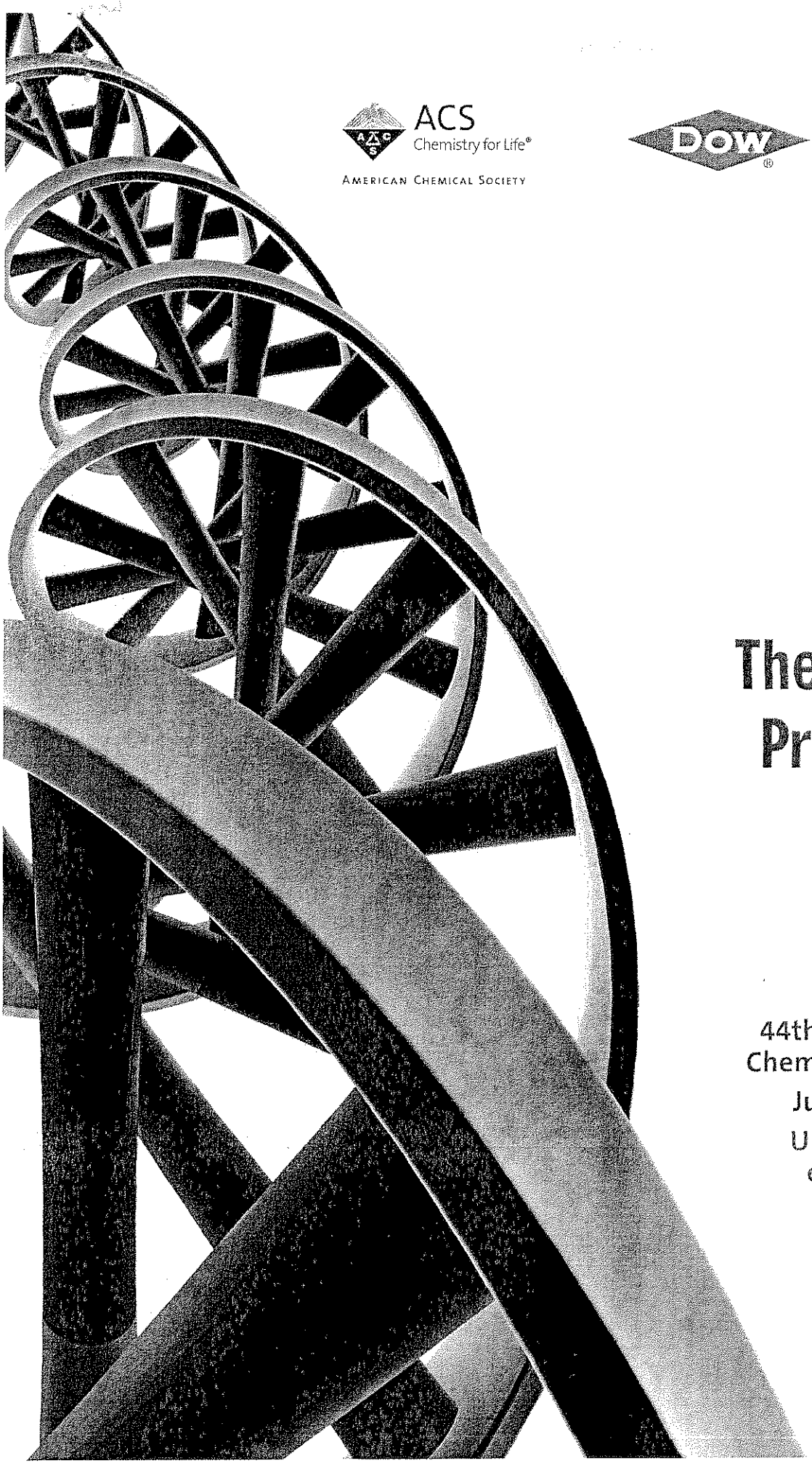


ACS Chemistry for Life®

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

Name: Code: IRN

دستورالعمل

- نام وکد خود را روی تمام صفحات بنویسید.
- این آزمون شامل ۸ سوال و جدول تناوبی در ۴۹ صفحه است.
- برای پاسخگویی به سوالات ۵ ساعت وقت دارید. فقط وقتی **شروع** کنید که به شما دستور شروع **START** داده شود
- فقط از خودکار و ماشین حساب داده شده استفاده کنید.
- جوابها را فقط در کادرهای تعیین شده بنویسید. اگر در خارج از کادرچیزی بنویسید تصحیح نمی شود. اگر نیاز به چرکنویس دارید از پشت صفحات سوالات استفاده کنید.
- محاسبات خود را جاهایی که لازم است در داخل کادرهای داده شده بنویسید. به پاسخ های درست در صورتی نمره کامل داده می شود که نحوه محاسبه نشان داده شده باشد.
- وقتی آزمون تمام شد ، کاغذ ها را در پاکت داده شده قرار دهید. در پاکت را نبندید.
- وقتی دستور توقف **STOP** داده شد باید کارتان را **متوقف** کنید.
- تا کارشناس ها به شما اجازه ندادند صندلی تان را ترک نکنید.
- نسخه انگلیسی این آزمون فقط در صورت درخواست در اختیارتان قرار می گیرد.

Physical Constants, Formulas and Equations

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

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

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

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

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

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

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

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

Zero of the Celsius scale, 273.15 K

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

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

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

Area of a circle, πr^2

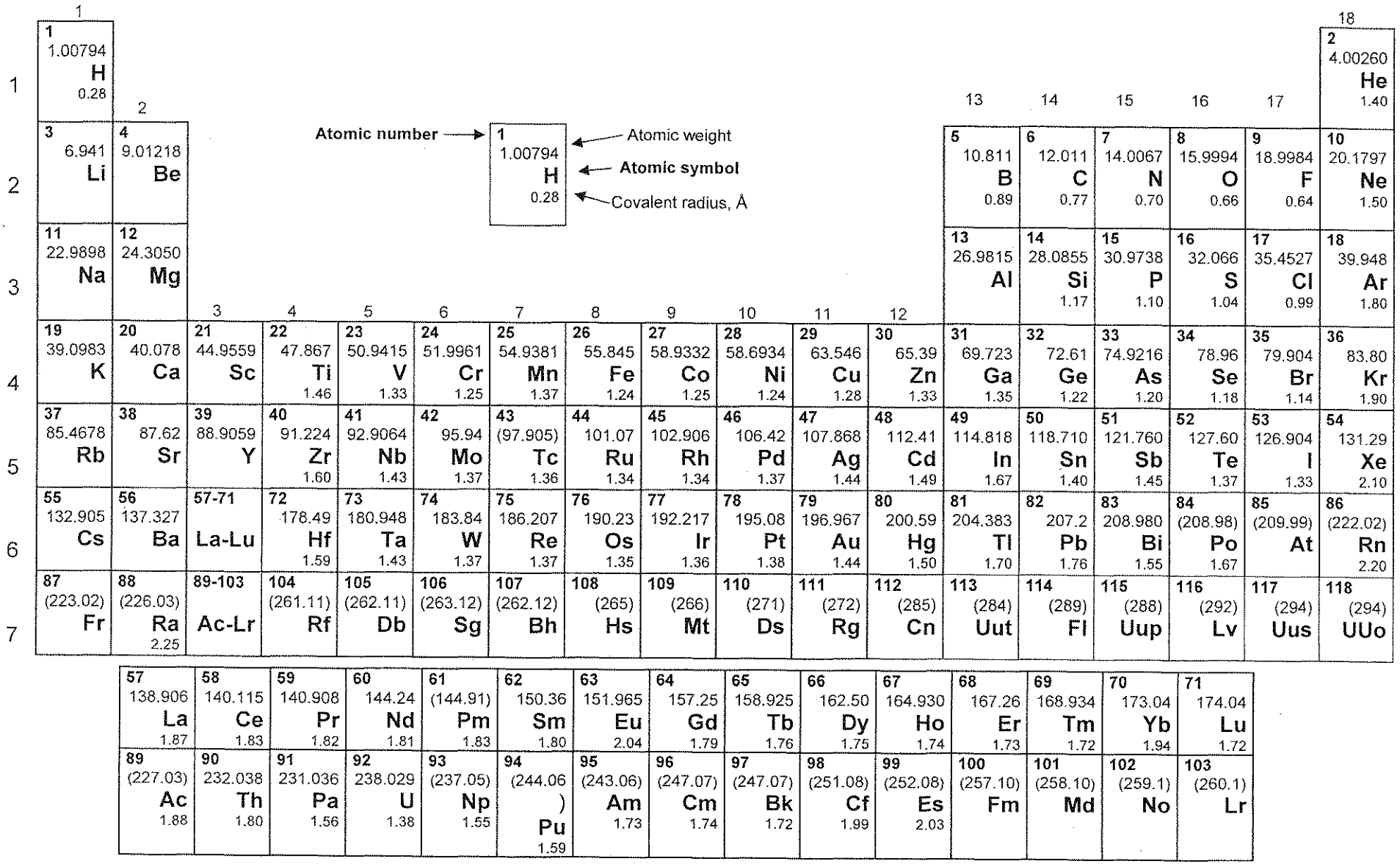
Perimeter of a circle, $2\pi r$

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

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

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

Name: Code: IRN



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.00794 H 0.28																	2 4.00260 He 1.40
2	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
3	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
4	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
5	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
6	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
7	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

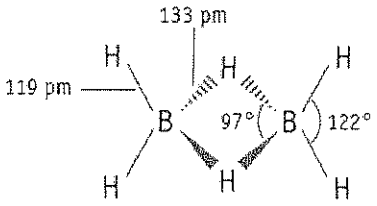
Name: Code: IRN

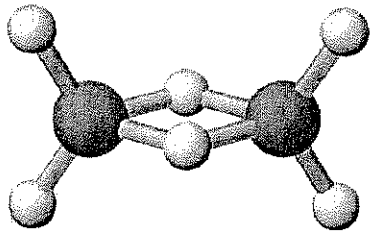
سوال ۱ ۷/۵ ٪ نمره کل

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

a. هیدریدهای بور و سایر ترکیبات بور

شیمی هیدرید بور برای اولین بار توسط آلفرد استوک(۱۹۴۶-۱۸۷۶) توسعه یافت. بیش از ۲۰ هیدرید بور خنثی با فرمول عمومی B_xH_y شناسایی شده است. ساده ترین هیدرید بور ، دی بوران یا B_2H_6 است.





i. با استفاده از اطلاعات زیر فرمول مولکولی دو عضو دیگر این سری از هیدرید های بور، A و B را بدست آورید.

