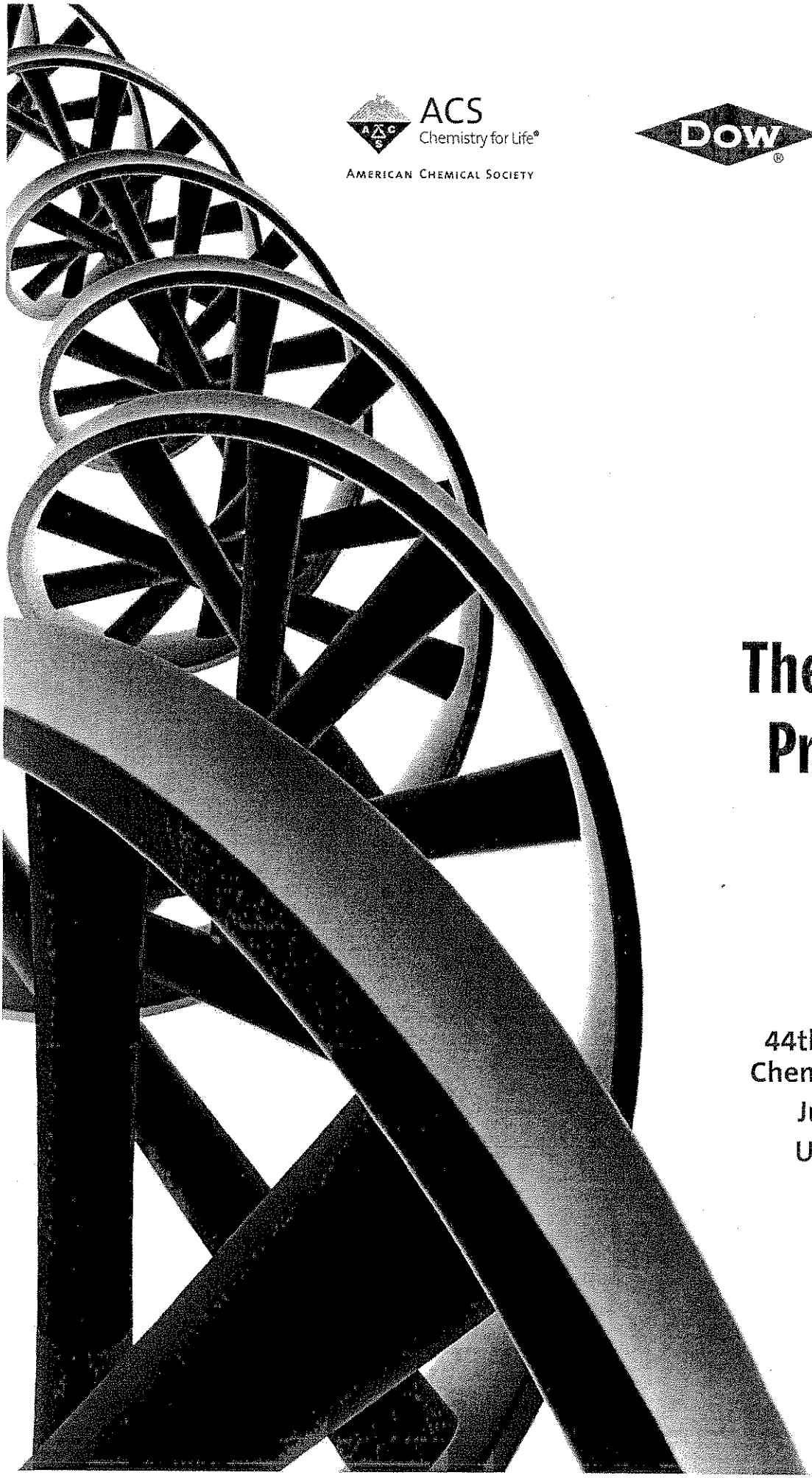


ACS Chemistry for Life®
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

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: KWT

Instructions التعليمات

- اكتب اسمك ورمزك في كل صفحة
- هذا الامتحان يشمل ثمان مسائل وصفحة الجدول الدوري رقم 3.
- لديك خمس ساعات للاختبار .**ابدأ** عند سماعك إشارة بدأ(**START**).
- استخدم القلم الجاف والآلة الحاسبة التي تم تزويدك بها فقط.
- يجب وضع جميع الإجابات في المربعات المخصصة لها.وأي شيء يكتب خارجها لا يتم تصحيحه.استخدم خلفية الورق كمسودة عند الحاجة لها.
- اكتب الحسابات المتعلقة بالمسألة في المربعات الصحيحة اذا كان ضرورياً.سيتم حصولك على الدرجات الكاملة عندما تكون إجابتك صحيحة وموضحاً طريقة الحل كاملاً.
- عندما تنتهي من الامتحان ،ضع أوراق الامتحان في ظرفك الخاص ، دون غلقه.
- يجب عليك التوقف عند سماعك إشارة توقف (**STOP**).
- لا تترك مقعدك حتى يطلب منك المراقب المغادرة .
- النسخة الأنجليزية متوفرة عند الطلب للتوضيح فقط .

