.



Nafn:

Kóði:

iii. Ein afleiða af bóraní samanstendur af bór, kolefni, klór og súrefni (B_4CCl_6O). Mælingar á rófum af efninu gefa vísbendingar um að í sameind þess séu B atóm með tetrahedral byggingu og flata þríhyrningslaga byggingu, í hlutföllunum 1:3 (í sömu röð). Það samræmist einnig þessum rófum að í sameindinni sé CO þrítengi. Sýndu mögulega sameindabyggingu fyrir B_4CCl_6O .

Bygging:

Nafn:

Kóði:

b. Varmaefnafræði bórefnasambanda

Reyndu að meta gildi tengivermisins (bond dissociation enthalpy) einfalda B-B tengisins í $B_2Cl_4(g)$ með því að nota eftirfarandi upplýsingar:

Tengi	Tengisvermi (kJ/mól)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Efnasamband	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mól)
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489

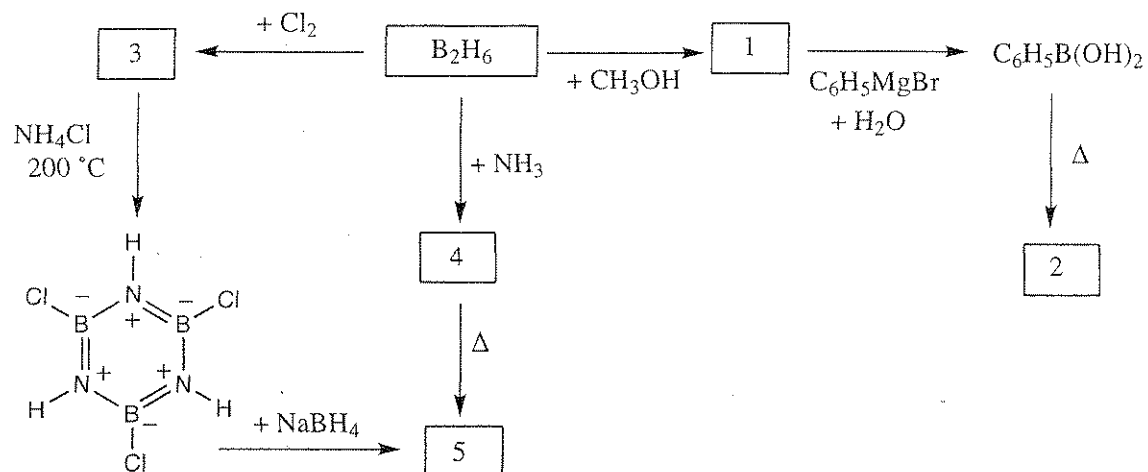


Nafn:

Kóði:

c. Efnafræði díbórans

Sýndu sameindabyggingu (sjá næstu síðu) fyrir öll númeruðu efnin í skemanu hér fyrir neðan. Sérhvert númerað efni er bórefnasamband.



ATHUGAÐU:

- Suðumark efnis 5 er $55^\circ C$.
- Yfirmagn af hvarfefnum er notað í öllum efnahvörfunum.
- Bræðslumarkslækkunin fyrir 0,312 g af efni 2 í 25,0 g af benseni er $0,205^\circ C$.
Bræðslumarkslækkunarfasti bensens er $5,12^\circ C/mólal$.

Nafn:

Kóði:

Númer	Sameindabygging efnasambands
1	
2	
3	
4	
5	

DÆMI 2

7,8% af heild

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Dæmi 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Platínu(II) efnasambönd, ísómerur og *trans*-áhrif.

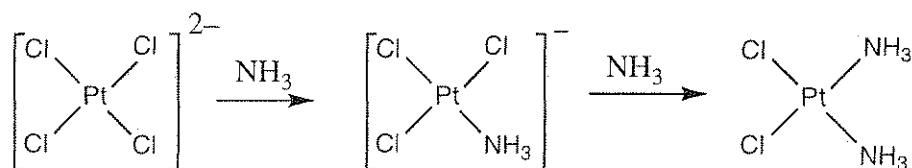
Platína og aðrir málmar í flokki 10 mynda ferningslaga flata kompleksa og hvarfgangar efnahvarfa þeirra hafa verið mikið rannsakaðir. Til dæmis er vitað að í skiptihvörfum þessara kompleksa helst rúmfræðilega skipan atómhópa óbreytt.



Það er einnig þekkt að hvarfhraðinn fyrir skipti á tengli (ligand) X við Y er háð gerð tengilsins sem er í *trans* stöðu við X, þ.e. tengils T. Þetta er betur þekkt sem *trans*-áhrif. Þegar T er ein af sameindunum eða jónunum í röðinni hér fyrir neðan, minnkar hraði skiptihvarfs í *trans* stöðu frá vinstri til hægri.



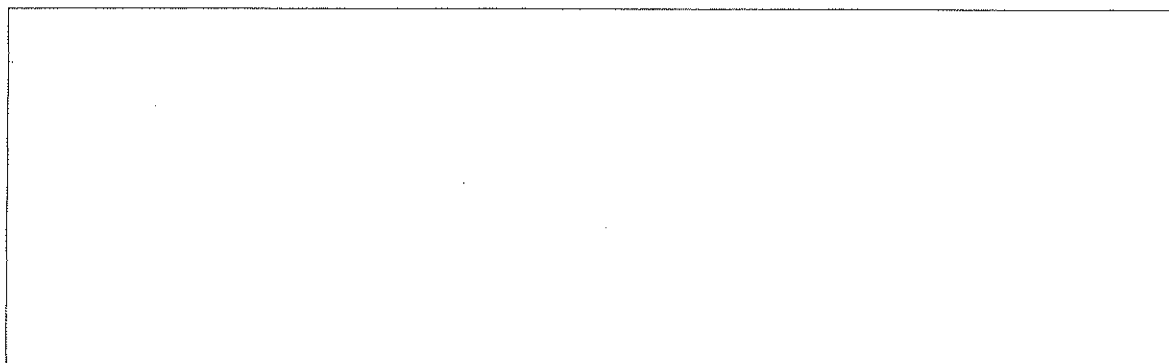
Efnasmíði *cis*- og *trans*-(NH₃)₂Cl₂ byggir á *trans*-áhrifum. *Cis*-ísómerinn kallast cisplatína og er notaður við krabbameinslækningar. Complexinn er smíðaður með hvarfi K₂PtCl₄ við ammoníak.



Nafn:

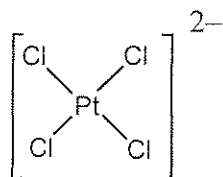
Kóði:

i. Teiknaðu rúmhverfur ferningslaga flötu platínu(II) efnasambandanna sem hafa formúluna $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ (þar sem py = pýridín, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

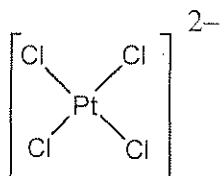


ii. Rítaðu skemu fyrir efnahvörf ásamt milliefni, ef einhver eru, sem sýna myndun, í vatnslausn, allra rúmísómera $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ með því að nota hvarfefnin PtCl_4^{2-} , NH_3 og NO_2^- . Þessum hvörfum er stýrt hraðafræðilega með *trans*-áhrifum.

cis-ísómera:



trans-ísómera:

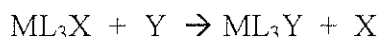


Nafn:

Kóði:

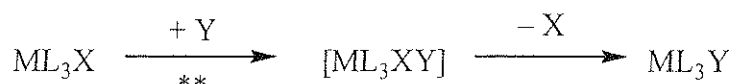
b. Hraðafraeðirannsóknir á skiptihvörfum ferningslaga flatra kompleksa

Skiptihvarf tengils X við Y í ferningslaga flötum komplexum



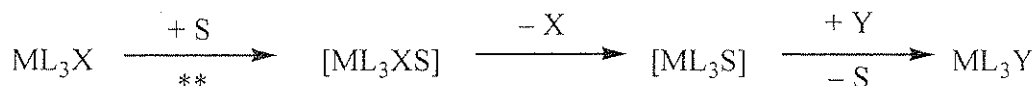
getur gerst ýmist á annan veginn eða á báða eftirfarandi tvo vegu:

- *Beint skiptihvarf*: Utanaðkomandi tengillinn Y tengist málmatóminu í miðjunni og það myndast fimmgirtur komplex, sem tengillinn X losnar síðan hratt frá og myndefnið ML_3Y myndast.



** = hraðatakmarkandi skref. Hraðafasti = k_Y

- *Leysisháð skiptihvarf*: Sameind S frá leysi tengist málmatóminu í miðjunni og ML_3XS myndast, sem tengillinn X losnar síðan hratt frá og það myndast ML_3S . Tengillinn Y skiptir S síðan hratt út og ML_3Y myndast.



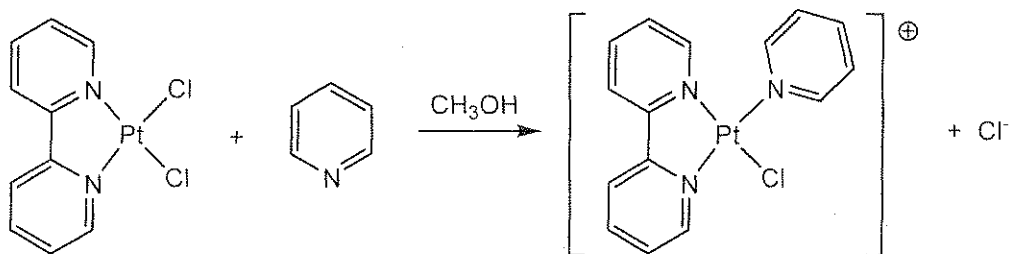
** = hraðatakmarkandi skref. Hraðafasti = k_S

Heildarhraðalögmálið (overall rate law) fyrir skiptihvarfið er

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

Þegar $[Y] \gg [ML_3X]$, gildir Hraði = $k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

Gildi k_Y og k_S eru háð hvarfefnunum og viðkomandi leysi. Eitt slíkt dæmi er skipti Cl tengils við pýridín (C_5H_5N) í eftirfarandi platínu(II)komplex, ML_2X_2 (ML_3X skemað hér fyrir ofan gildir fyrir ML_2X_2).



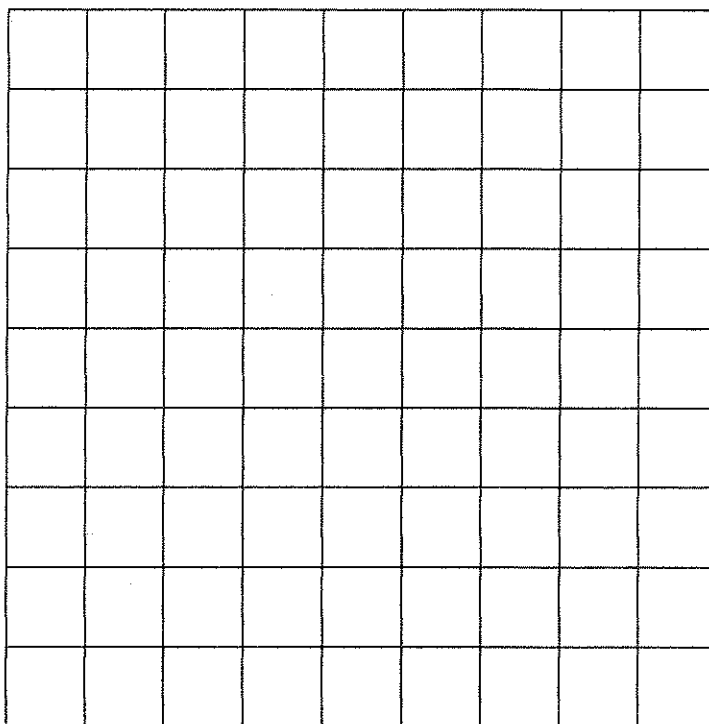
Niðurstöður mælinga á hvarfi við 25°C í metanóli þar sem $[pýridín] \gg$ styrkur platínukomplexs, eru í töflunni hér fyrir neðan.

Nafn:

Kóði:

Styrkur píridíns (mól/L)	k_{obs} (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Reiknaðu gildin á k_S og k_Y . Sýndu viðeigandi einingu fyrir hvorn fasta. Þú getur notað rúðustrikaða svæðið hér fyrir neðan, ef þú vilt.