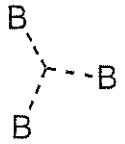
Substance	State (25 °C, 1 bar)	Mass Percent Boron	Molar mass (g/mol)
A	Liquid	83.1	65.1
B	Solid	88.5	122.2

A = _____ **B =** _____

ii. ویلیام لیپسکامپ جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۷۶ بخاطر "مطالعه ساختار پیچیده بوران ها و فهم نحوه پیوند شیمیائی در آنها" دریافت کرد. لیپسکامپ تشخیص داد که *در تمام هیدرید های بور، هر اتم بور یک پیوند دو الکترونی معمولی با حداقل یک اتم H دارد*،(B–H). اما چندین نوع دیگراز پیوند می تواند اتفاق بیفتد، و او روشی برای توصیف ساختار هر بوران با تخصیص یک عدد styx به آن ابداع نمود که در آن:

s = تعداد پل های B—H—B در مولکول

t = تعداد پیوندهای BBB سه مرکزی در مولکول



y = تعداد پیوندهای B -B دو مرکزی در مولکول

x = تعداد گروه های BH_2 در مولکول

عدد *styx* برای B_2H_6 برابر ۲۰۰۲ است. یک ساختار برای تترا بوران، B_4H_{10} با عدد *styx* برابر ۴۰۱۲ پیشنهاد کنید.

iii. یک ترکیب جالب توجه از بور ، کربن، کلر و اکسیژن تشکیل شده است، (B_4CCl_6O) .اندازه گیری های طیفی نشان می دهد که مولکول شامل دو نوع اتم B با هندسه چهاروجهی و مسطح مثلثی بترتیب ، به نسبت ۱ به ۳ می باشد. همچنین این طیف با یک CO با پیوند سه گانه نیز سازگاری دارد. با دانستن اینکه فرمول مولکولی ترکیب B_4CCl_6O می باشد یک ساختار برای این مولکول پیشنهاد کنید.

Structure:

b. ترموشیمی ترکیبات بور

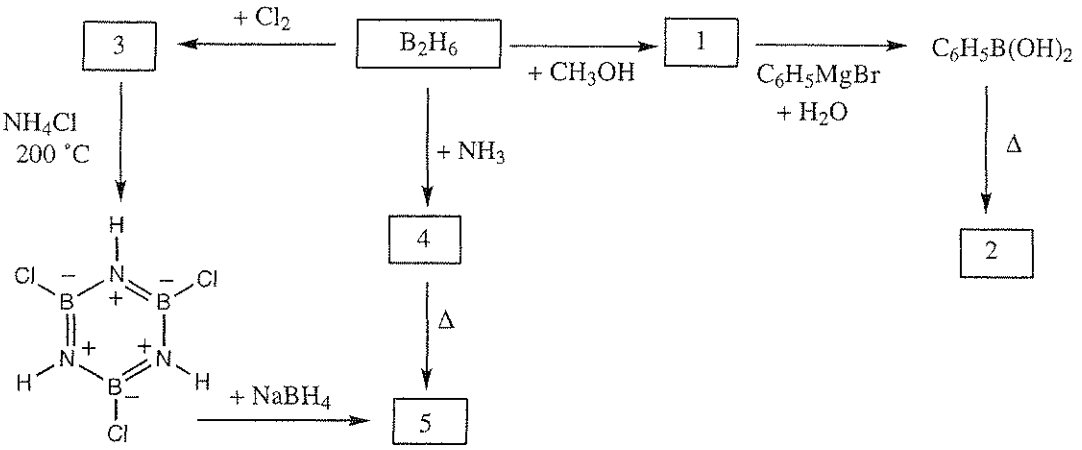
با استفاده از اطلاعات زیر آنتالپی تفکیک پیوند ساده B—B را در $B_2Cl_4(g)$ تخمین بزنید:

Bond	**Bond Dissociation Enthalpy (kJ/mol)**
B–Cl	443
Cl–Cl	242

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

c. شیمی دی بوران

ساختار ترکیباتی که در تصویر زیر با شماره مشخص شده را تعیین کنید. تمام ترکیباتی که با شماره مشخص شده اند دارای بور می باشند.



توجه:

a. نقطه جوش ترکیب 5 برابر 55 °C است.

b. در تمام واکنشها مقدار اضافی از **مواد** استفاده شده است.

c. نزول نقطه انجماد برای 0.312 g ترکیب 2 در 25.0 g بنزن برابر 0.205 °C می باشد.
ثابت نزول نقطه انجماد برای بنزن برابر5.12 °C/molal است.

Name: Code: IRN

Number	Molecular Structure of Compound
1	
2	
3	
4	
5	

سوال۲ ۷/۸ ٪ نمره کل

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

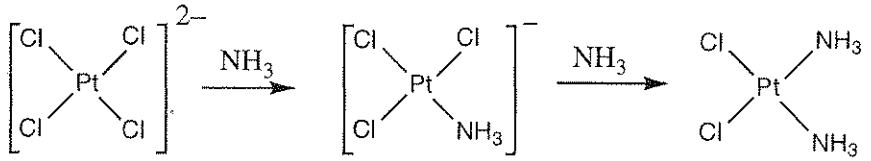
ترکیبات پلاتین (II) ، ایزومری و اثر ترانس

پلاتین و سایر فلزات گروه ۱۰ کمپلکس های مسطح مربعی تشکیل می دهند و مکانیسم واکنش های آنها خیلی زیاد مورد مطالعه قرار گرفته است. برای مثال مشخص شده که واکنشهای تعویض لیگاند در این کمپلکس ها با حفظ شیمی فضائی انجام می شود.

همچنین مشخص شده که سرعت تعویض لیگاند X با Y به ماهیت لیگاند ترانس نسبت به لیگاند X ، یعنی لیگاند T بستگی دارد. این *اثر ترانس* نامیده می شود. هنگامی که T یکی از مولکولها یا یونهای فهرست زیر باشد، سرعت تعویض در موقعیت ترانس از چپ به راست کاهش می یابد.

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

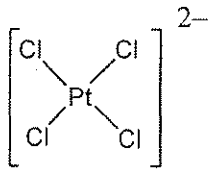
تهیه ایزومر سیس و ترانس $Pt(NH_3)_2Cl_2$ بستگی به اثر *ترانس* دارد. ایزومر سیس که در شیمی درمانی به کار می رود و به cisplatin معروف است ، از واکنش K_2PtCl_4 با آمونیاک تهیه می شود.



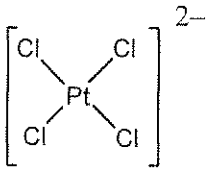
i. تمام ایزومرهای فضائی ترکیب مسطح مربعی پلاتین(II) با فرمول $Pt(py)(NH_3)BrCl$ را رسم کنید. (py=pyridine,C_5H_5N)

ii. معادلات واکنش، شامل حدواسط ها (در صورت وجود) را برای تهیه هر یک از ایزومرهای فضائی $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ در محلول آبی با استفاده از $PtCl_4^{2-}$ ، NH_3 و NO_2^- بنویسید. واکنشها به طور سینتیکی با اثر ترانس کنترل می شوند.

cis-isomer:



trans-isomer:



b. مطالعات سینتیکی واکنشهای تعویض لیگاند کمپلکسهای مسطح مربعی

تعویض لیگاند X با Y در کمپلکس مسطح مربعی

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

می تواند از هر کدام یا هر دو مسیر زیر انجام شود:

- **تعویض مستقیم**: لیگاند وارد شونده Y به فلز مرکزی متصل شده و یک کمپلکس ۵ کئوردینه تشکیل می دهد که سپس بسرعت لیگاند X را حذف کرده تا محصول ، ML_3Y بدست آید.

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

** = rate determining step مرحله تعیین کننده سرعت , Rate constant = k_Y

- *تعویض همراهی شده توسط حلال*: یک مولکول حلال، S ،به فلز مرکزی متصل شده تا ML_3XS تشکیل شود که سپس X را از دست داده تا ML_3S بدست آید. Y سریعا با S جابجا شده تا ML_3Y حاصل شود.

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

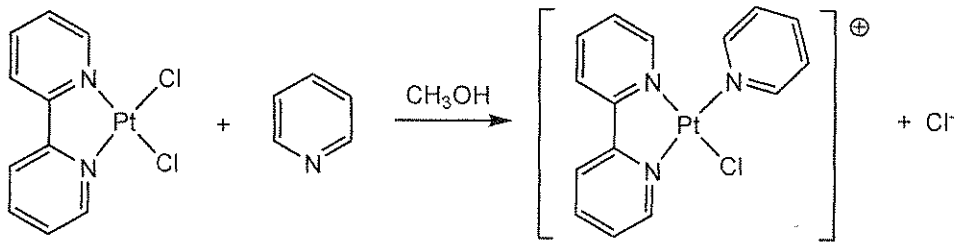
** = rate determining step مرحله تعیین کننده سرعت, Rate constant = k_S

قانون سرعت کلی برای چنین تعویضی بصورت زیر است:

$$Rate = k_s[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

When [Y] >> $[ML_3X]$, then Rate = $k_{obs}[ML_3X]$.

مقادیر k_s و k_Y به واکنش گرها و حلال بستگی دارد. یک مثال تعویض لیگاند Cl^- در کمپلکس پلاتین(II)، $[ML_2X_2]$ ،توسط پیریدین می باشد.(همان معادلات بالا برای ML_3X در اینجا برای ML_2X_2 به کار می روند).



اطلاعات واکنش در ۲۵°C در متانول وقتی غلظت پیریدین (Y) خیلی بیشتر از غلظت کمپلکس پلاتین باشد در جدول زیر داده شده است.