Physical Constants, Formulas and Equations

الثوابت الفيزيائية، المعادلات والصيغ الشائعة

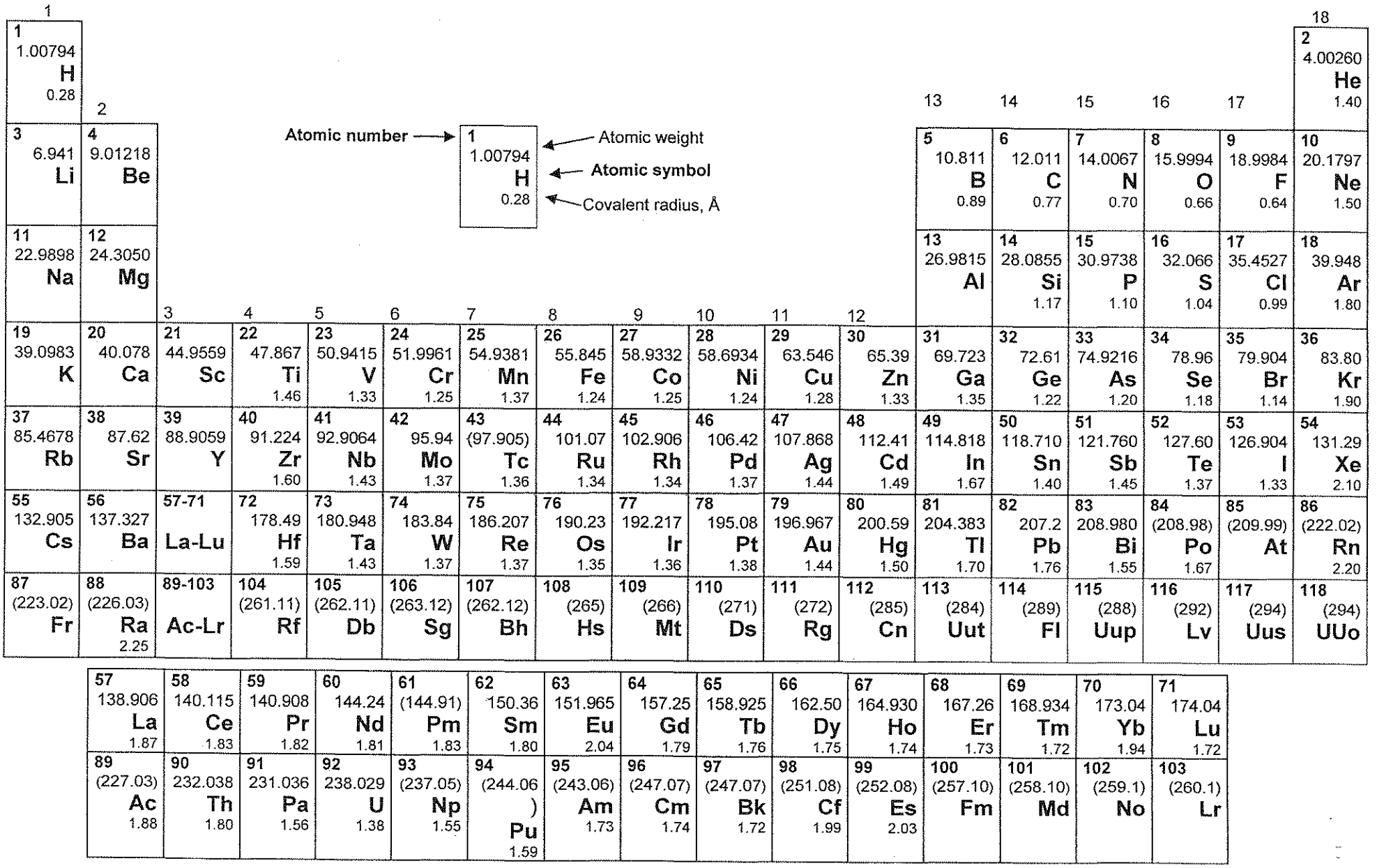
Avogadro's constant, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ mol^{-1}	عدد أفوجادرو
Boltzmann constant, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}	ثابت بولتزمان
Universal gas constant, $R = 8.3145$ J·K^{-1}·mol^{-1} = 0.08205 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}	الثابت العام للغازات
Speed of light, $c = 2.9979 \times 10^8$ m·s^{-1}	سرعة الضوء
Planck's constant, $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J·s	ثابت بلانك
Mass of electron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}$ kg	كتلة الالكترون
Standard pressure, $P = 1$ bar $= 10^5$ Pa	الضغط القياسي
Atmospheric pressure, $P_{atm} = 1.01325 \times 10^5$ Pa = 760 mmHg = 760 Torr	الضغط الجوي
Zero of the Celsius scale, 273.15 K	درجة الصفر السيليزي
1 nanometer (nm) = 10^{-9} m	
1 picometer (pm) = 10^{-12} m	