Nafn:

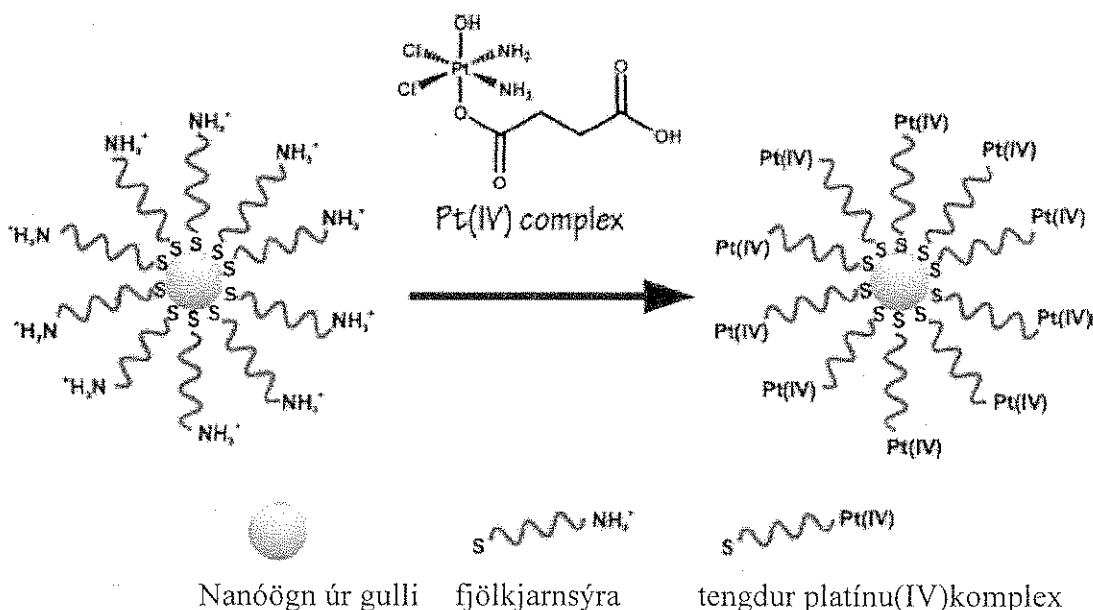
Kóði:

ii. Hver af eftirfarandi staðhæfingu er rétt þegar [pýridín] = 0,10 mól/L? Hakaðu í reitinn við rétta svarið.

<input type="checkbox"/>	Mest af pýridín-myndefninu myndast við leysisháðu (k_s) leiðina.
<input type="checkbox"/>	Mest af pýridín-myndefninu myndast í leiðinni fyrir bein skipti (k_V).
<input type="checkbox"/>	Svipað magn af myndefninu myndast í báðum leiðum.
<input type="checkbox"/>	Enga ályktun er hægt að draga um hlutfallslegt magn af myndefni sem myndast eftir þessum tveimur leiðum.

c. Krabbameinslyf

Rannsóknarhópur prófessors Lippards við MIT reyndi að koma cisplatínu betur að krabbameinsfrumum með því að tengja platínu(IV)komplex við fjölkjarnsýrur (oligonucleides) sem tengdar voru við nanóagnir úr gulli.



Hver gullögn hefur þvermálið 13 nm. Tilraunir sýndu að 90 fjölkjarnsýrur eru bundnar við hverja gullnanóögn. 98% af sýrunum eru tengdar við Pt(IV)-komplexa. Gerðu ráð fyrir að hvarfilát, sem notað er til að meðhöndla frumur með Pt(IV)-nanóögnum, hafi 1,0 mL rúmmál og að lausnin sé $1,0 \times 10^{-6}$ M af Pt. **Reiknaðu massa gulls og platínu sem er notað í slíkri tilraun.** Eðlismassi gulls er $19,3 \text{ g/cm}^3$.

Nafn:

Kóði:

Massi platínu

Massi gulls

Nafn:

Kóði:

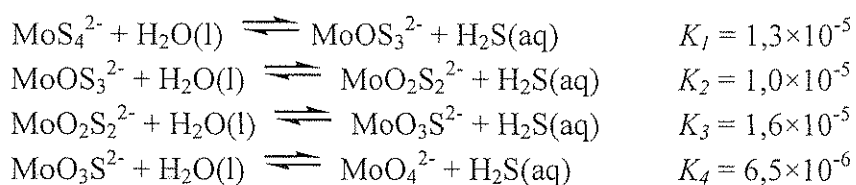
DÆMI 3

7,5 % af heild

a	b	c-i	c-ii	Dæmi 3	
4	12	6	12	34	7,5%

Þíómólybdatjónir eru afleiður af mólybdatjóninni MoO_4^{2-} , þar sem súrefnisatómum hefur verið skipt út fyrir brennisteinsatóm. Í náttúrunni finnast þíómólybdatjónir á stöðum eins og djúpt í Svarta hafinu og þar sem líffræðileg afoxun súlfats myndar H_2S . Við umbreytingu mólybdat í þíómólybdats minnkar uppleyst Mo í sjó hratt, þannig að það gengur á Mo í sjónum en þetta snefilefni er nauðsynlegt fyrir allt líf.

Eftirfarandi efnajafnvægi stjórna hlutfallslegu magni mólybdats- og þíómólybdatsjóna í þynntum vatnslausnum.



a. Ef lausn við jafnvægi er 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} og 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, hver er þá styrkur MoS_4^{2-} ?

Nafn:

Kóði:

Lausn sem inniheldur $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} og MoS_4^{2-} gleypir sýnilegt ljós af bylgjulengdum 395 og 468 nm. Gleypni annarra jóna og H_2S er óveruleg á sýnilega sviðinu. Mólargleypni (ϵ) efnanna við þessar tvær bylgjulengdir eru í eftirfarandi töflu:

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

b. Lausn sem er *ekki* við jafnvægi inniheldur blöndu af MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} og $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ en engin önnur Mo-innihaldandi efni. Heildarstyrkur allra Mo-innihaldandi efna er $6,0 \times 10^{-6}$ M. Í 10,0 cm gleypnihylki mælist gleypni lausnarinar 0,365 við 468 nm og 0,213 við 395 nm. Reiknaðu styrki allra þriggja Mo-innihaldandi jónanna í blöndunni.

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

MoOS_3^{2-} : _____

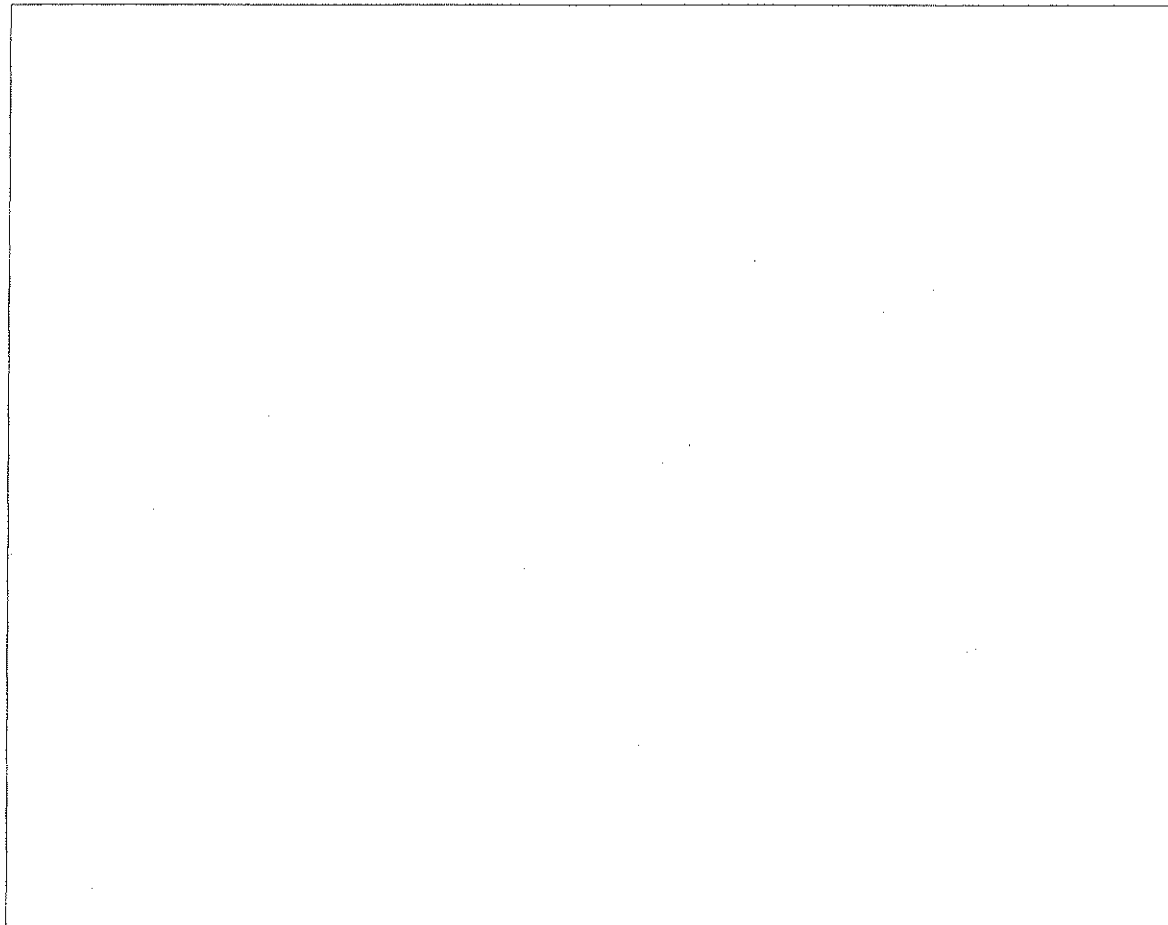
MoS_4^{2-} : _____

Nafn:

Kóði:

c. Lausn sem inniheldur upphaflega $2,0 \times 10^{-7}$ M MoS_4^{2-} vatnsrofnar (hydrolyzes) í lokuðu kerfi. H_2S myndefnið safnast upp þar til jafnvægi er náð. Reiknaðu lokajafnvægisstyrk $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, og allra fimm Mo-innihaldandi anjónanna (þ.e. MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} og MoS_4^{2-}). Húsaðu möguleikann á því að H_2S gæti jónast í HS^- við ákveðnar pH aðstæður (*Þriðjungur af stigunum er gefinn fyrir að rita sex óháðar jöfnur sem þarf fyrir dæmið og tveir þriðju fyrir rétta styrki*).

i. Ritaðu sex óháðar jöfnur sem gilda fyrir kerfið.



Nafn:

Kóði:

ii. Reiknaðu alla sex styrkina með því að gera skynsamlegar nálganir, og ritaðu svörin með tveimur marktækum tölustöfum.

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

Nafn:

Kóði:

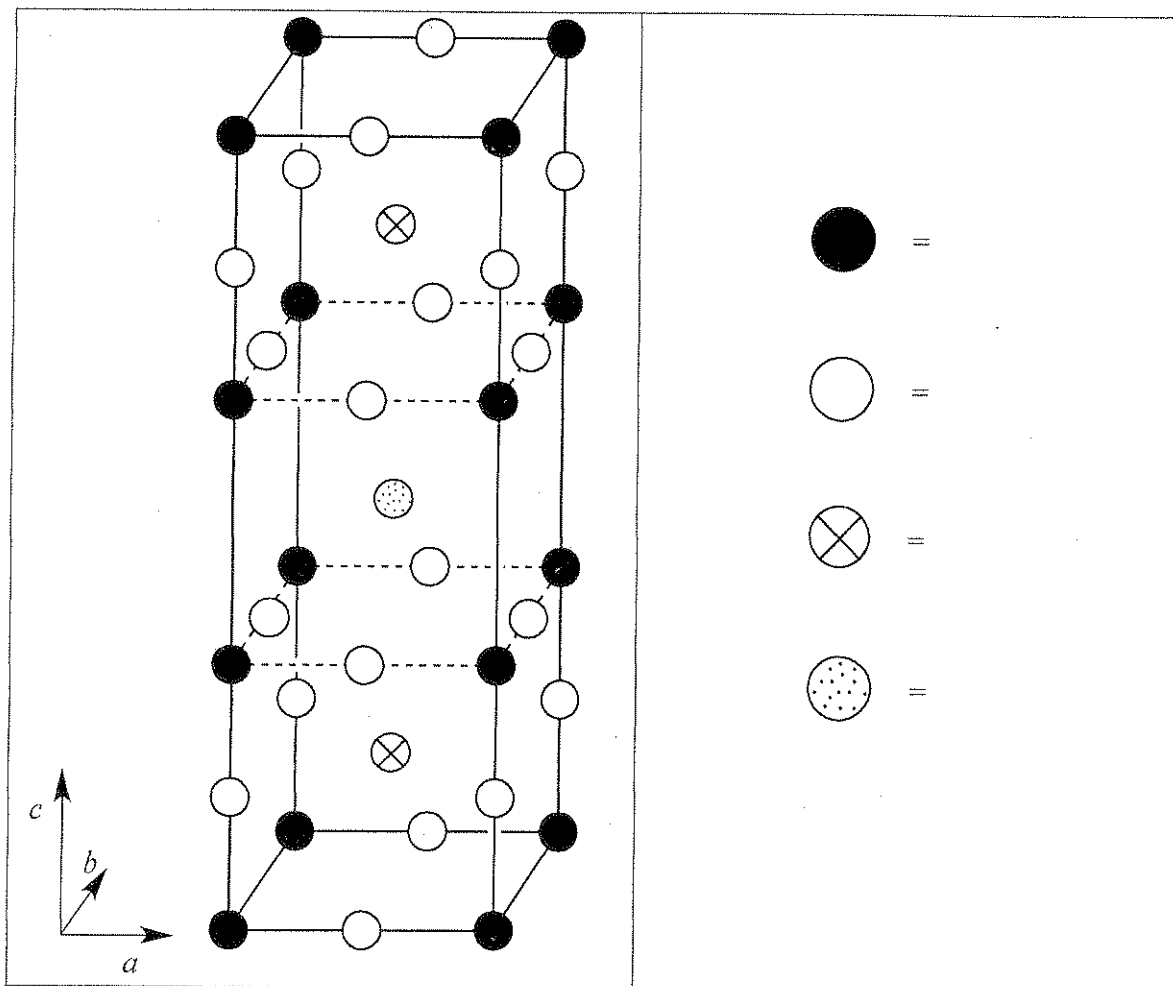
DÆMI 4

7,8% af heild

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Dæmi 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

Á níunda áratugnum var uppgötvaður flokkur efna sem eru ofurleiðandi við óvenjuhátt hitastig, 90 K. Eitt þessara efna inniheldur yttrium, barium, kopar og súrefni og er kallað "YBCO". Einfölduð efnasamsetning þess er $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, en í raun er efnasamsetningin breytileg og gefin með formúlunni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. Ein grindareining kristals einfalt samsettu YBCO er sýnd hér fyrir neðan. Tilgreinið hvaða hringur tilheyrir hvaða frumefni í kristalbyggingunni.