غلظت پیریدین(mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

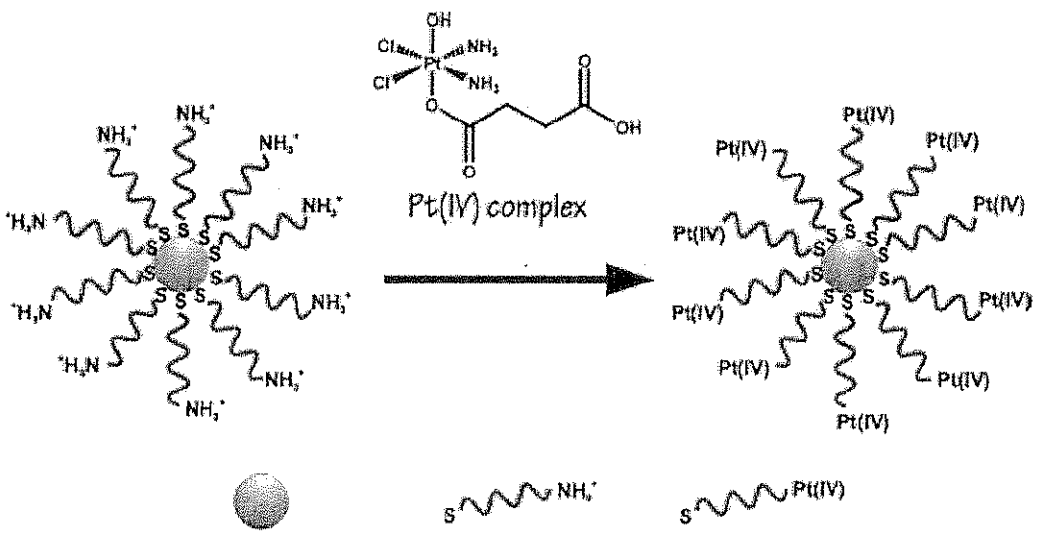
i. مقادیر k_S و k_Y را محاسبه کنید. واحد مناسب برای هر ثابت را مشخص کنید. می توانید از شبکه شطرنجی زیر استفاده کنید.

ii. اگر [pyridine] = 0.10 mol/L باشد کدامیک از گزینه های زیر صحیح است؟(جواب صحیح را تیک بزنید).

قسمت عمده محصول پیریدینی توسط مسیر همراهی شده توسط حلال(k_S) تشکیل می شود.	
قسمت عمده محصول پیریدینی توسط مسیر تعویض مستقیم (k_Y) تشکیل می شود.	
مقادیر مشابهی از محصول از هر دو مسیر تشکیل می شود.	
هیچ نتیجه ای در باره مقدار نسبی محصول تشکیل شده از دو مسیر نمی توان گرفت.	

c. یک عامل شیمی درمانی

گروه پروفسور لیپارد در MIT برای اینکه داروی cisplatin سلول های سرطانی را بهتر پیدا کند، یک کمپلکس پلاتین (IV) را به اولیگو نوکلئوتیدهای (oligonucleotides) متصل به نانوذرات طلا متصل کردند.



در این آزمایش نانوذرات طلا با قطر ۱۳ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت.به هر نانو ذره ۹۰ گروه اولیگو نوکلئوتیدی متصل شد که ۹۸٪ آنها به کمپلکس Pt(IV) متصل بودند. با فرض اینکه ظرف واکنش مورد استفاده برای آزمایش روی سلولها با نانو ذرات Pt(IV) حجمی برابر 1.0 mL داشته باشد و محلول نسبت به Pt غلظتی برابر 1.0 x 10^{-6} M داشته باشد، جرم طلا و پلاتین مصرفی در این آزمایش را محاسبه کنید. (چگالی طلا 19.3 g/cm^3 است).

Mass of platinum

Mass of gold

Name: Code: IRN

سوال ۳ ۷/۵ ٪ نمره کل

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

یونهای تیو مولیبدات از یونهای مولیبدات، MoO_4^{2-} با تعویض اتمهای اکسیژن با اتمهای گوگرد بدست می آیند. بطور طبیعی یونهای تیومولیبدات در مناطقی همچون آبهای عمیق دریای سیاه که در آنجا کاهش بیولوژیکی سولفات باعث تولید H_2S می شود یافت می شود. تبدیل مولیبدات به تیومولیبدات سبب انتقال سریع Mo محلول از آب دریا به رسوبات ته دریا شده و در نتیجه مقدار Mo، که یک عنصر کمیاب ولی ضروری برای حیات است، در آب اقیانوس کم می شود.
تعادلات زیر غلظت های نسبی یونهای مولیبدات و تیومولیبدات را در محلول آبی رقیق کنترل می کند.

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

a . اگر در تعادل ، محلولی شامل 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} و 1×10^{-6} M $H_2S(aq)$ باشد، غلظت MoS_4^{2-} چه مقدار خواهد بود؟

محلول هائی شامل $MoO_2S_2^{2-}$ ، $MoOS_3^{2-}$ و MoS_4^{2-} پیک های جذبی در ناحیه طول موج مرئی در محدوده 395 و 468 nm نشان می دهند. سایر یونها و همچنین H_2S در محدوده طول موج مرئی جذبی ندارند.ضریب جذب مولی (molar absorptivities (ε)) در این دو طول موج در جدول زیر داده شده است.

	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 .محلولی را در نظر بگیرید که در تعادل نیست و شامل مخلوطی از MoS_4^{2-} ، $MoOS_3^{2-}$ و $MoO_2S_2^{2-}$ است و شامل هیچ ذره مولیبدن دار دیگری نیست. غلظت کل تمام ذرات دارای Mo برابر 6.0×10^{-6} M است. در یک سل جذبی 10.0 cm ، جذب محلول در 468 nm برابر 0.365 و در 395 nm برابر 0.213 است. غلظت هر سه آنیون دارای مولیبدن را در این مخلوط محاسبه کنید.

$MoO_2S_2^{2-}$: _____

$MoOS_3^{2-}$: _____

MoS_4^{2-}: _____

c. محلولی که در ابتدا شامل 2.0×10^{-7} MoS_4^{2-} مولار است ، در یک سیستم بسته هیدرولیز می شود. محصول هیدرولیز، H_2S ، انباشته می شود تا به نقطه تعادل برسد. غلظت تعادلی نهائی $H_2S(aq)$ و تمام ۵ آنیون شامل مولیبدن (که MoO_4^{2-} $MoOS_3^{2-}$, $MoO_2S_2^{2-}$, MoO_3S^{2-} و MoS_4^{2-} هستند) را محاسبه کنید. از اینکه تحت شرایط ویژه ای از pH ممکن است H_2S به HS^- یونیزه شود صرف نظر کنید.*(۱/۳ نمره برای نوشتن ۶ معادله مستقل که مسئله را محدود می کند و ۲/۳ نمره برای نوشتن غلظت های صحیح در نظر گرفته شده است.)*

i. شش معادله مستقل بنویسید که ترکیب سیستم را تعیین می کنند.

ii. با استفاده از تقریب های قابل قبول، شش غلظت مورد نظر را با دو رقم با معنی محاسبه کنید.

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

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

Name: Code: IRN

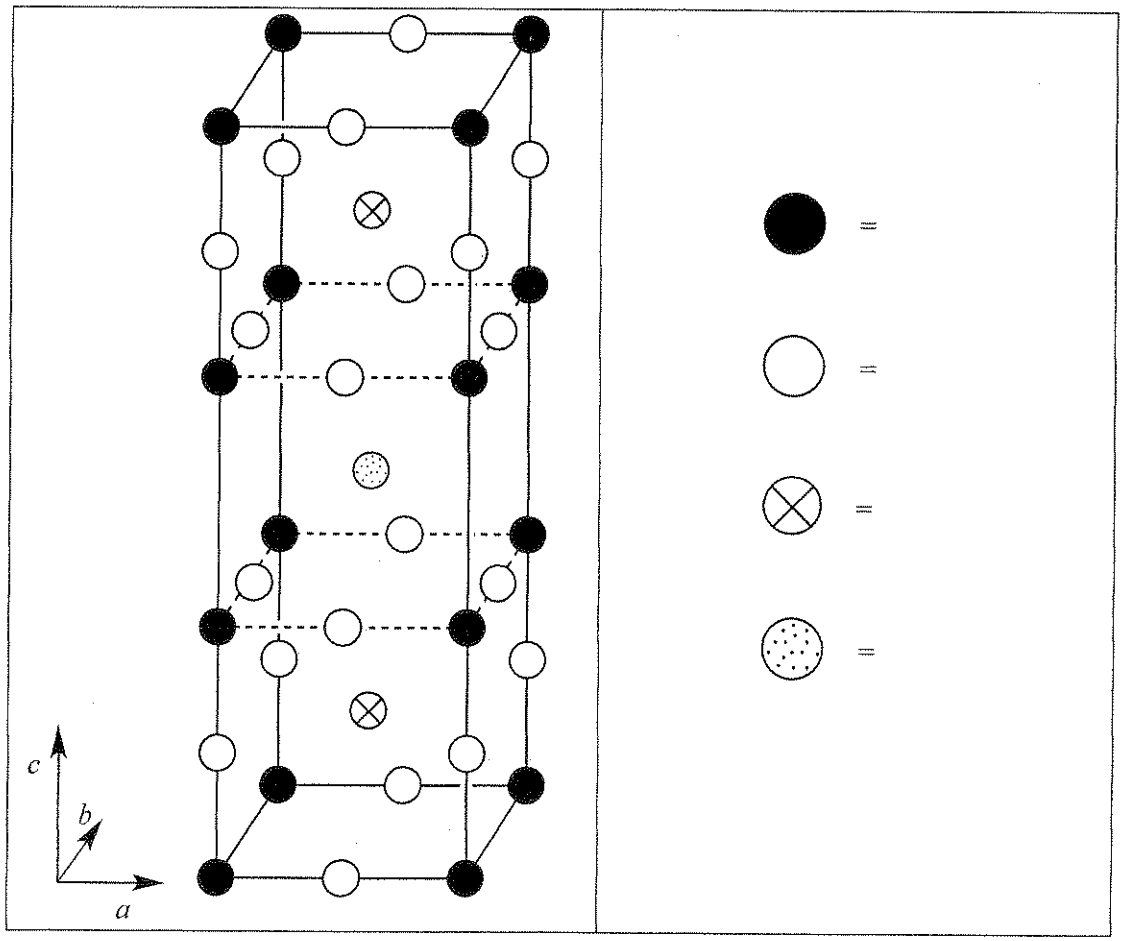
سوال ۴ ۷/۸ ٪ نمره کل

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%

در دهه ۱۹۸۰ دسته ای از ترکیبات سرامیکی کشف شدند که در دمای نسبتا بالا (90 K) خاصیت ابررسانایی نشان می دادند. یکی از این مواد که حاوی ایتریم، باریم، مس و اکسیژن است، "YBCO" نامیده می شود. ترکیب اسمی (nominal) این ماده $YBa_2Cu_3O_7$ است، اما ترکیب واقعی آن به شکل فرمول زیر متغیر است:

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ، $(0 < \delta < 0.5)$.

a. یک سلول واحد از ساختار بلوری ایده ال YBCO در زیر نشان داده شده است. مشخص کنید که هر کدام از دایره ها مربوط به کدام عنصر هستند.