Nafn:

Kóði:

Í raun er rétt bygging orthorombic ($a \neq b \neq c$), en hún er nálguð sem tetragonal, þar sem $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Sýni af YBCO með $\delta = 0,25$ var greint með röntgen kristallgreiningu þar sem notuð var Cu $K\alpha$ geislun ($\lambda = 154,2$ pm). Lægsta endurvarpshornið gaf topp við $2\theta = 7,450^\circ$. Gerðu ráð fyrir að $a = b = (c/3)$ og reiknaðu gildin á a og c .

$a =$

$c =$

c. Reiknaðu eðlismassa þessa YBCO sýnis (með $\delta = 0,25$) í g cm^{-3} . Ef þú hefur ekki gildin á a og c úr lið (b), notaðu þá $a = 500$, pm og $c = 1500$, pm.

Eðlismassi =

Nafn:

Kóði:

d. Þegar YBCO er leyst upp í 1,0 M HCl vatnslausn þá myndast gasbólur (reyndist vera O_2 samkvæmt gasskiljumælingu). Eftir suðu í 10 mínútur, til að reka burt uppleyst gas, er lausnin látin hvarfast við umframmagn af KI lausn og verður hún við það gulbrún. Þessa lausn er hægt að títra með þíósúlfat lausn að sterkju-endapunkti. Ef YBCO er sett beint út í lausn sem er 1,0 M KI og 1,0 M HCl, gert undir Ar andrúmslofti, verður lausnin gulbrún en ekkert gas myndast.

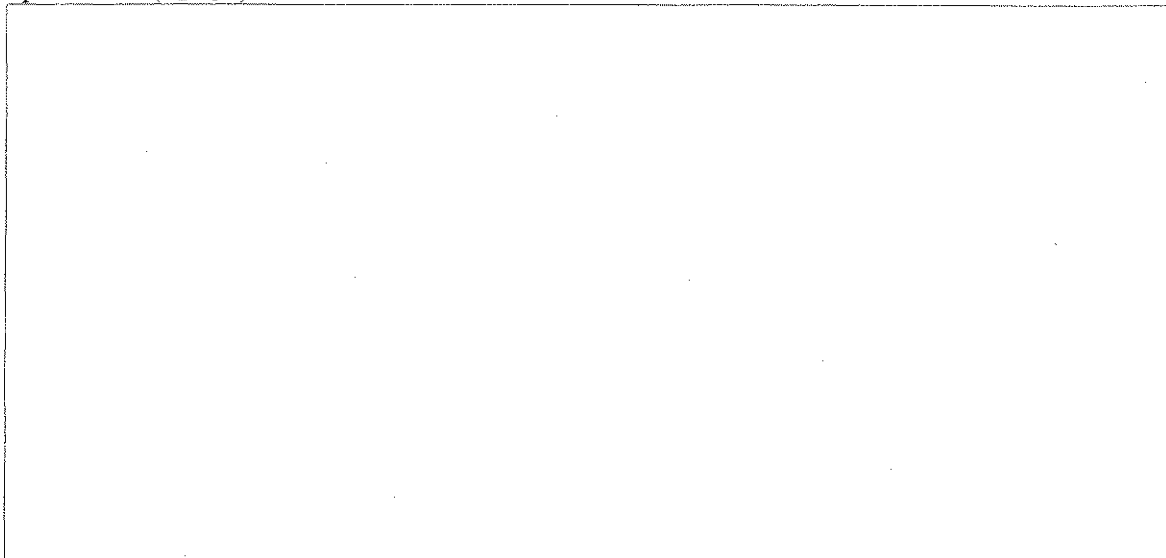
i. Skrifðu stillta nettó jónajöfnu fyrir hvarfið þegar $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ á föstu formi leysist upp í HCl vatnslausn og O_2 myndast.

ii. Skrifðu stillta nettó jónajöfnu fyrir hvarfið þegar lausnin úr lið (i) hvarfast við umframmagn KI í súrri lausn, eftir að súrefnigasið hefur verið rekið burt.

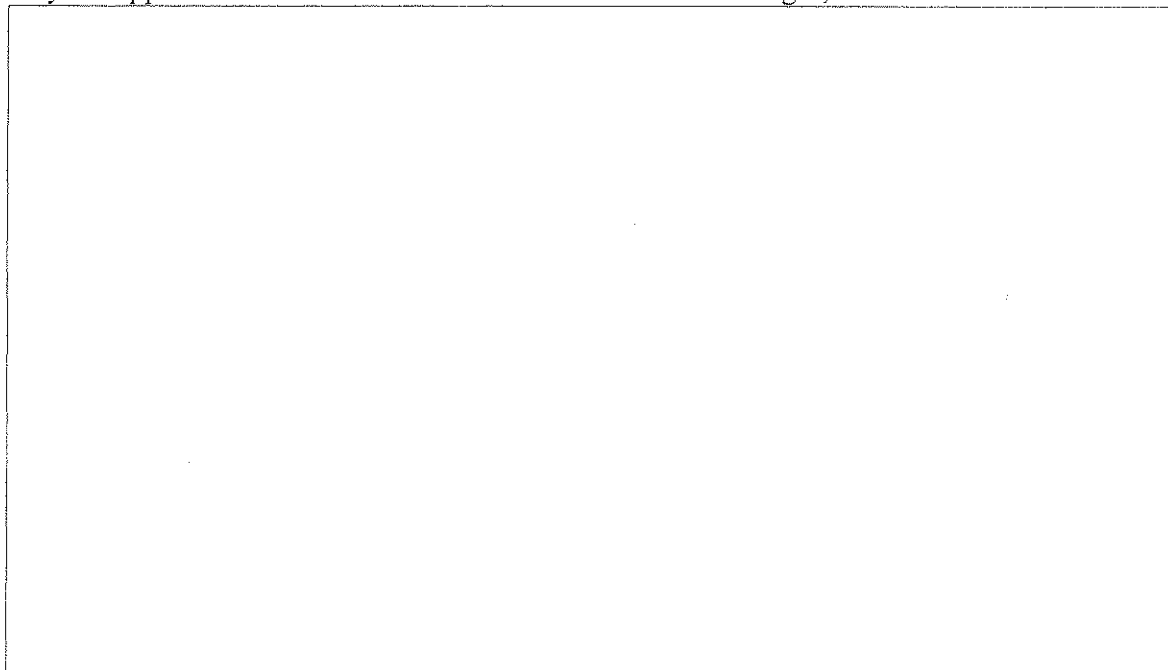
Nafn:

Kóði:

iii. Skrifðu stillta nettó jónajöfnu fyrir hvarfið þegar lausnin úr lið (ii) er títruð með þíósúlfati ($S_2O_3^{2-}$).



iv. Skrifðu stillta nettó jónajöfnu fyrir hvarfið þegar $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ á föstu formi leysist upp í HCl vatnslausn sem inniheldur KI í umframmagni, undir Ar andrúmslofti.



Nafn:

Kóði:

e. Tvö nákvæmlega eins sýni af YBCO, með óþekkt gildi á δ , voru útbúin. Fyrri sýnið var leyst upp í 5 mL af 1,0 M HCl vatnslausn, og við það myndaðist O_2 . Eftir suðu til að reka gasið burt, kælingu, og íbót af 10 mL af 0,7 M KI lausn undir Ar, var lausnin títruð að sterkju-endapunkti með $1,542 \times 10^{-4}$ mólum af þíósúlfati. Seinna YBCO sýnið var sett beint út í 7 mL lausn sem var 1,0 M af KI og 0,7 M af HCl, undir Ar. Það þurfti $1,696 \times 10^{-4}$ mól af þíósúlfati til að títra þá lausn að endapunkti.

i. Reiknaðu mólfjölda Cu í hvoru YBCO sýninu.

ii. Reiknaðu gildið á δ fyrir þessi YBCO sýni.

$\delta =$

Nafn:

Kóði:

DÆMI 5

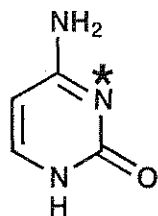
7,0 % af heild

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Dæmi 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

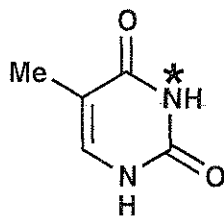
DNA kjarnsýrur eru grundvallarsameindir lífs. Í þessu dæmi verður fjallað um hvernig hægt er að breyta sameindabyggingu DNA, bæði á náttúrulegan hátt og með þeim aðferðum sem maðurinn hefur fundið upp.

a. Skoðaðu pyrimidine basana cytosine (C) og thymine (T). N-3 atómið (merkt með *) í einum af þessum bösum er algengur kjarnsækninn staður fyrir alkýlun á einföldum DNA þræði, en það gildir ekki um hitt merкта atómið.

i. Dragðu hring um þann basa, C eða T, sem hefur kjarnsæknara N-3 atóm.



C



T

(i)

C

T

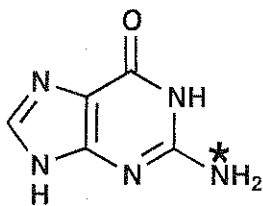
ii. Teiknaðu tvær vokmyndir (resonance structures), samsvarandi þeirri sameind sem þú valdir, til að réttlæta val þitt. Á þessum vokmyndum skaltu sýna formlega hleðslu atóma ef hún er ekki núll.

(ii)

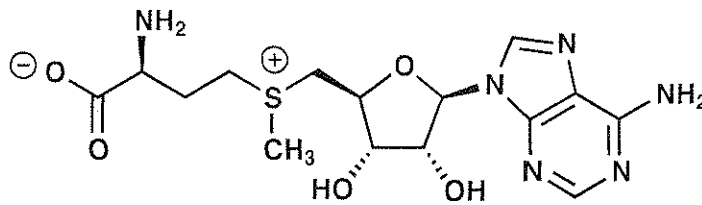
Nafn:

Kóði:

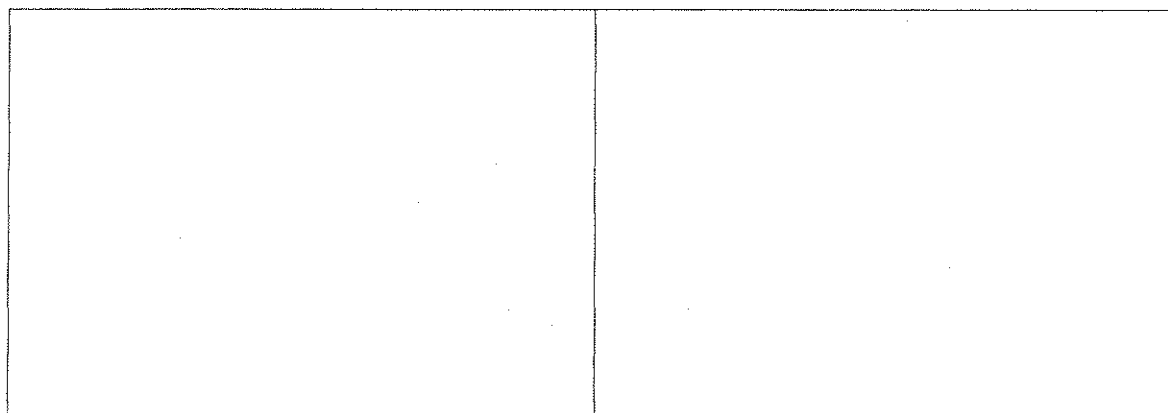
b. Ein algeng náttúruleg breyting á DNA er metýlun á staðsetningunni merktri (*) í guanine (G), með S-adenosyl methionine (SAM). **Teiknaðu** byggingar beggja myndefna úr hvarfinu milli adenine og SAM.



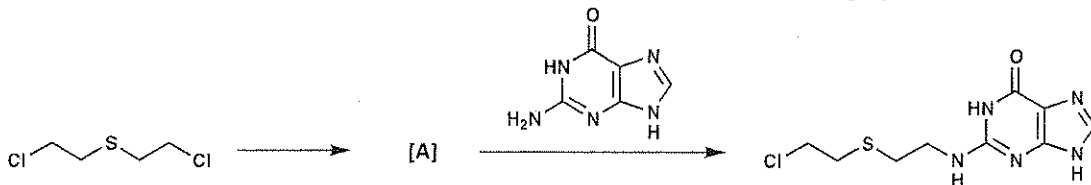
G



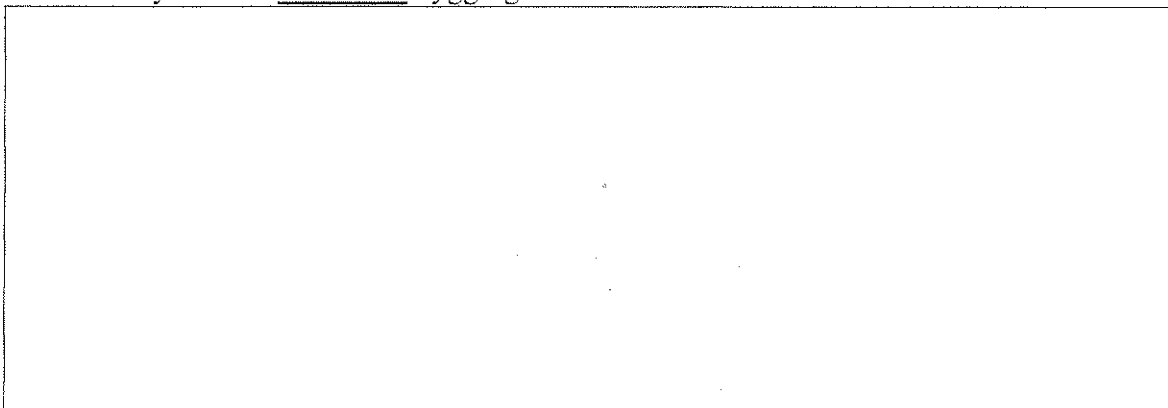
SAM



c. Eitt af fyrstu manngerðu efnunum sem gat alkýlað DNA var sinnepsgas.



Verkun sinnepsgass er þannig að fyrst verður hvarf innan sameindarinnar og milliefnið A myndast, sem alkýlerar samstundis DNA. Þá myndast kjarnsýran sem er sýnd hér á skemanu fyrir ofan. **Teiknaðu** byggingu milliefnisins A.



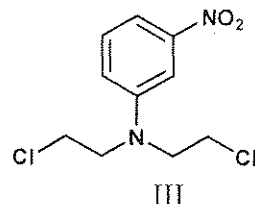
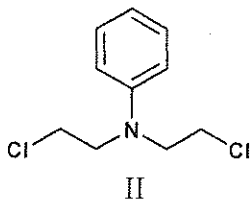
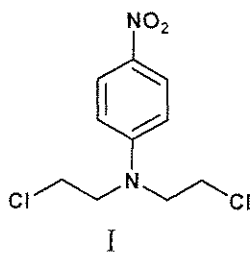
Nafn:

Kóði:

d. Nitursinnepin hvarfast á hliðstæðann hátt og brennisteinssinnepin í c-lið. Hvarfgirni efnanna er breytileg og fer eftir því hver þriðji sethópurinn er á nituratóminu. Hvarfgirni nitursinneps eykst með aukinni kjarnsækni miðju-nituratómisins.

Veldu hvaða efni eru mest og minnst hvarfgjörn í hverjum hópi nitursinnepa hér fyrir neðan.

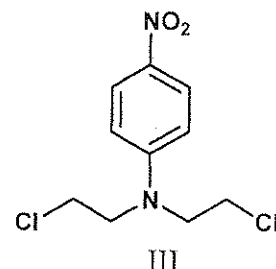
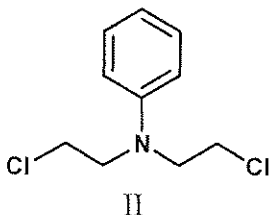
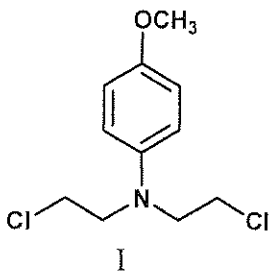
i.



MEST HVARFGJARNT:

MINNST HVARFGJARNT:

ii.



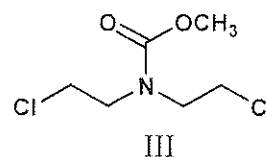
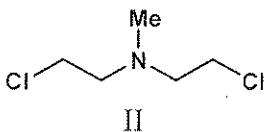
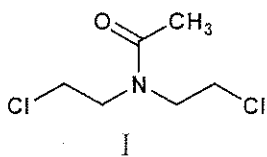
MEST HVARFGJARNT:

MINNST HVARFGJARNT:

Nafn:

Kóði:

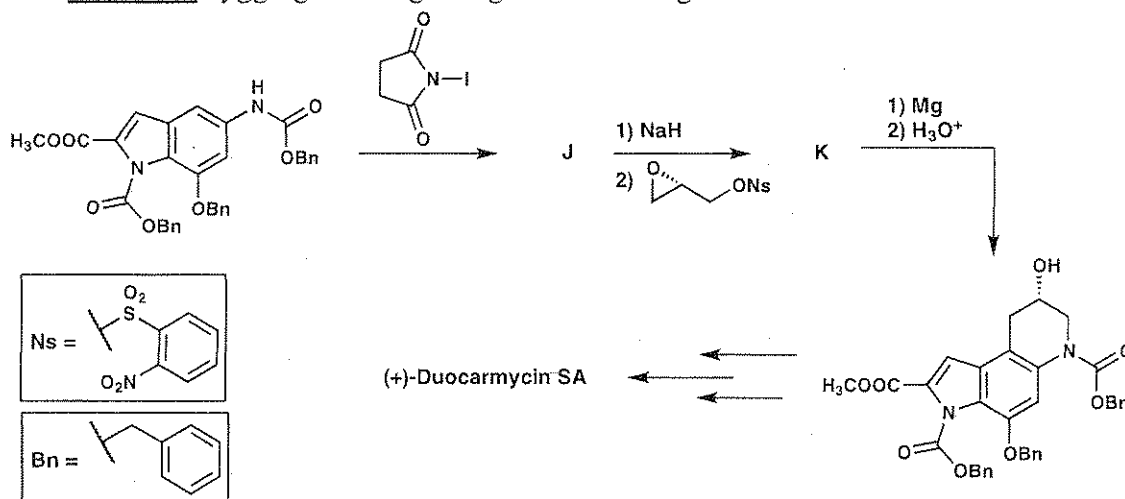
iii.



MEST HVARFGJARNT:

MINNST HVARFGJARNT:

e. Til eru flokkar náttúrulegra efna sem alkýlera DNA, og þannig geta efnin virkað gegn æxlismyndun. Þetta má svo nýta við meðferð á krabbameini. Einn þessara flokka kallast duocarmycins. Hér fyrir neðan eru skref úr ósamhverfi efnasmíði á þessu náttúrulega efni. **Teiknaðu** byggingar einangranlegu efnanna **J** og **K**.

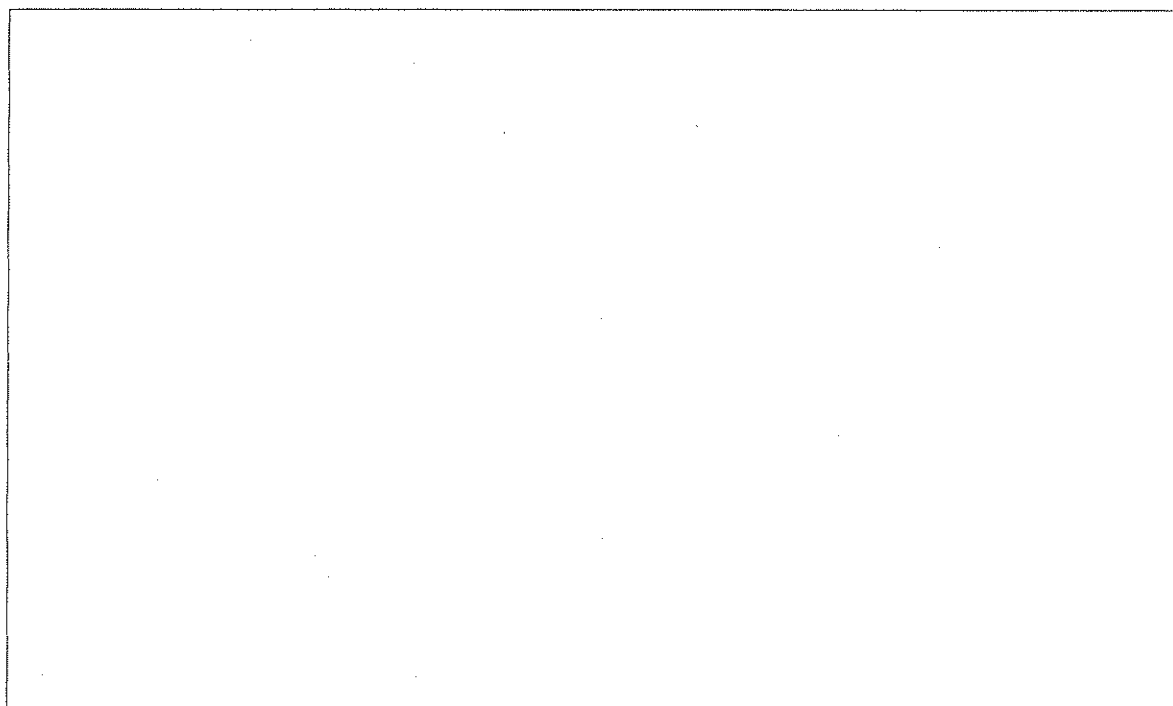
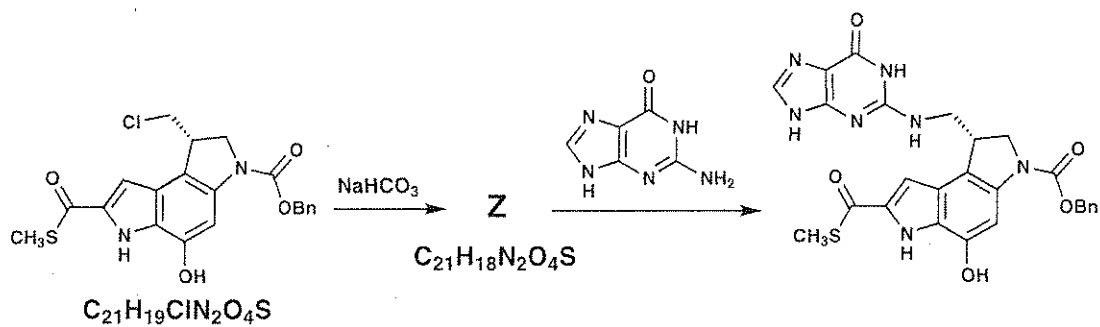


J	K
----------	----------

Nafn:

Kóði:

f. Samskonar sameindir voru smíðaðar í þeim tilgangi að rannsaka hvernig duocarmycin virka. Sem dæmi er þíóesterinn sem er sýndur hér fyrir neðan. **Teiknaðu** byggingu milliefnisins **Z**.



Nafn:

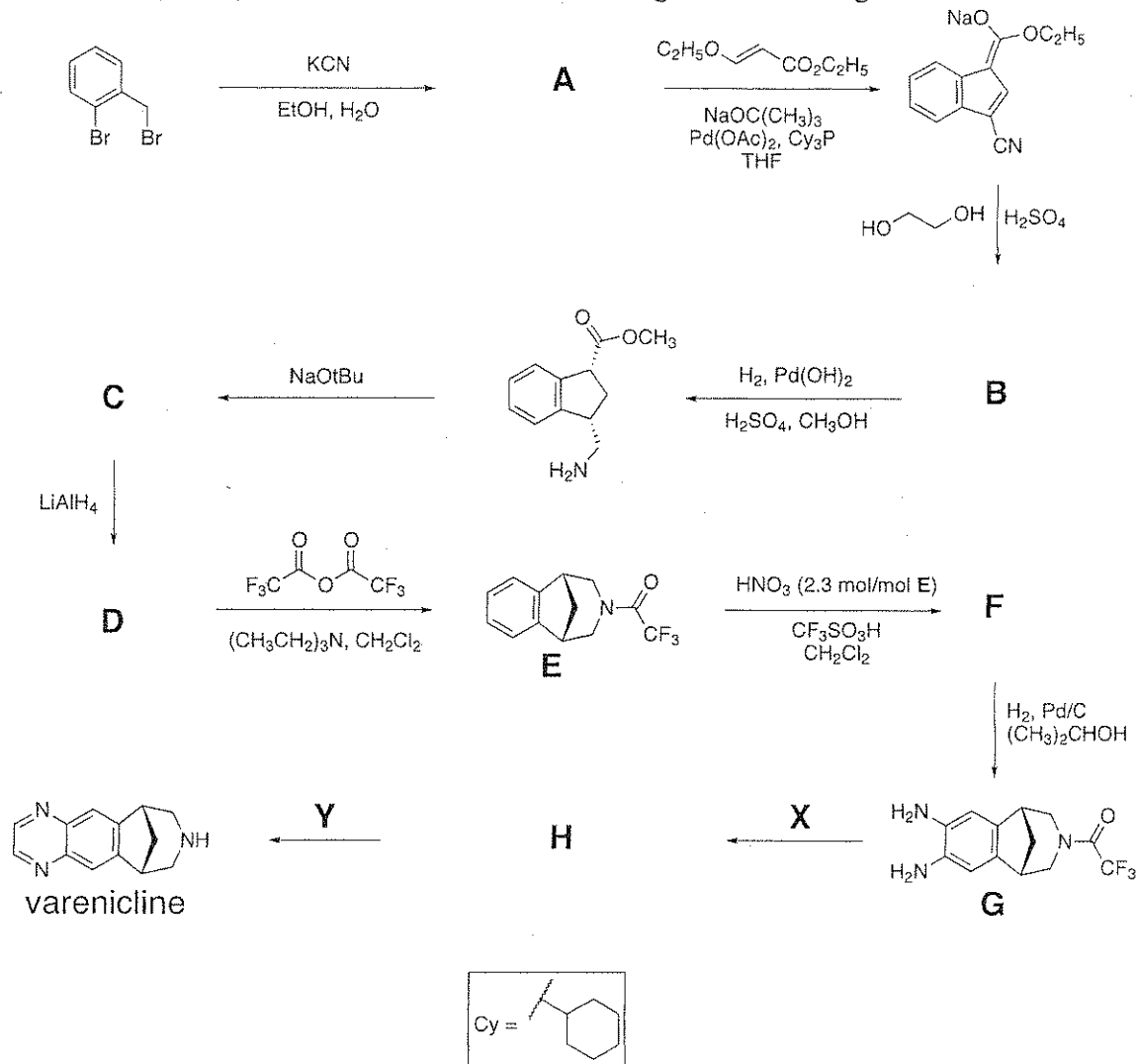
Kóði:

PROBLEM 6

6.6 % af heild

a	b	c	d	Dæmi 6	
2	4	6	8	20	6,6%

Varenicline hefur verið þróað sem lyf til inntöku gegn reykingafíkn. Hægt er að smíða efnið eftir þeirri leið sem er sýnd hér fyrir neðan. Öll efni, sem eru gefin til kynna með bókstöfum (A - H), eru óhlaðnar sameindir sem hægt væri að einangra.