ساختار درست در واقع اورتورومبیک ($a \neq b \neq c$) بوده، اما تقریبا چهار ضلعی است با مقادیر $a \approx b \approx (c/3)$

b. یک نمونه از YBCO با $\delta = 0.25$ با آزمایش پراش اشعه X مورد مطالعه قرار گرفت که در آن از تابش Cu Kα با طول موج ($\lambda = 154.2$ pm) استفاده شد. پیک مربوط به کوچکترین زاویه پراش در مقدار $2\theta = 7.450^\circ$ مشاهده شد. با فرض $a = b = (c/3)$، مقادیر عددی a و c را محاسبه کنید.

$a =$

$c =$

c. چگالی این نمونه از YBCO (با $\delta = 0.25$) را بر حسب $\mathrm{g\ cm^{-3}}$ تخمین بزنید. اگر مقادیر a و c را از قسمت (b) ندارید از $a = 500.$ pm و $c = 1500.$ pm استفاده کنید.

Density =

d. هنگامی که YBCO در محلول آبی 1.0 مولار HCl حل شود، حبابهایی از گاز مشاهده می شود (که ماهیت این گاز توسط کروماتوگرافی گازی، O_2 تشخیص داده شده است). بعد از 10 دقیقه جوشاندن برای خروج گاز حل شده، محلول با مقدار اضافی از محلول KI واکنش داده و به رنگ زرد-قهوه ای در می آید. این محلول را می توان با محلول تیوسولفات تا نقطه پایانی نشاسته تیتر کرد. اگر YBCO را مستقیما به محلولی که نسبت به هر دو HCl و KI ، 1.0 مولار است (در اتمسفر آرگون) بیافزاییم، رنگ محلول زرد-قهوه ای شده ولی هیچ گازی آزاد نمی شود.

i. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که جامد $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ در محلول آبی HCl حل می شود و گاز O_2 آزاد می کند بنویسید.

ii. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که محلول حاصل از قسمت (**i**)، پس از خروج کامل اکسیژن، با مقدار اضافی KI در محلول اسیدی واکنش می دهد بنویسید.

iii. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که محلول حاصل از قسمت (**ii**)، با تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$) تیترمی شود بنویسید.

iv. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که جامد $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ در محلول آبی HCl حاوی مقدار اضافی KI در اتمسفر آرگون حل می شود بنویسید.

e. دو نمونه یکسان از YBCO با یک مقدار نامعلوم δ آماده شدند. نمونه اول در 5 mL محلول آبی 1.0 مولار HCl حل شده و گاز O_2 آزاد کرد. پس از جوشاندن، خروج گازها، سرد کردن، و افزودن 10 mL محلول 0.7 مولار KI در اتمسفر آرگون و سرانجام تیتر کردن با محلول تیوسولفات تا نقطه پایانی نشاسته، به مقدار 1.542×10^{-4} مول تیوسولفات نیاز داشت. دومین نمونه YBCO مستقیما به 7 mL از محلولی که نسبت به KI ، 1.0 مولار و نسبت به HCl ، 0.7 مولار بود در اتمسفر آرگون اضافه شد. تیتراسیون این محلول برای رسیدن به نقطه پایانی به 1.696×10^{-4} مول تیوسولفات نیاز داشت.

i. تعداد مولهای Cu را در هر یک از نمونه های YBCO محاسبه کنید.

ii. مقدار عددی δ را برای این نمونه های YBCO محاسبه کنید.

$\delta =$

Name: Code: IRN

سوال ۵ ۷ ٪ کل نمره

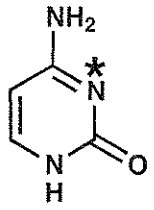
a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problem 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

Deoxyribonucleic Acid (DNA) یکی از مولکول های بنیادی زندگی است. این سوال روش هایی را بررسی می کند که ساختار مولکول DNA ممکن است به طور طبیعی یا به دست بشر تغییر کند.

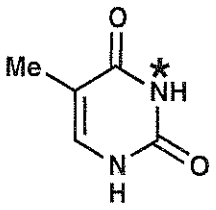
a. بازهای pyrimidine ، cytosine (**C**) و thymine (**T**) را در نظر بگیرید. اتم N-3 (با علامت * نشان داده شده است) در یکی از این بازها یک موقعیت نوکلئوفیلی در آلکیل دار شدن رشته DNA محسوب می شود ، در حالی که در دیگری این طور نیست.

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

i. **انتخاب کنید** در کدام باز، C یا T، اتم N-3 خصلت نوکلئوفیلی بیشتری دارد. (دور آن دایره بکشید)



C



T

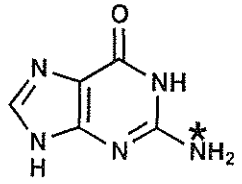
(i)

C **T**

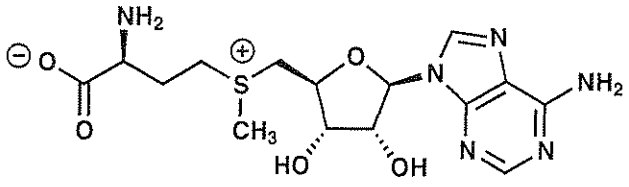
ii. برای مولکولی که انتخاب می کنید دو ساختار رزونانسی مکمل **رسم کنید** که پاسختان را تایید کند. در ساختار های رزونانسی که رسم می کنید ، تمام بارهای قراردادی غیر صفر را روی اتم ها نشان دهید.

(ii)

b. یکی از تغییراتی که در DNA در طبیعت اتفاق می افتد متیل دار شدن **guanine (G)** در موقعیت نشان داده شده با علامت (*) است که به کمک S-adenosyl methionine (SAM) انجام می شود. ساختارهای هر دو محصول واکنش بین guanine و SAM را **رسم کنید.**

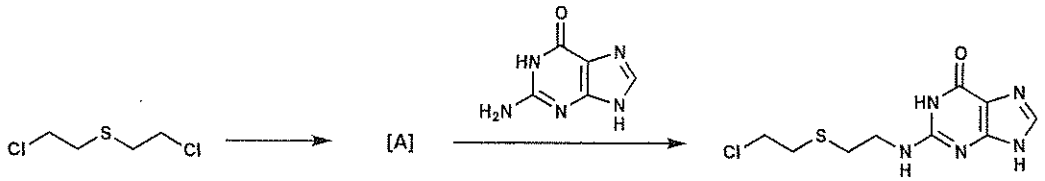


G



SAM

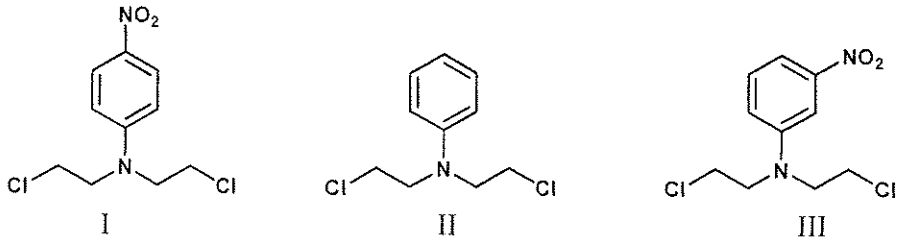
c. یکی از اولین واکنشگرهای الکیله کننده DNA ساخته دست بشر، گاز **mustard** است.



گاز **mustard** به این صورت عمل می کند که ابتدا متحمل یک واکنش درون مولکولی می شود و حدواسط A به دست می آید که مستقیما DNA را آلکیل دار می کند و نظیر واکنشی که در بالا نشان داده شده است، منجر به تشکیل محصولی از **nucleic acid** می شود. ساختار حدواسط فعال A را **رسم کنید.**

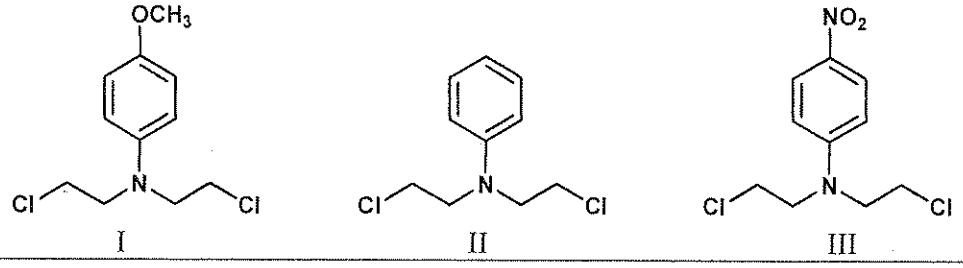
d. موستاردهای نیتروژنی (nitrogen mustards) به شیوه ای مشابه با موستارد گوگردی بخش c واکنش می دهند. فعالیت ترکیب بسته به استخلاف سوم روی نیتروژن ممکن است تغییر کند. فعالیت موستاردهای نیتروژنی با افزایش خصلت نوکلئوفیلی اتم نیتروژن مرکزی، افزایش می یابد. در گروههای موستاردهای نیتروژنی که در زیر نشان داده شده است، **انتخاب کنید** کدامیک از همه فعالتر و کدامیک از همه غیر فعالتر است.

i.



از همه فعالتر (**MOST REACTIVE**):
از همه غیر فعالتر (**LEASTREACTIVE**) :

ii.

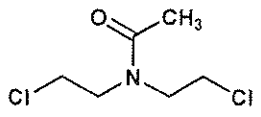


از همه فعالتر(MOST REACTIVE):
از همه غیر فعالتر(LEASTREACTIVE):

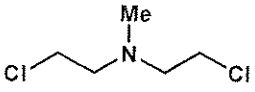
.

.

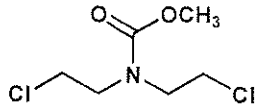
iii.



I



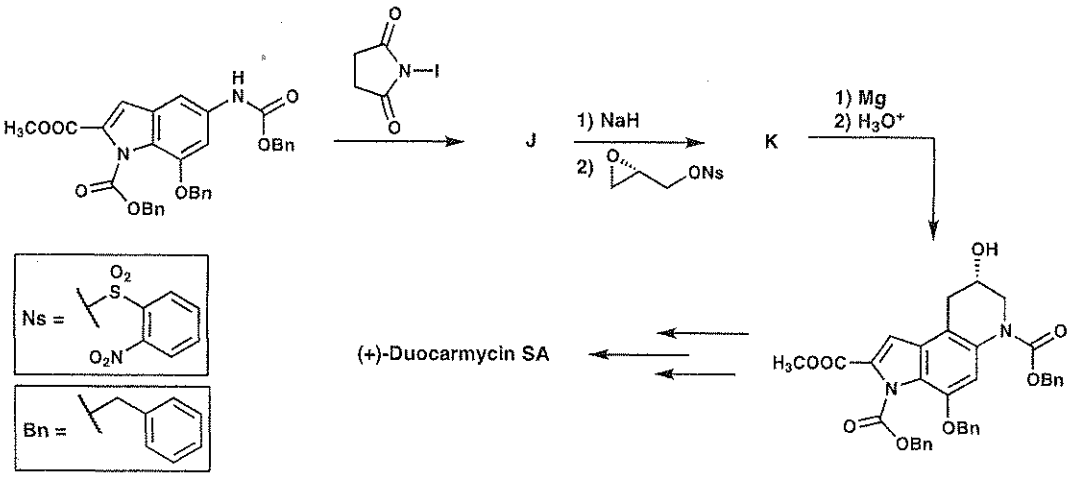
II



III

از همه فعالتر(**MOST REACTIVE**):
از همه غیر فعالتر(**LEAST REACTIVE**):

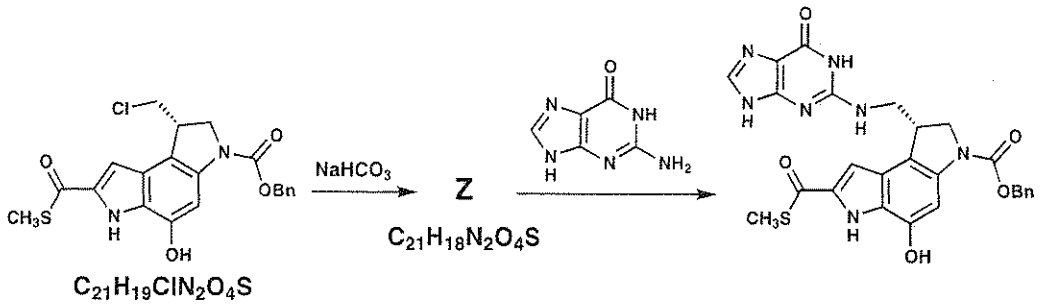
e. دسته هایی از فراورده های طبیعی به عنوان الکیله کننده های DNA عمل می کنند، و از این طریق به خاطر فعالیت ضد تومری که دارند در درمان سرطان به کار می روند. یکی از این دسته ها duocarmycins هستند. مراحل سنتز نامتقارن یکی از این فراورده های طبیعی در پایین نشان داده شده است. ساختارهای ترکیبات J و K را که قابل جداسازی هستند **رسم کنید**.



J	K

Name: Code: IRN

f. برای مطالعه نحوه عملکرد این دسته از فراورده های طبیعی (duocarmycins) مولکول های کوچکی سنتز شدند. یکی از آنها تیو استر(thioester) نشان داده در پایین است. ساختار حدواسط فعال Z را **رسم کنید**.

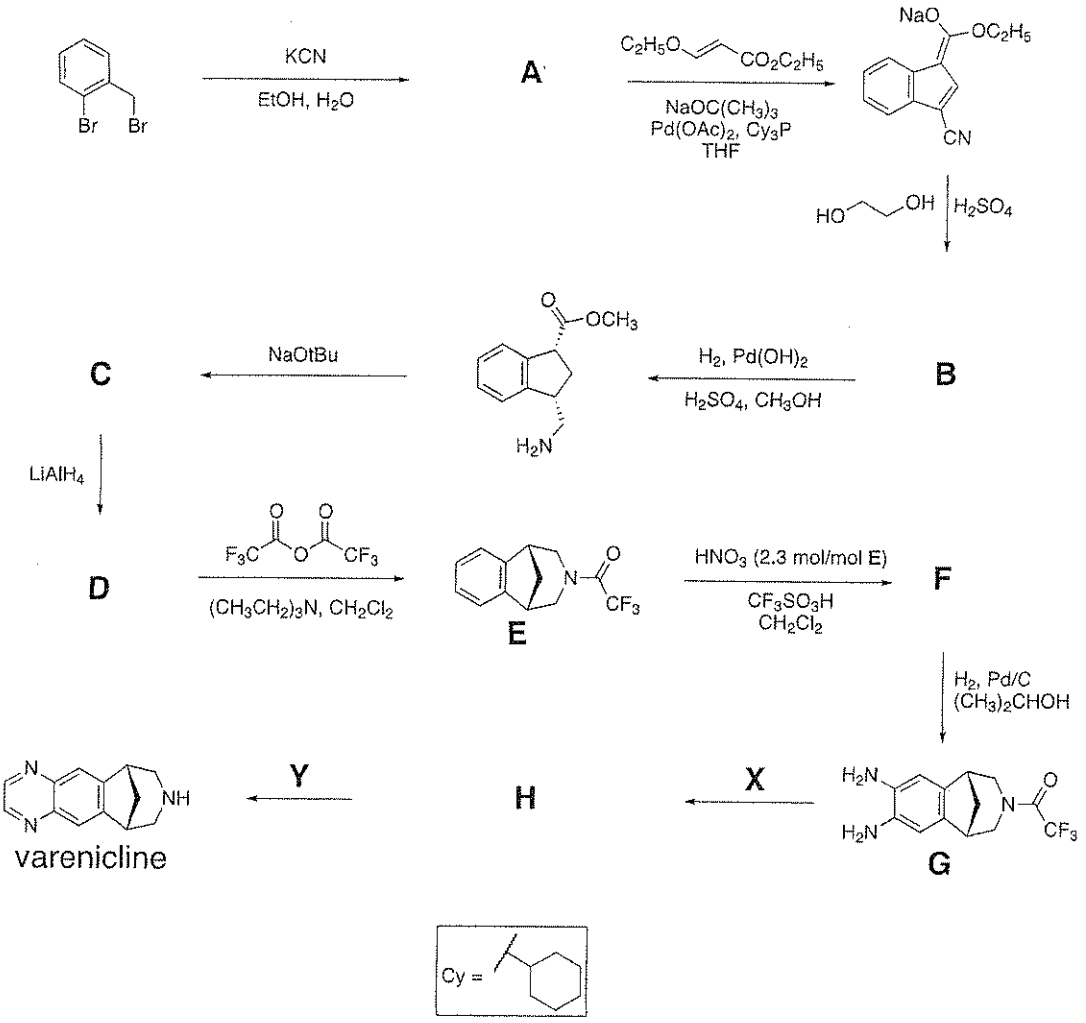


Name: Code: IRN

سوال ۶ ۶/۶ ٪ نمره کل

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

Varenicline که در درمان اعتیاد به دخانیات استفاده می شود به روش زیر سنتز می شود. تمام ترکیباتی که با حروف (A – H) نشان داده شده اند بدون بار و قابل جداسازی هستند.



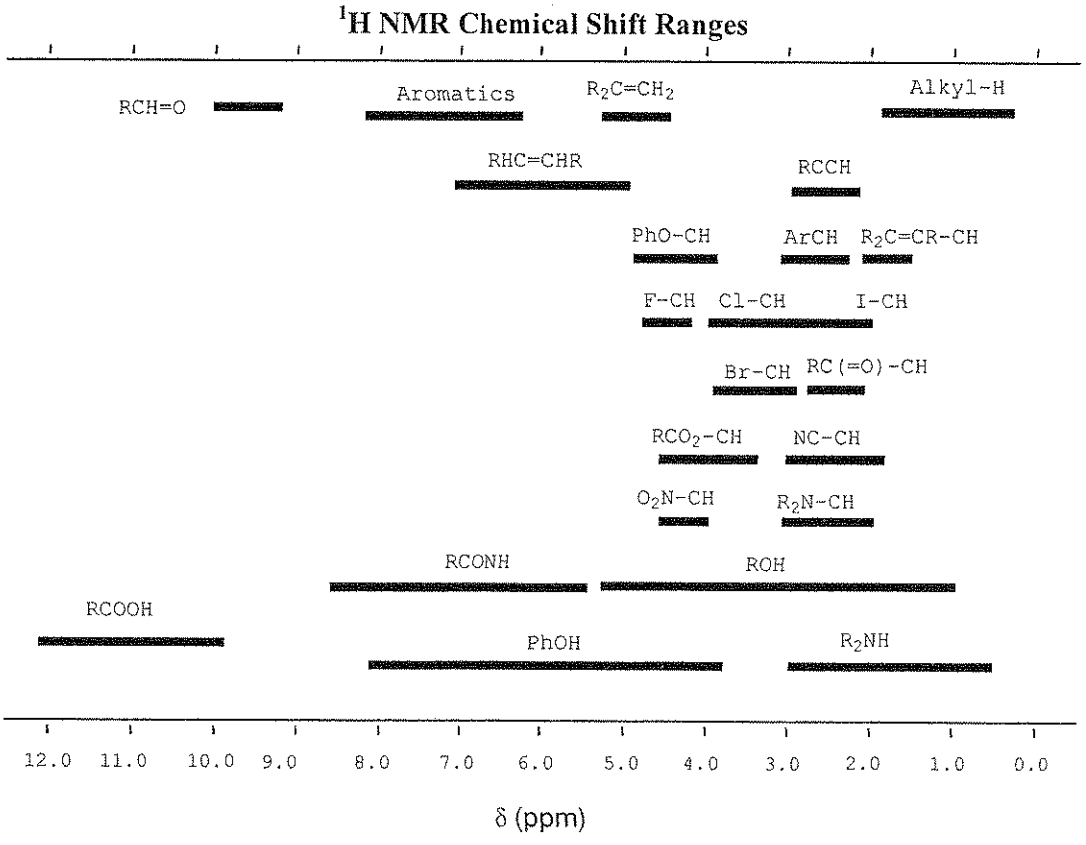
a. ساختاری برای A پیشنهاد کنید.