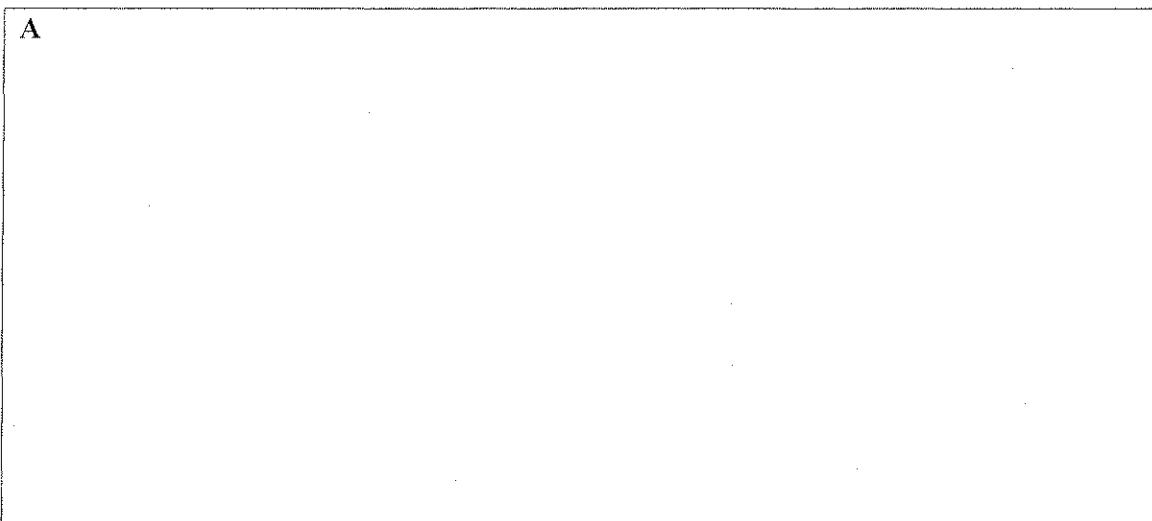


Nafn:

Kóði:

a. Teiknaðu mögulega byggingu efnis **A**.

A

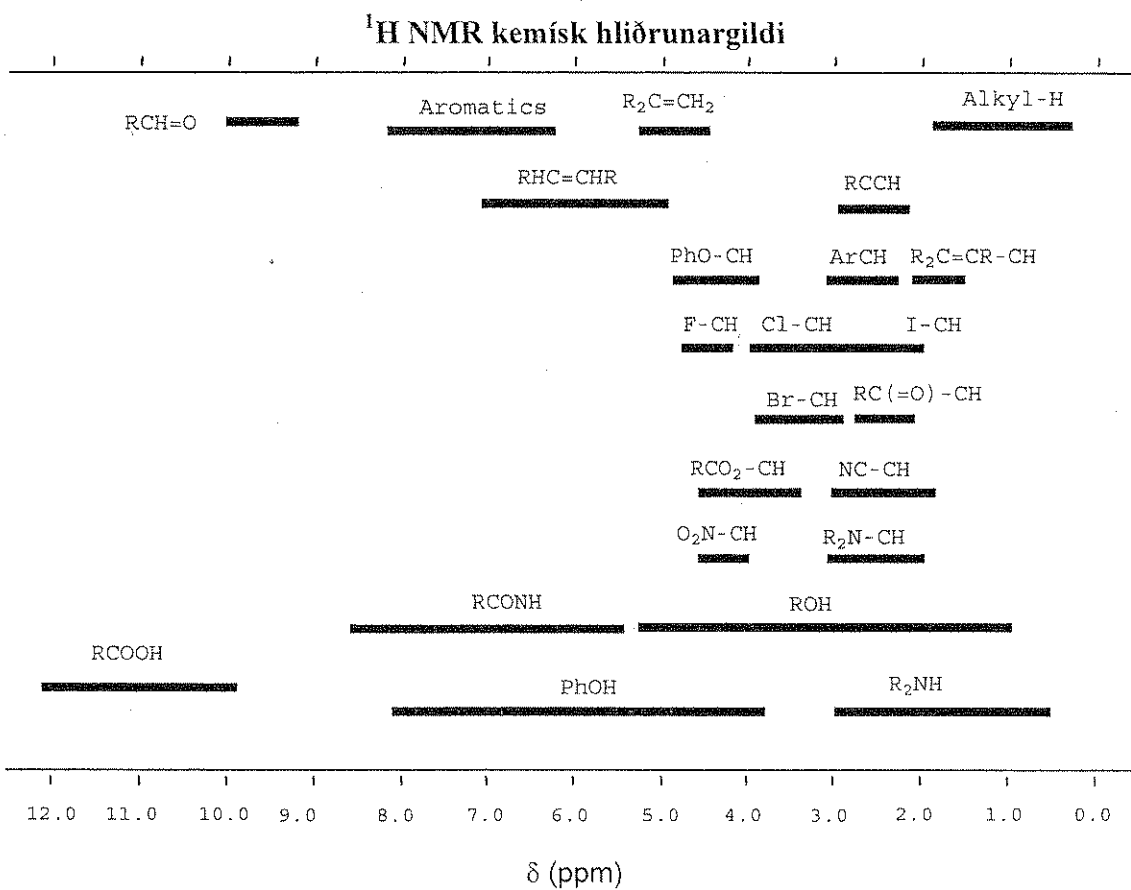
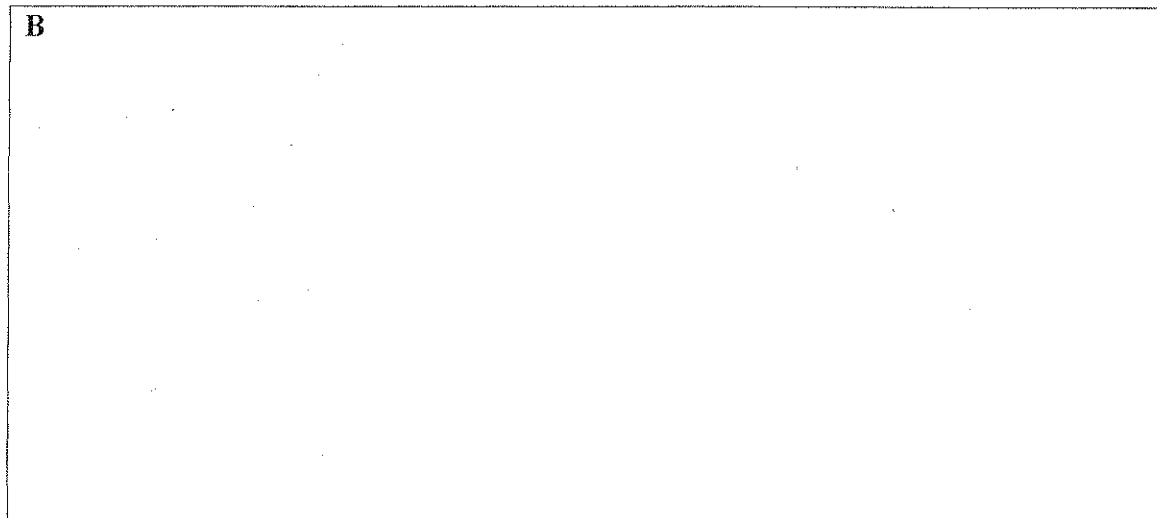


Nafn:

Kóði:

b. Teiknaðu mögulega byggingu efnis **B** í samræmi við eftirfarandi $^1\text{H-NMR}$ mæli-
niðurstöður:

δ 7,75 (singlet, 1H), 7,74 (dúblet, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (dúblet, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22
(múltiplet, 2 ekki jafngild H), 4,97 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz)



Nafn:

Kóði:

c. Teiknaðu mögulega byggingu fyrir hvert efnanna **C**, **D**, og **F**.

C	D
F	

d. Sýndu möguleg hvarfefni **X** og **Y**, sem eru notuð til að breyta efni **G** í *varenicline*. Sýndu einnig einangranlega milliefnið **H**.

X	Y
H	

Nafn:

Kóði:

DÆMI 7

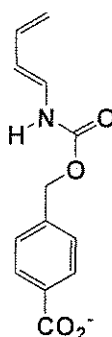
7,5 % af heild

a	b	c	d	e	f	Dæmi 7	
9	15	8	6	8	6	52	7,5%

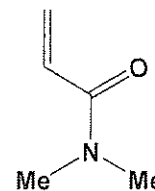
Ensím var hannað til að binda saman efnin tvö hér fyrir neðan (diene og dienophile), og hvata Diels-Alder hvarfi á milli þeirra.

a. Ef ekkert ensím er til staðar eru átta möguleg myndefni úr Diels-Alder hvarfi milli þessara tveggja efna.

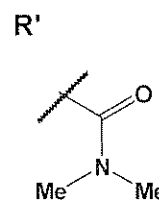
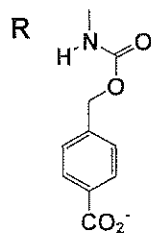
i. Teiknaðu byggingar **einhverra** tveggja mögulegra myndefna hvarfsins, sem eru **staðhverfuisómerar** (regioisomers), í reitina hér fyrir neðan. Notaðu táknin (—) og (.....) í teikningunni til að útskýra rúmefnafræði hvers myndefnis. Notaðu **R** og **R'** sem sýndir eru hér fyrir neðan til að tákna sethópana og sem taka ekki beinan þátt í hvarfinu.



diene



dienophile



--	--

Nafn:

Kóði:

ii. Teiknaðu byggingar **einhverra** tveggja af mögulegum myndefnum hvarfsins, sem eru **handhverfur** (enantiomers), í reitina hér fyrir neðan. Notaðu táknið (—) og (.....) á myndinni til að útskýra rúmefnafræði hvers myndefnis. Notaðu **R** og **R'** eins og í lið (i).

--	--

iii. Teiknaðu byggingar **einhverra** tveggja af mögulegum myndefnum hvarfsins, sem eru **fjölhverfur** (diastereomers), í reitina hér fyrir neðan. Notaðu táknið (—) og (.....) á myndinni til að útskýra rúmefnafræði hvers myndefnis. Notaðu **R** og **R'** eins og í lið (i).

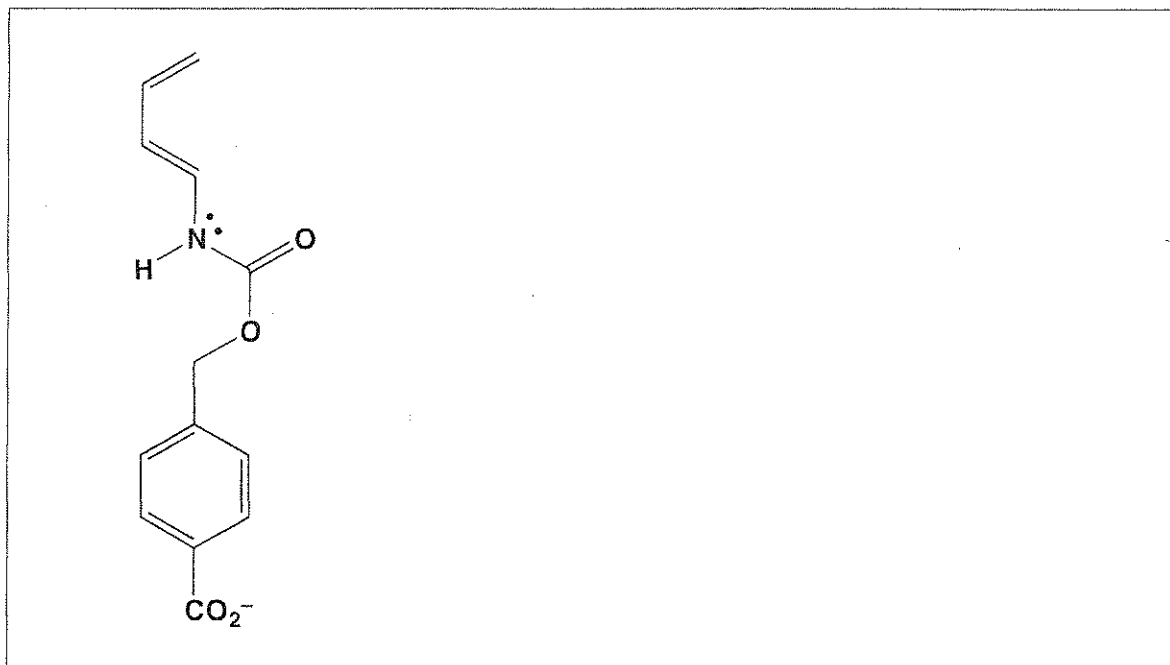
--	--

Nafn:

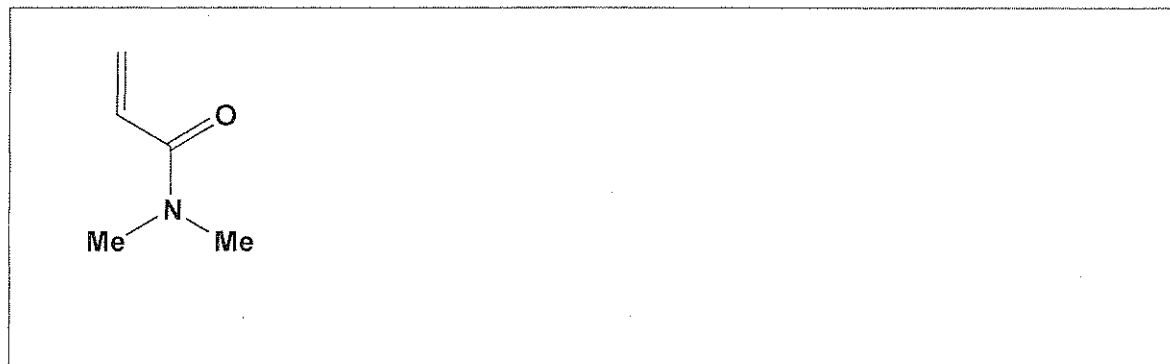
Kóði:

b. Hraði og staðvendni (regioselectivity) Diels-Alder hvarfs er háð verkaninni á milli hvarfefnanna tveggja. Byggingar dienes og dienophiles úr lið a eru gefnar hér fyrir neðan.

i. Dragðu hring um það kolefnisatóm í dieninu sem býr yfir auknum rafeindapéttleika og getur þess vegna verið rafeindaveitandi í hvarfinu. Teiknaðu eina vokmynd af dieneinu í reitinn til að rökstyðja svar þitt. Sýndu allar formlegar hleðslur atómanna á vokmyndinni, ef þær eru ekki núll.



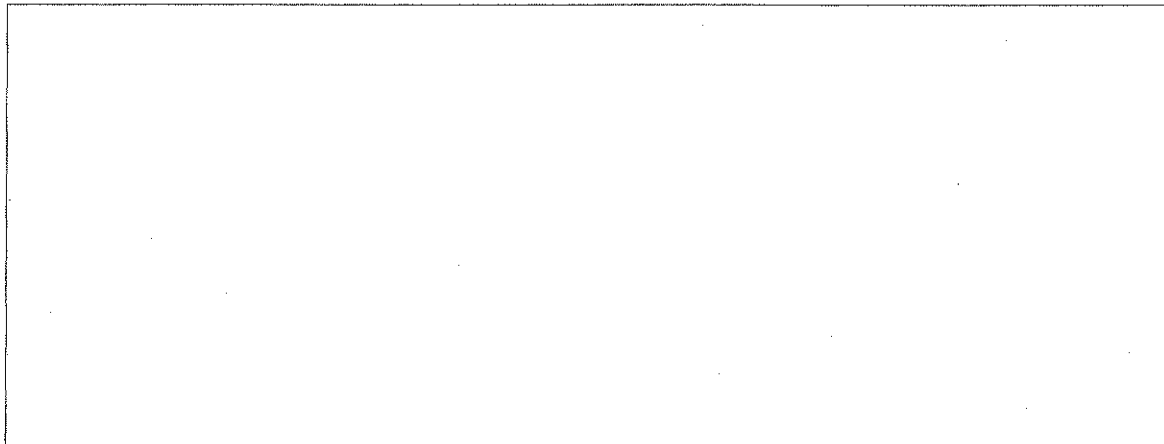
ii. Dragðu hring um það kolefnisatóm í dienophilnum sem býr yfir minni rafeindapéttleika og getur þess vegna verið rafeindapegi í hvarfinu. Teiknaðu eina vokmynd af dienophilnum í reitinn til að rökstyðja svar þitt. Sýndu alla formlega hleðslu atóma í vokmyndinni, ef hleðslan er ekki núll.



Nafn:

Kóði:

iii. Út frá niðurstöðum þínum úr liðum **(i)** og **(ii)** skaltu spá fyrir um staðvendni (regiochemistry) óhvataða Diels-Alder hvarfsins milli diene og dienophile. Teiknaðu aðalmyndefnið. Þú þarft ekki að sýna rúmeffnafræði (stereochemistry) myndefnisins á teikningunni þinni.

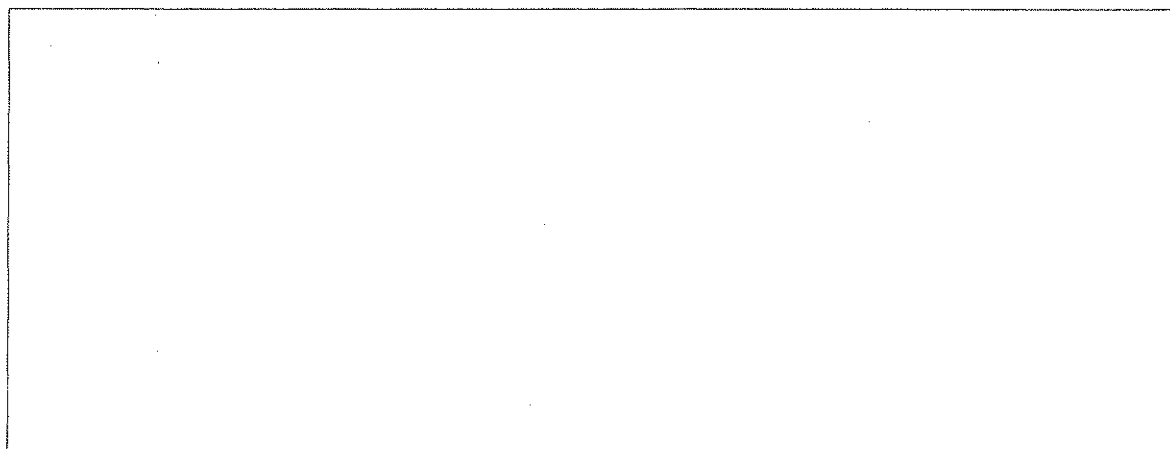
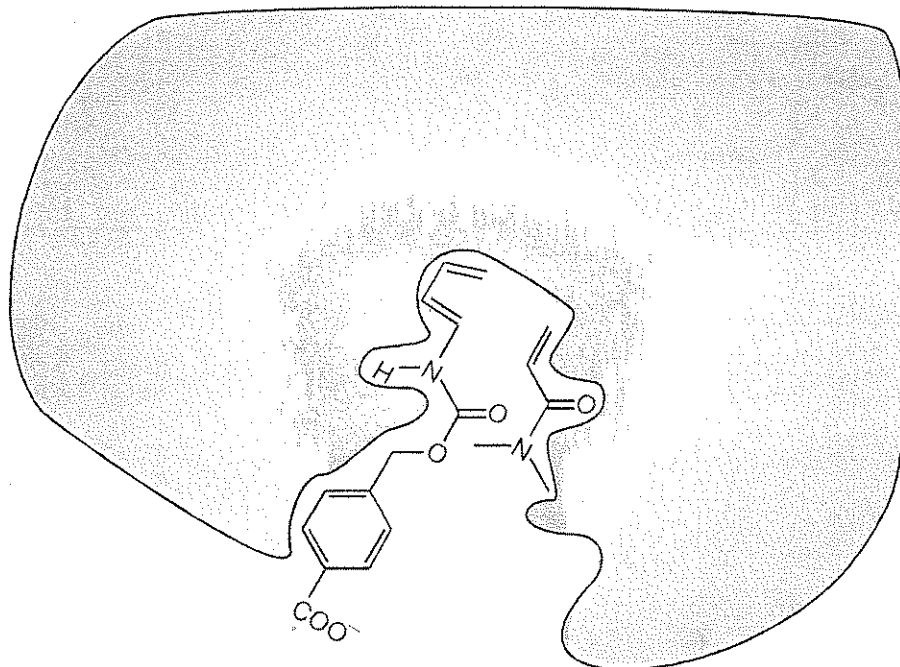


Nafn:

Kóði:

c. Myndin hér fyrir neðan sýnir hvernig Diels-Alder hvarfefni eru bundin við virku stöð ensímsins, áður en þau fara í virkjunarástand hvarfsins. Gráa svæðið táknar þverskurð gegnum ensímið. Dienophilinn er **fyrir neðan** þverskurðarflötinn en dienið **fyrir ofan** hann þegar sameindirnar tvær eru bundnar við virknistöðina.

Teiknaðu byggingu myndefnisins úr ensímhvataða hvarfinu í reitinn hér fyrir neðan. Á myndinni skaltu sýna rúmeftnafræði myndefnisins og notaðu **R** og **R'** eins og þú gerðir í lið a.



Nafn:

Kóði:

d. Skoðaðu eftirfarandi staðhæfingar um ensím (mannert eða náttúrulegt). Fyrir hverja staðhæfingu skaltu merkja við hvort hún sé Rétt eða Röng (dragðu hring utan um “Rétt” eða “Rangt”).

i. Ensím bindast sterkar efnum í virkjunarástandi en hvarfefnum eða myndefnum hvarfsins.

Rétt Rangt

ii. Ensím breyta jafnvægisfasta hvarfsins svo að jafnvægið liggur myndefnunum í hag.

Rétt Rangt

iii. Ensímhvötun eykur ávallt óreiðu (entropy) virkjunarástandsins samanborið við óhvataða hvarfið.

Rétt Rangt

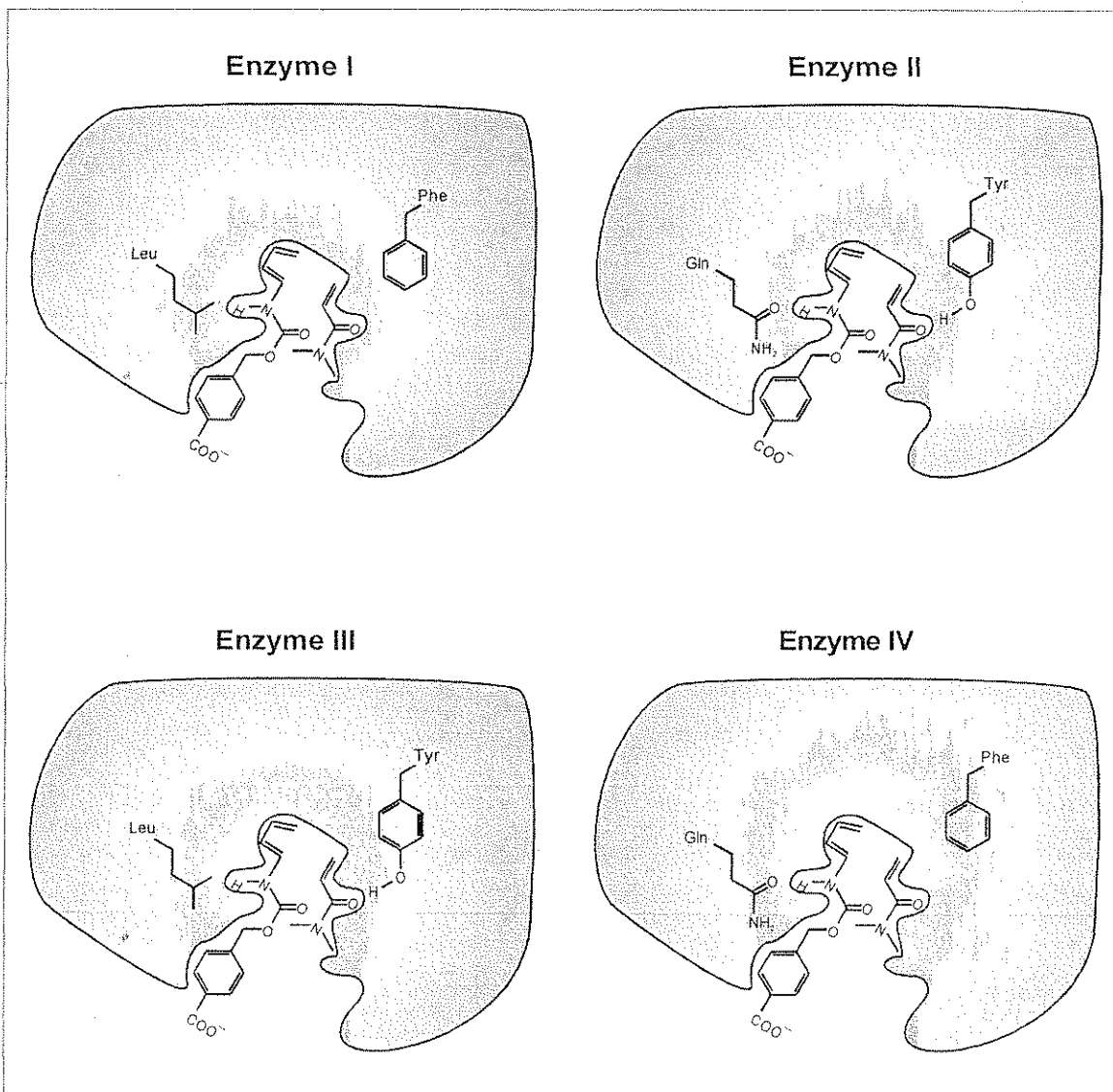
Nafn:

Kóði:

e. Breyttar útgáfur af manngerða ensíminu, með ólíka hvatavirkni, voru útbúnar (ensím I, II, III og IV, sýnd á mynd fyrir neðan). Tvær aminosýrur, sem eru ólíkar í mismunandi ensímum, eru sýndar. Gerðu ráð fyrir að virku hópar ensímsins séu staðsettir nálægt samverkandi hlutum hvarfefnanna þegar þau fara í virkjunarástand í ensíminu.