A

b. ساختاری برای B پیشنهاد کنید که با اطلاعات ^{1}H-NMR زیر تطبیق داشته باشد.

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 غیر هم ارز), 4.97 (triplet, 2H, J = 7.8 Hz), 4.85 (triplet, 2H, J = 7.8 Hz)

B



c. ساختاری برای ترکیبات C ، D و F پیشنهاد کنید.

C	**D**
F	

d. واکنشگرهای X و Y را پیشنهاد کنید که G را به *varenicline* تبدیل کنند ، و ساختار حدواسط قابل جداسازی *H را رسم کنید*

X	**Y**
H	

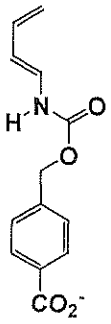
سوال ۷ ۷/۵ ٪ نمره کل

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

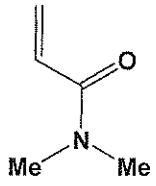
به منظورکاتالیز کردن واکنش Diels-Alder بین دو ماده اولیه زیر (diene و dienophile) یک آنزیم مصنوعی طراحی شد.

a. وقتی واکنش Diels-Alder بین این دومولکول بدون حضور آنزیم انجام می شود، امکان تشکیل هشت محصول وجود دارد.

i. از بین محصولات محتمل، دو ساختار را که نسبت به هم **ایزومر ناحیه ای (regioisomers)** باشند، در کادرهای تعیین شده در پایین رسم کنید. برای نشان دادن شیمی فضایی در رسم کردن ساختارها از علامت های (—) و (⋯) استفاده کنید. برای نشان دادن استخلافاتی در مولکول ها که مستقیما در واکنش شرکت نمی کنند از **R** و **R′** که در پایین تعریف شده استفاده کنید.

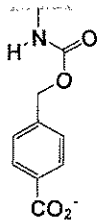


diene

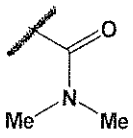


dienophile

R



R'

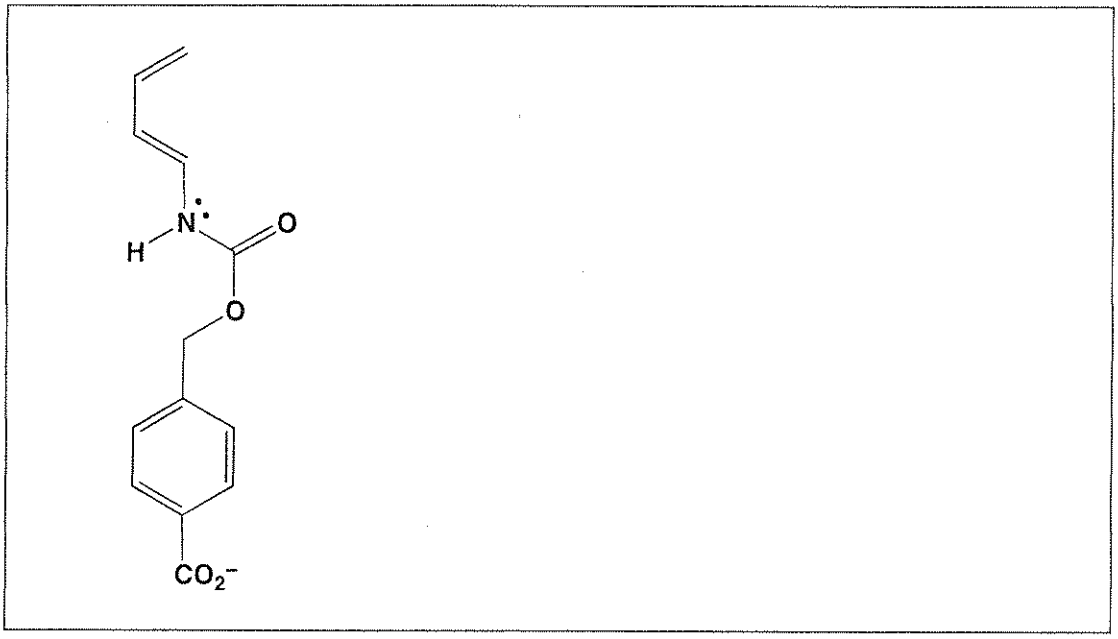


ii. از بین محصولات محتمل، دو ساختار را که نسبت به هم **انانتیومر (enantiomer)** باشند، در کادرهای تعیین شده در پایین رسم کنید. برای نشان دادن شیمی فضایی در رسم کردن ساختارها از علامت های (—) و (‧‧‧‧) استفاده کنید. از **R** و **R′** مشابه بخش (i) استفاده کنید.

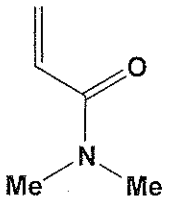
iii. از بین محصولات محتمل، دو ساختار را که نسبت به هم دیاسترئومر **(diastereomers)** باشند، در کادرهای تعیین شده در پایین رسم کنید. برای نشان دادن شیمی فضایی در رسم کردن ساختارها از علامت های (—) و (‧‧‧‧) استفاده کنید. از **R** و **R′** مشابه بخش (i) استفاده کنید.

b. سرعت و ناحیه گزینی (regioselectivity) در واکنش Diels-Alder به این بستگی دارد که دو واکنش دهنده از نظر الکترونی تا چه حد مکمل یکدیگرند. ساختارهای دی ان (diene) و دی ان دوست (dienophile) مربوط به بخش a در پایین داده شده است.

i. دور اتم کربنی در دی ان (diene) که چگالی الکترونی افزایش یافته دارد و بنابراین می تواند در واکنش به عنوان الکترون دهنده (electron donor) عمل کند دایره بکشید. برای دی ان در کادر داده شده یک ساختار رزونانسی رسم کنید که جواب شما را تایید کند. در ساختار رزونانسی که رسم می کنید، تمام بارهای قراردادی غیر صفر را روی اتم ها نشان دهید.



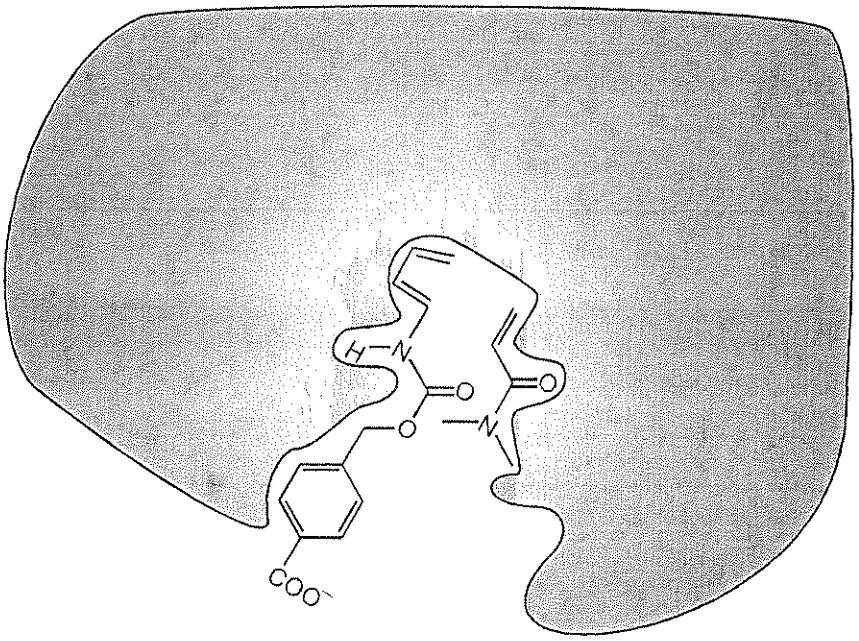
ii. دور اتم کربنی در دی ان دوست (dienophile) که چگالی الکترونی کاهش یافته دارد و بنابراین می تواند در واکنش به عنوان الکترون گیرنده (electron acceptor) عمل کند دایره بکشید. برای دی ان دوست در کادر داده شده یک ساختار رزونانسی رسم کنید که جواب شما را تایید کند. در ساختار رزونانسی که رسم می کنید، تمام بارهای قراردادی غیر صفر را روی اتم ها نشان دهید.



iii. بر اساس گمارش هایتان (assignments) در بخش های **(i)** و **(ii)**، ناحیه گزینی واکنش Diels-Alder کاتالیز نشده بین دی ان و دی ان دوست را پیش بینی کرده و محصول اصلی واکنش را رسم کنید. نیازی نیست که شیمی فضایی محصول را در ساختار خود نشان دهید.

c. شکل زیر واکنش دهنده های Diels-Alder را نشان می دهد که در سایت فعال آنزیم مصنوعی قبل از اینکه به حالت گذار برای تشکیل محصول برسند، پیوند شده اند. ناحیه ای که با رنگ خاکستری نشان داده شده یک برش عرضی از آنزیم را نشان می دهد. وقتی دو مولکول در سایت فعال آنزیم که نشان داده شده است پیوند می شوند، دی ان دوست **پایین** صفحه برش عرضی و دی ان **بالای** صفحه برش عرضی است.