Hvert af þessum fjórum ensímum veldur mestri hraðaaukningu Diels-Alder hvarfsins, samanborið við óhvataða efnahvarfið?

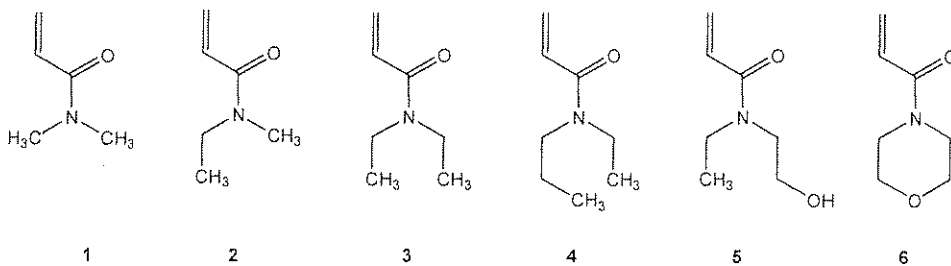
Ensim #



Nafn:

Kóði:

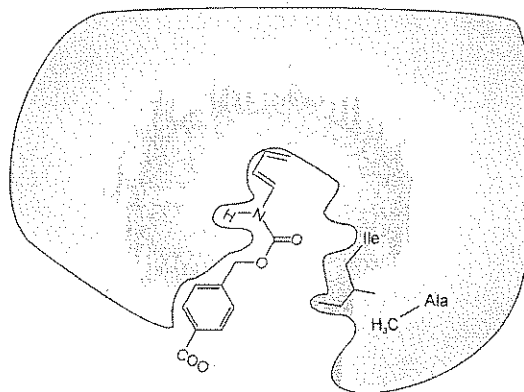
f. Manngerðu ensímin V og VI (sjá fyrir neðan) voru könnuð hversu sértæk þau eru gagnvart dienophile hvarfefnunum 1 - 6, hér fyrir neðan.



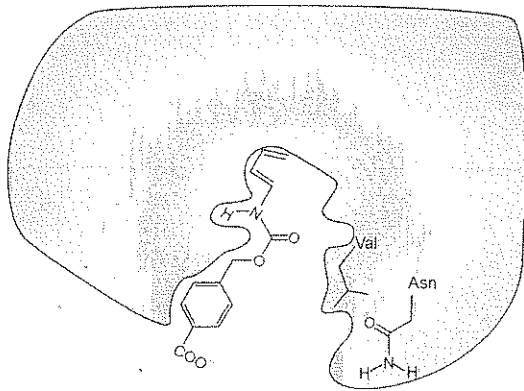
Dienophile **1** hvarfast hraðast í hvarfi hvötuðu með manngerða **ensíminu V** (sjá hé á eftir). Hinsvegar hvata manngerða **ensímið VI** hraðast við annað dienophile. Af dienophilunum sex hér fyrir ofan, hver þeirra hvarfast hraðast í Diels-Alder hvarfi af **ensími VI**?

Dienophile númer

Enzyme V



Enzyme VI

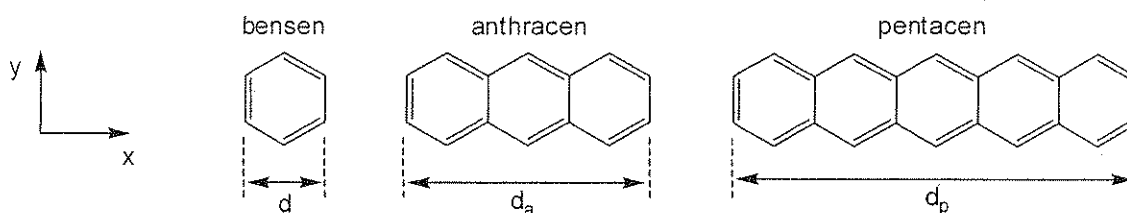


DÆMI 8

8,3% af heild

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

Fjölhringja arómatísk kolvetni (PAH) eru mengandi efni í andrúmslofti. Auk þess eru þau hluti af lífrænum ljósdíóðum og einnig á milli stjarna í geimnum. Þetta dæmi fjallar um svokölluð línuleg PAH, þ.e. þær sameindir sem eru aðeins einn bensenhringur að breidd en lengdin er breytileg. Dæmi um þetta eru bensen, anthracen og pentacen en byggingar þeirra eru sýndar hér fyrir neðan. Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar þessara efna eru háðir því hvernig π -rafeindaskýin eru dreifð í hverri sameind.



- a. Breidd bensenhrings er $d = 240$ pm. Notaðu þessar upplýsingar til að meta láréttar lengdir (eftir x-ás) anthracens og pentacens, d_a og d_p .

Fyrir anthracen, $d_a =$

Fyrir pentacen, $d_p =$

- b. Getum ráð fyrir, til einföldunar, að hægt sé að setja upp líkan þar sem π -rafeindir bensens eru einskorðaðar við fering. Í þessu líkani má líta á samstæðu (conjugated) π -rafeindir PAH-hringja sem frjálsar agnir í tvívíðum rétthyrningi í x - y plani.

Fyrir rafeindir í tvívíðum rétthyrningi eftir x - og y -ásnum, eru orkuástönd rafeindanna fengin með

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

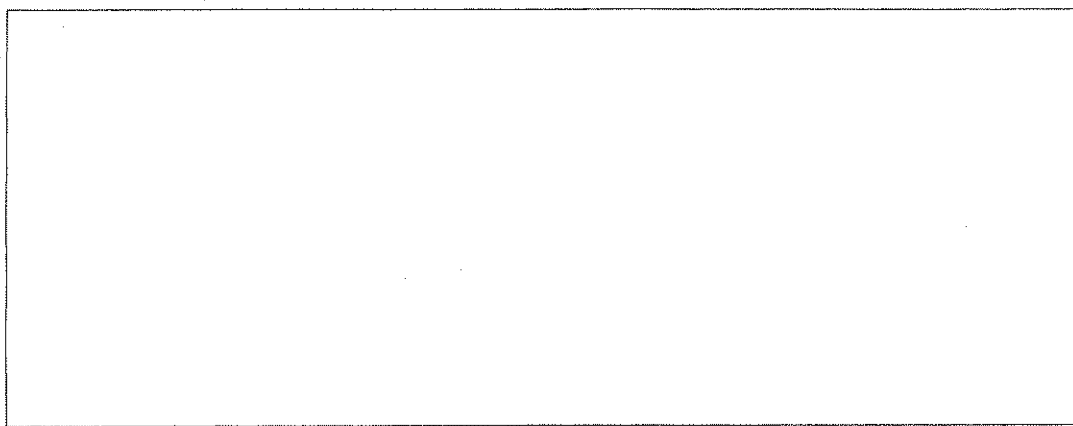
Nafn:

Kóði:

Í þessari jöfnu eru n_x og n_y skammtatölur orkuástands, og eru gildi þeirra heiltölur á bilinu 1 til ∞ , h er fasti Plancks, m_e er massi rafeindar og L_x og L_y eru lengd og breidd rétthyrningsins.

Í þessu dæmi skalt þú líta á π -rafeindir PAH-hringjanna sem agnir í tvívíðum rétthyrningi. Í þessu tilviki eru skammtatölurnar n_x og n_y **óháðar**.

i. Í þessu dæmi er gert ráð fyrir að x - og y -víddir bensen-einingar hafi báðar lengdina d . Leiddu út almenna formúlu fyrir skammtaða orku línulegra PAH-hringja sem fall af skammtatölunum n_x og n_y , lengdinni d , fjölda samfastra hringja w , og grunnföstum h og m_e .



ii. Á myndinni hér fyrir neðan er sýnt í grófum dráttum orkuprep pentacens, ásamt skammtatölunum n_x og n_y , fyrir öll þrepin sem eru fyllt með π -rafeindum auk lægsta ófyllta þrepsins. Rafeindir með gagnstæðan spuna eru sýndar með örvum sem vísa upp og niður. Þrepin eru merkt með skammtatölunum $(n_x; n_y)$.

Pentacen:

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

Nafn:

Kóði:

Á myndinni hér fyrir neðan eru sýnd orkuþrep anthracens. Hafðu í huga að sum orkuþrep hafa sömu orkuna. Fylltu inn á myndina réttan fjölda af upp og niður örvum til að tákna π -rafeindir anthracens. Auðu reitirnir í svigunum eru fyrir skammtatölurnar n_x og n_y , sem þú verður einnig að ákvarða. Fylltu inn í þessa auðu reiti gildi n_x og n_y fyrir hvert af fylltu þrepunum og fyrir orkulægsta tóma þrepið/þrepin.

Anthracen:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

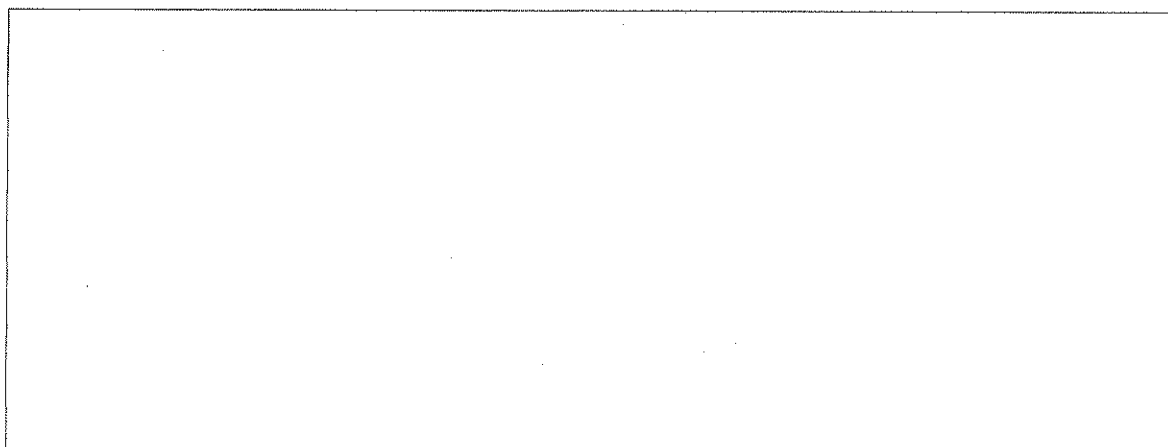
__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Notaðu þetta líkan til að teikna mynd af orkuþrepum bensens og fylltu inn í viðeigandi þrep með rafeindum. Táknaðu hvert þrep á myndinni með samsvarandi n_x og n_y . Ekki gera ráð fyrir að ögn-í-ferningi líkanið sem notað er hér gefi sömu orkuþrep og önnur líkön.



Nafn:

Kóði:

iv. Oft er öfugt samband á milli hvarfgirni PAH-hringja og orkubilsins ΔE milli hæsta fyllta orkuþrepsins og lægsta ófyllta orkuþrepsins. Reiknaðu orkubilið ΔE (í Joules) milli hæsta fyllta orkuþrepsins og lægsta ófyllta þrepsins, fyrir bensen, anthracen og pentacen. Notaðu niðurstöður þínar frá liðum ii) og iii), eða notaðu (2, 2) fyrir hæsta fyllta orkuþrepið og (3, 2) fyrir lægsta ófyllta þrepið fyrir báðar sameindirnar (þetta eru ekki endilega réttu gildin).