ساختار محصول واکنش کاتالیز شده با آنزیم را در کادر داده شده رسم کنید. در رسم ساختار، شیمی فضایی محصول را نشان دهید و از **R** و **R′** مشابه با سوال بخش a ، استفاده کنید.



d. عبارات زیر را در مورد آنزیم ها (مصنوعی و طبیعی) بررسی کنید. مشخص کنید هر عبارت درست (True) یا غلط (False) است (دور درست "True" یا غلط "False" یک دایره بکشید)

i. آنزیم ها به حالت گذار در مقایسه با واکنش دهنده ها یا محصولات محکم تر پیوند می شوند.

True **False**

ii. آنزیم ها ثابت تعادل واکنش را به نفع تشکیل محصول، تغییر می دهند.

True **False**

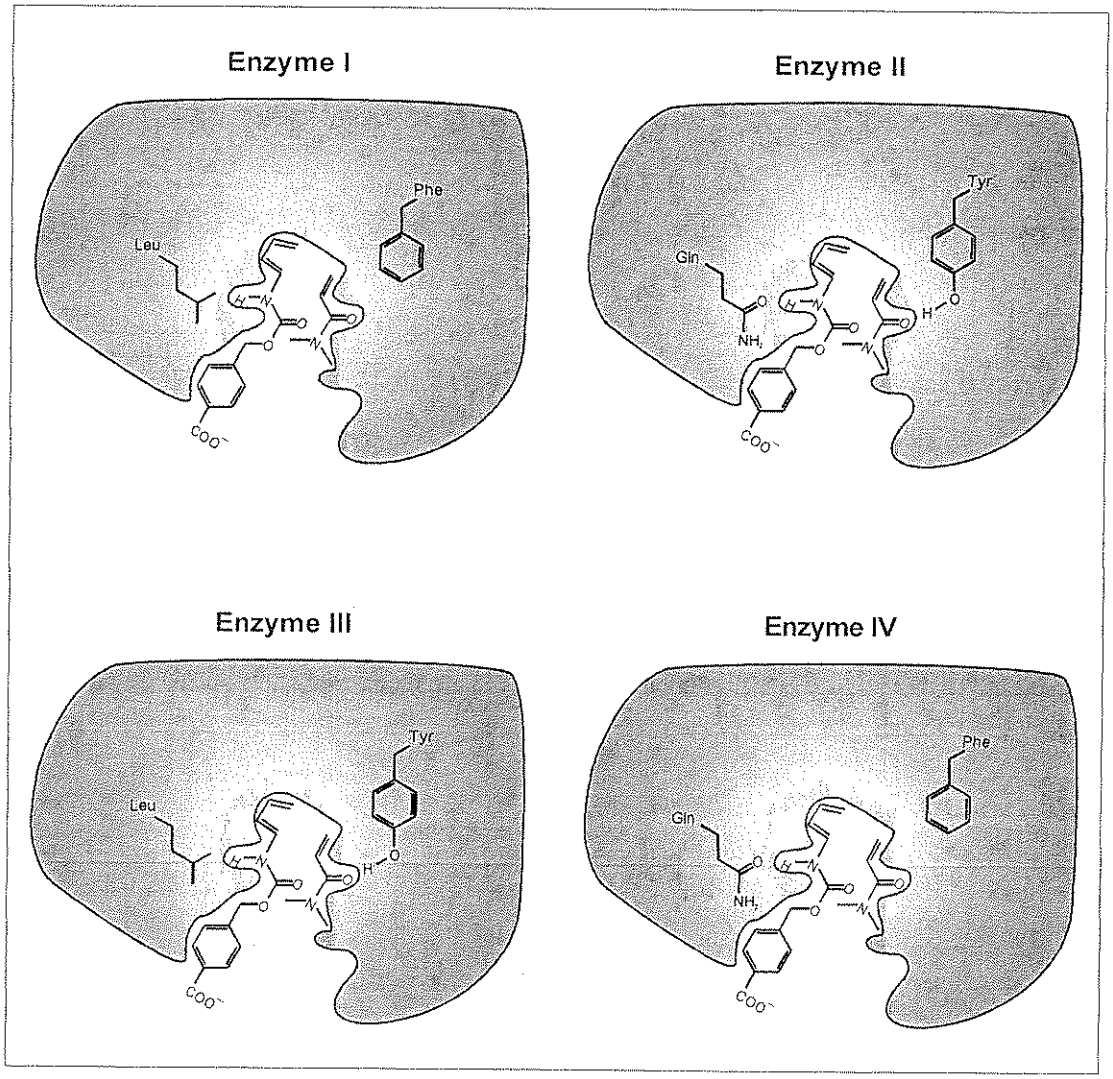
iii. کاتالیز شدن آنزیمی همیشه انتروپی فعال سازی واکنش را در مقایسه با واکنش غیر آنزیمی افزایش می دهد

True **False**

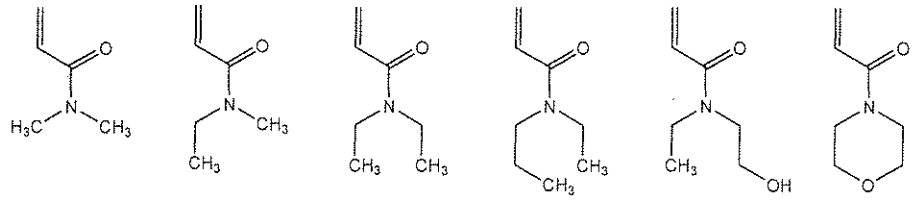
e. انواعی از آنزیم های مصنوعی با فعالیت های کاتالیز گری متفاوت تهیه شدند (آنزیم های I،II ، III و IV نشان داده شده در شکل زیر). دو آمینو اسیدی که در در آنزیم های مختلف فرق می کنند در شکل نشان داده شده اند. فرض کنید وقتی واکنش دهنده ها در سایت فعال آنزیم تشکیل حالت گذار را می دهند، گروه های عاملی نشان داده شده در آنزیم درفاصله نزدیکی از اجزایی از واکنش دهنده ها قرار دارند که با آنها جور می شوند.

از این چهار آنزیم کدامیک موجب بیشترین افزایش در سرعت واکنش Diels-Alder در مقایسه با واکنش غیر کاتالیز شده می شود؟

Enzyme #



f. ویژگی آنزیم های مصنوعی V و VI برای یک واکنش دهنده خاص (substrate specificity) با استفاده از دی ان دوست های **6 – 1** آزمایش شد (پایین را ببینید)

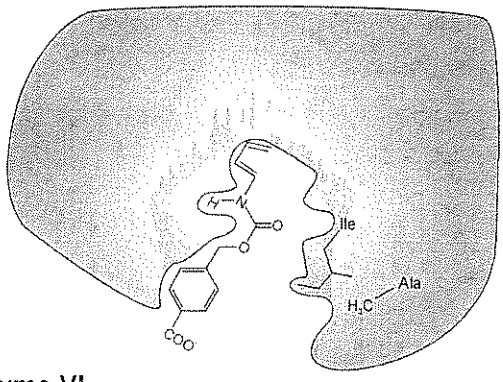


1 **2** **3** **4** **5** **6**

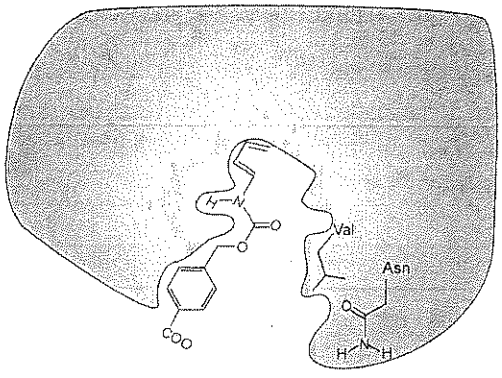
دی ان دوست **#1** در واکنش کاتالیز شده با **آنزیم** مصنوعی **V** (پایین را ببینید) از همه سریعتر واکنش داد. با این وجود، **آنزیم** مصنوعی **VI** با یک دی ان دوست دیگر واکنش را از همه سریعتر کاتالیز کرد.از شش دی ان دوست نشان داده شده در بالا ، کدامیک در واکنش Diels-Alder در حضور **آنزیم VI** از همه سریعتر واکنش می دهد؟

Dienophile (دی ان دوست)

Enzyme V



Enzyme VI



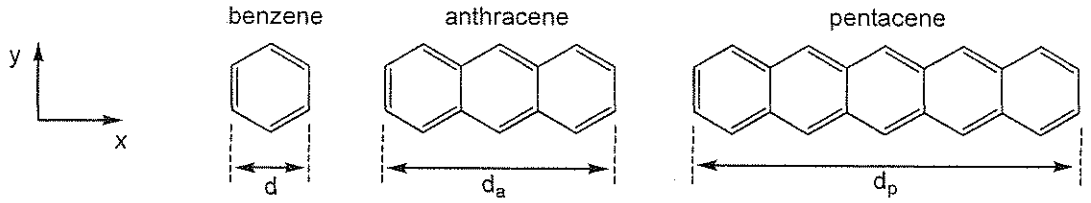
Name: Code: IRN

سوال ۸ ۸/۳٪ نمره کل

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%

هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ، (PAH)، به عنوان آلاینده های اتمسفر، اجزای دیود های آلی نشر کننده نور و اجزای تشکیل دهنده فضای بین ستاره ای مطرح هستند. در این مساله ترکیبات PAH خطی، آنهایی که طول متفاوت دارند ولی عرضشان فقط به اندازه یک حلقه بنزنی است، بررسی می شوند. مثالهای خاص، بنزن، آنتراسن و پنتاسن هستند که ساختارشان در زیر نشان داده شده است.

خواص فیزیکی و شیمیائی آنها بستگی به این دارد که ابرهای الکترونهای π آنها به چه میزان روی مولکول گسترده (delocalized) شده است.



a. فاصله d در بنزن برابر 240 pm است. با استفاده از این اطلاعات، فاصله روی محور افقی(x) برای مولکولهای آنتراسن و پنتاسن ، d_a و d_p ، را تخمین بزنید.

For anthracene, d_a =

For pentacene, d_p =

b . برای ساده تر شدن، فرض کنید که الکترون های π بنزن را می توان مدل سازی کرد بطوری که روی سطح یک مربع محصور شده باشند. در این مدل الکترون های π مزدوج در PAH ها را می توان به صورت ذرات آزاد در یک جعبه مستطیلی دو بعدی در صفحه x-y در نظر گرفت.

برای الکترونها در یک جعبه دو بعدی روی محورهای x و y،حالتهای انرژی کوانتیده از رابطه زیر به دست می آیند:

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

در این معادله n_x و n_y اعداد کوانتومی برای حالتهای انرژی بوده و اعداد صحیح از 1 تا ∞ هستند.
h ثابت پلانک، m_e جرم الکترون و L_x و L_y ابعاد جعبه هستند.
برای این مسئله، الکترونهای π ترکیبات PAH را بصورت ذراتی در جعبه دو بعدی در نظر بگیرید.
در این صورت، اعداد کوانتومی n_x و n_y **مستقل** هستند.

i. در این مسئله، فرض کنید که واحد بنزنی، ابعاد x و y دارد که هر کدام برابر با d هستند. یک فرمول کلی برای انرژیهای کوانتیده ترکیباتPAH خطی به دست آورید که تابعی از اعداد کوانتومی n_x و n_y ، طول(d)، تعداد حلقه های به هم چسبیده (w) و ثابت های بنیادی h و m_e باشد.

ii . نمودار ترازهای انرژی زیر برای پنتاسن، به صورت کیفی، انرژیها و اعداد کوانتومی n_x و n_y را برای همه ترازهای پر شده توسط الکترونهای π و همچنین پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده را نشان می دهد. الکترونها با اسپین مخالف به شکل پیکان هایی به سمت بالا یا پائین هستند و ترازها با اعداد کوانتومی $(n_x;n_y)$ مشخص شده اند.

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)

نمودار ترازهای انرژی برای آنتراسن در زیر نشان داده شده است. توجه کنید که بعضی از ترازها ممکن است انرژیهای یکسان داشته باشند.نمودار ترازهای انرژی را با تعداد درست پیکانهای بالا و پائین برای نشان دادن الکترونهای π آنتراسن پر کنید. همچنین، جاهای خالی در پرانتزها، اعداد کوانتومی n_x و n_y هستند که شما باید تعیین کنید.این جاهای خالی را با اعداد مناسب n_x و n_y برای همه ترازهای انرژی پر شده و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده پر کنید.

Anthracene:

__ (__; __)

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

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

iii . با استفاده از این مدل یک نمودار تراز انرژی برای بنزن رسم کنید و ترازهای انرژی را با الکترونها پر کنید.ترازهای انرژی را تا پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده رسم کنید و هر تراز را با اعداد n_x و n_y مشخص کنید. فرض نکنید که ترازهای انرژی در مدل ذره در جعبه مربعی که در اینجا استفاده شده با ترازهای حاصل از مدل های دیگر یکسان هستند.

iv . اغلب اوقات، واکنش پذیری ترکیبات PAH با اختلاف انرژی ،ΔE ، بین بالاترین تراز انرژی پر شده بوسیله الکترونهای π و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده رابطه معکوس دارد. اختلاف انرژی(ΔE با واحد ژول) بین بالاترین تراز انرژی پر شده و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده را در بنزن، آنتراسن و پنتاسن محاسبه کنید.از نتایج خود در قسمت های (ii) و (iii) بترتیب برای آنتراسن و بنزن استفاده کنید.اگر مقادیر درست اعداد کوانتومی را نمی دانید از (2, 2) برای بالاترین تراز انرژی پر شده و از (3, 2) برای پائین ترین تراز انرژی پر نشده استفاده کنید.

ΔE for benzene:

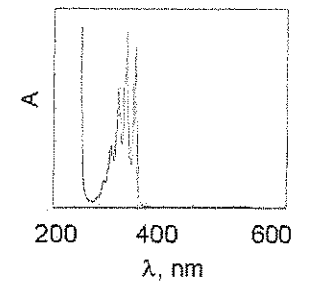
ΔE for anthracene:

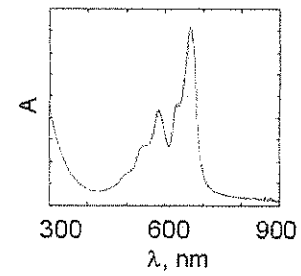
ΔE for pentacene:

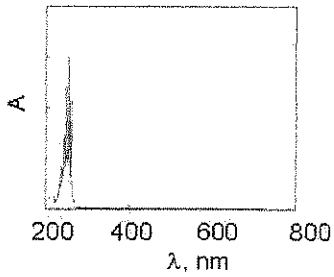
ترکیبات بنزن(B)، آنتراسن(A) و پنتاسن (P) را بترتیب افزایش واکنش پذیری مرتب کنید.(حروف مربوطه را از چپ به راست در جدول زیر بنویسید)

Least reactive ----------> Most reactive

v . طیف جذبی الکترونی(ضریب جذب مولی در برابر طول موج) برای بنزن(B)، آنتراسن(A) و پنتاسن (P) در زیر نشان داده شده است.بر اساس یک درک کلی که از مدل ذره در جعبه دارید نشان دهید که هر طیف مربوط به کدام مولکول است. حرف مربوط به هر مولکول را در مربع روبروی طیف آن مولکول بنویسید.

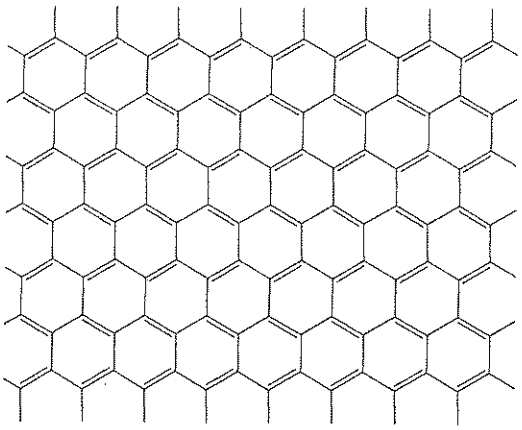






c . گرافن (Graphene) یک ورقه از اتمهای کربن است که در یک الگوی دو بعدی مانند کندوی عسل قرار گرفته اند. آنرا میتوان به عنوان یک حالت حدی از هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای با طول بی نهایت در هر دو بعد در نظر گرفت. جایزه نوبل فیزیک در سال ۲۰۱۰ به آندره گیم و کنستانتین نووسلوف برای آزمایشهای برجسته آنها روی گرافن داده شد.

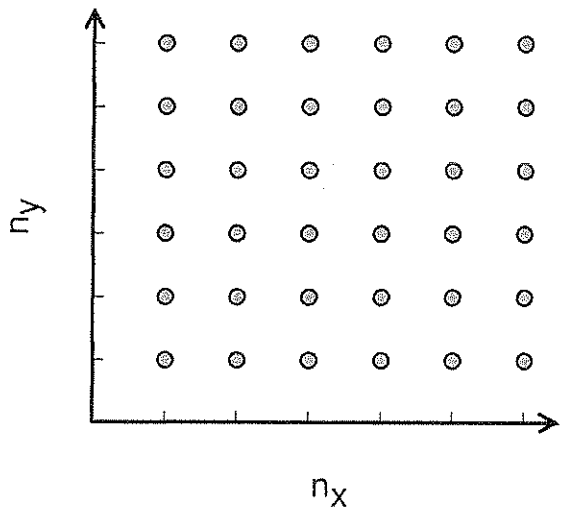
یک ورقه گرافن مسطح با ابعاد L_x=25 nm و L_y=25 nm را در نظر بگیرید. قسمتی از آن در شکل زیر نشان داده شده است.



i. مساحت یک واحد شش کربنی ، شش ضلعی (hexagonal) تقریبا $52400\ pm^2$~ است.تعداد الکترونهای π را در یک ورقه (25 nm × 25 nm) گرافن محاسبه کنید.برای این سئوال شما می توانید از الکترون های لبه(آنهائی که در شکل بالا خارج از شش ضلعی های کامل هستند) صرف نظر کنید.

ii . می توانیم الکترونهای π در گرافن را به صورت الکترونهای آزاد در یک جعبه دو بعدی در نظر بگیریم.

در سیستم هایی که تعداد زیادی الکترون دارند یک "بالاترین تراز انرژی پر شده" تنها وجود ندارد.بجای آن تعداد زیادی تراز با انرژی تقریبا برابر وجود دارد که در بالای آنها ترازهای باقیمانده خالی هستند.
این "بالاترین ترازهای پر شده" تراز فرمی (Fermi level) را تشکیل می دهند.تراز فرمی در گرافن از چندین ترکیب(combination) مختلف از اعداد کوانتومی n_x و n_y تشکیل شده است. انرژی تراز فرمی را برای یک مربع 25 nm× 25 nm از گرافن نسبت به پائین ترین تراز انرژی پر شده به دست آورید. پائین ترین تراز انرژی پر شده انرژی غیر صفر دارد، اما قابل صرف نظر کردن است و شما می توانید انرا صفر فرض کنید. برای حل این مسئله شاید بهتر باشدکه ترازهای کوانتومی(n_x و n_y) را بصورت نقاطی روی یک شبکه دو بعدی (مانند شکل زیر) نمایش دهید و در نظر بگیرید که چگونه ترازهای انرژی بوسیله جفت الکترونها پر می شوند.برای تعداد کل الکترونها از نتیجه خود در قسمت قبلی (i) استفاده کنید،یا اگر تعداد درست را نمی دانید از عدد ۱۰۰۰ استفاده کنید.



iii . رسانائی مواد شبه گرافنی با اختلاف انرژی بین بالاترین تراز انرژی پر شده و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده رابطه معکوس دارد.با استفاده از آنالیز خود و درکی که از الکترونهای π درPAH و گرافن دارید،پیش بینی کنید که در یک دمای معین، رسانائی یک مربع گرافنی 25 nm× 25 nm از رسانائی یک مربع 1 m× 1 m گرافنی (بزرگترین اندازه ای که تاکنون به دست آمده است)کوچکتر ،بزرگتر و یا با آن مساوی است؟(دور جواب صحیح خط بکشید).

less کوچکتر	equal مساوی	greater بزرگتر