ΔE fyrir bensen:

ΔE fyrir anthracen:

ΔE fyrir pentacen:

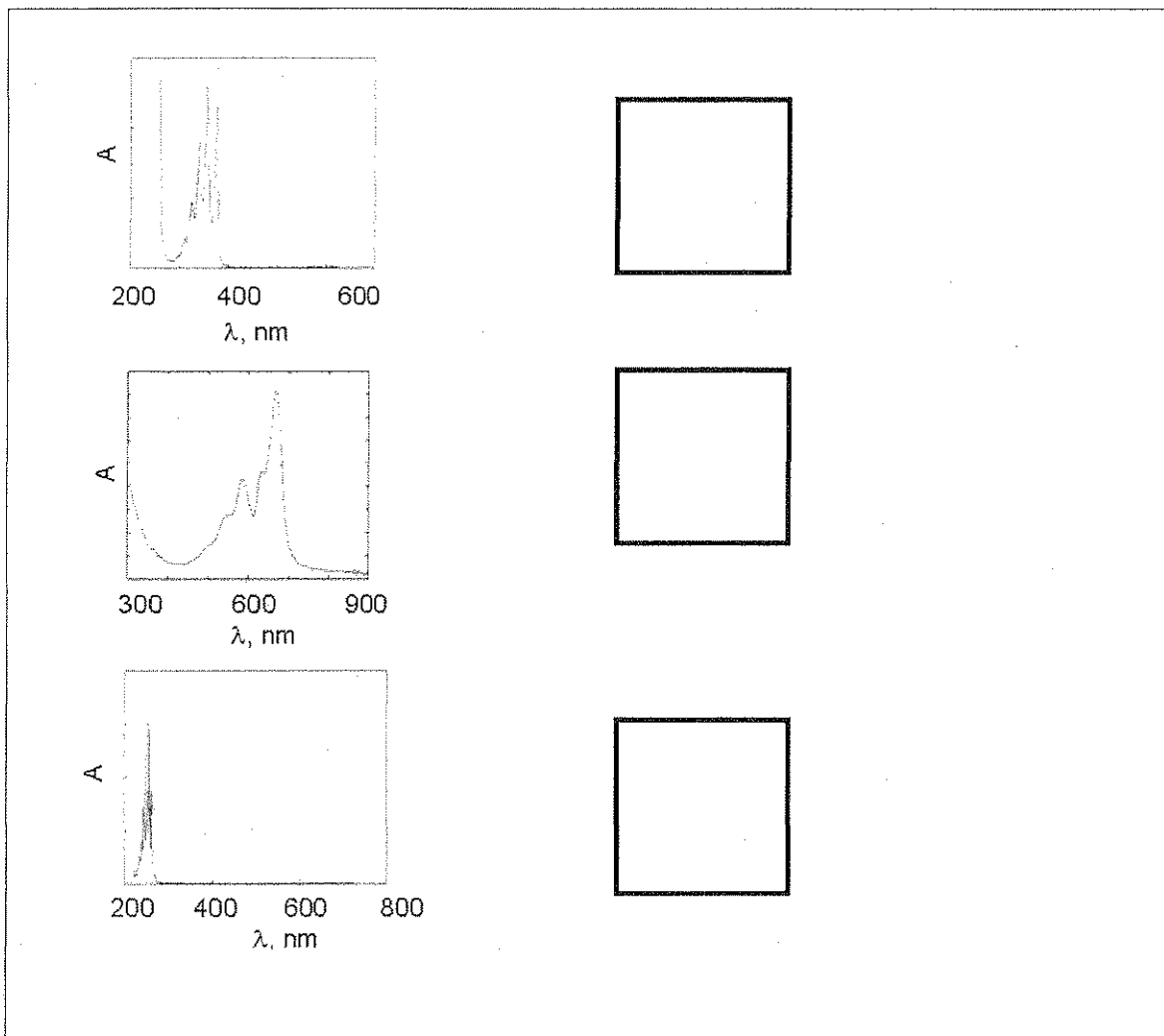
Nafn:

Kóði:

Raðaðu bensen (**B**), anthracen (**A**) og pentacen (**P**) eftir vaxandi hvarfgirni með því að raða bókstöfum efnananna frá vinstri til hægri í reitinn hér fyrir neðan.

Minnsta hvarfgirnin -----> Mesta hvarfgirnin

v. Rafeindagleypniróf (mólargleypni vs. bylgjulengd) fyrir bensen (**B**), anthracen (**A**) og pentacen (**P**) eru sýnd hér fyrir neðan. Nýttu þér skilning þinn á líkaninu ögn-í-rétthyrningi til að ákvarða hvaða sameind samsvarar hvaða rófi með því að rita viðeigandi bókstaf efnis í reitinn hægra megin við hvert róf.

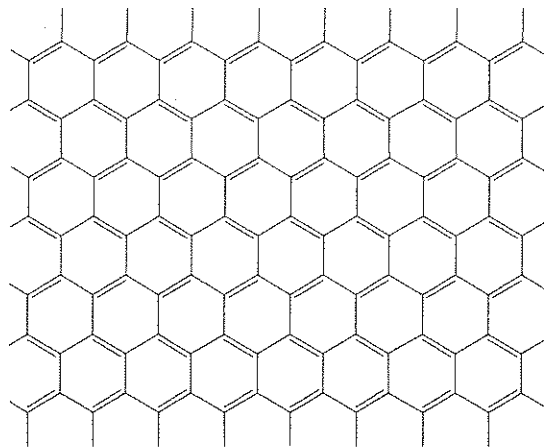


c. Grafen er þynna af kolefnisatómum sem eru tengd saman í tvívítt mynstur sexhyrninga, líku því sem er í býflugnabúum. Hægt er að líta á grafen sem fjölarómatískt kolvetni sem nær óendanlega langt í tvær stefnur. Árið 2010 hlutu Andrei Geim og Konstantin Novoselov Nóbelsverðlaunin í eðlisfræði fyrir grunntilraunir á grafeni.

Nafn:

Kóði:

Skoðaðu grafenþynnuna með lengdirnar $L_x=25$ nm og $L_y=25$ nm. Hluti af þessari þynnuna er sýndur hér fyrir neðan.



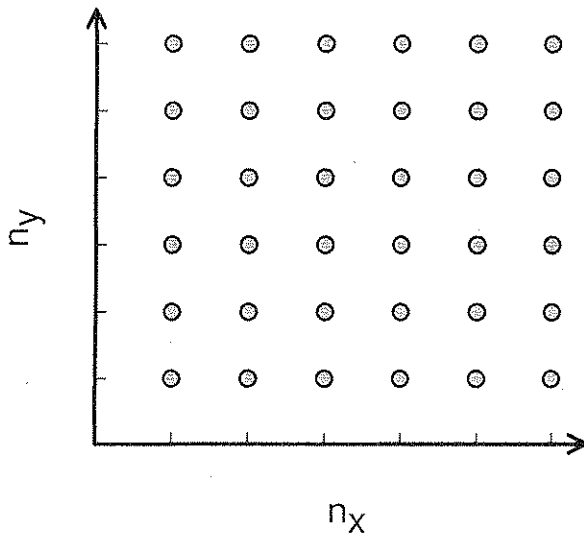
i. Flatarmál 6-kolefna sexhyrnings er ~ 52400 pm². Reiknaðu fjölda π -rafeinda í 25nm×25nm grafen-fleti. Í þessu dæmi mátt þú sleppa rafeindunum á jöðrunum (þ.e. þær sem liggja utan heilla sexhyrninga á myndinni).

Nafn:

Kóði:

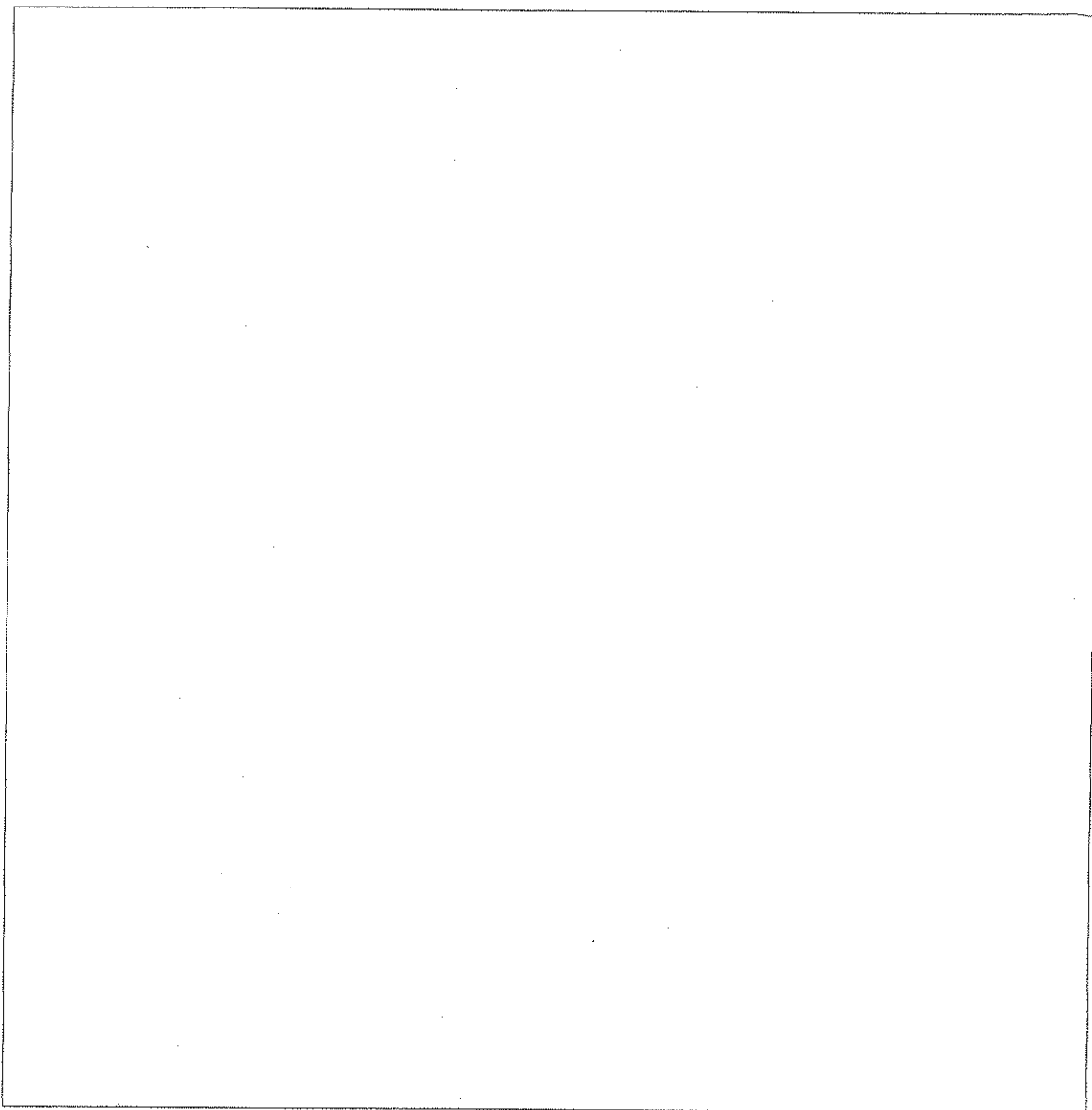
ii. Það er einnig hægt að líta á π -rafeindir grafens sem fjálsar rafeindir í tvívíðum rétthyrningi.

Í kerfum sem innihalda mikinn fjölda rafeinda er ekkert eitt orkuhæsta fyllta þrepið. Í staðinn eru mörg ástönd með svipaða orku en hin sem eftir eru, eru ofar og tóm. Þessi hæstu fylltu ástönd ákvarða svonefnt Fermi-þrep (Fermi level). Fermi-þrepið í grafeni samanstendur af fjölmörgum samsetningum á n_x og n_y skammtatölum. Ákvarðaðu Fermi-þrep $25\text{nm} \times 25\text{nm}$ grafen-flatar miðað við lægsta fyllta þrepið. Orkugildi lægst fyllta þrepsins er ekki núll, en hægt er að gera ráð fyrir að það sé núll. Til að leysa þetta dæmi getur það reynst hjálplegt að sýna (n_x, n_y) skammtaástöndin sem punkta á tvívíðri grind (eins og sýnt er fyrir neðan) og íhuga svo hvernig orkuþrepin eru fyllt með rafeindapörum. Fyrir rafeindafjöldann skaltu nota niðurstöður þínar úr lið (i) eða gildið 1000 (þetta er ekki endilega rétta gildið).



Nafn:

Kóði:



iii. Öfugt samband er milli rafleiðni grafen-líkra efna og orkubilanna milli lægstu tómu þrepanna og hæstu fylltu þrepanna. Notaðu greiningu þína og skilning á π -rafeindum PAH-efna til að segja til um hvort leiðni $25\text{nm} \times 25\text{nm}$ grafenþynnu, við tiltekið hitastig, er minni, jöfn eða meiri en leiðni $1\text{m} \times 1\text{m}$ grafen-fernings (sem er sá stærsti sem er til). Dragðu hring utan um rétta svarið:

minni	jöfn	meiri
-------	------	-------