Equation of a circle, $x^2 + y^2 = r^2$	معادلة الدائرة
Area of a circle, πr^2	مساحة الدائرة
Perimeter of a circle, $2\pi r$	محيط الدائرة
Volume of a sphere, $4\pi r^3/3$	حجم الشكل الكروي
Area of a sphere, $4\pi r^2$	مساحة الشكل الكروي
Bragg's Law of Diffraction: $\sin\theta = n\lambda/2d$	قانون براغ للحيود

Atomic number → 1
1.00794 ← Atomic weight
H ← **Atomic symbol**
0.28 ← Covalent radius, Å

	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**



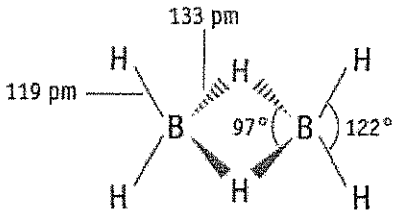
Name: Code: KWT

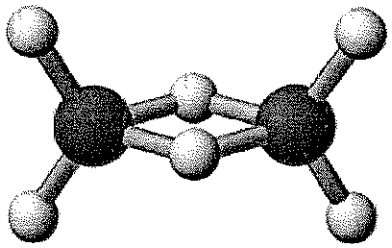
PROBLEM 1 مسألة 1 7.5% of the total

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

a. هيدريدات البورون و مركبات البورون الأخرى:

قام بتطوير كيمياء هيدريدات البورون العالم ألفريد ستوك (1876-1946).وقد تم تمييز أكثر من 20 مركب متعادل من هيدريدات البورون الجزيئية والبورانات ذات الصيغة العامة B_xH_y.وأبسط مركب لهيدريدات البورون هو B_2H_6 البوران الثنائي (diborane).





i. باستخدام المعلومات في الأسفل ،اشتق الصيغ **الجزيئية** لمركبين آخرين من سلسلة هيدريدات البورون **A** و **B** .

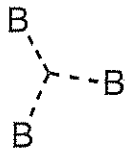
Substance المادة	**State (25 °C, 1 bar)** الحالة	**Mass Percent Boron** النسبة الكتلية للبورون	**Molar mass (g/mol)** الكتلة المولارية
A	Liquid سائل	83.1	65.1
B	Solid صلب	88.5	122.2

A = _____ **B** = _____

ii .حصل العالم وليم ليبسكومب على جائزة نوبل في الكيمياء في العام 1976وذلك في دراسات على التراكيب البنائية لمركبات هيدريدات البورون وإلقاء الضوء على مشاكل الروابط الكيميائية. وقد أوضح العالم ليبسكومب *انه في جميع مركبات هيدريدات البورون فإن كل ذرة B يكون لها رابطة بإلكترونين مرتبطة بذرة هيدروجين* .(B–H) *على الأقل*.لكن يمكن حدوث روابط إضافية بأنواع متعددة، وقد طور رسم هيكلي لوصف التركيب البنائي لهيدريدات البورون بوضع رقم رمزي *styx* حيث أن:

s = عدد روابط B–H–B في الجزيء.

t = عدد روابط BBB ثلاثة المركز في الجزيء



y = عدد روابط B–B ثنائية المركز في الجزيء.

x = عدد مجموعات BH_2 في الجزيء.

عدد *styx* للمركب B_2H_6هي 2002 .اقترح تركيب للمركب رباعي البوران B_4H_{10} بعدد *styx* يساوي 4012.

iii. يعتبر المركب (B_4CCl_6O) من مركبات البورون الأساسية والتي تتكون من البورون والكربون والكلوروالاكسجين .اثبتت الدراسات الطيفية ان الجزيء له نوعين من ذرات البورون B في شكلين هندسيين أحدهما شكل الهرم الرباعي والثاني مثلث مستوي بنسبة 1 : 3 على الترتيب.وهذا الشكل الطيفي متوافقاً مع مركب CO برابطة ثلاثية.إذا كان الصيغة البنائية للمركب هي (B_4CCl_6O) ، اقترح التركيب الكيميائي الفراغي للجزيء.

Structure:	التركيب

b. **الكيمياء الحرارية** Thermochemistry **لمركبات البورون:**

عين حرارة التفكك للرابطة الأحادية B-B في المركب $B_2Cl_4(g)$ باستخدام المعلومات الآتية:

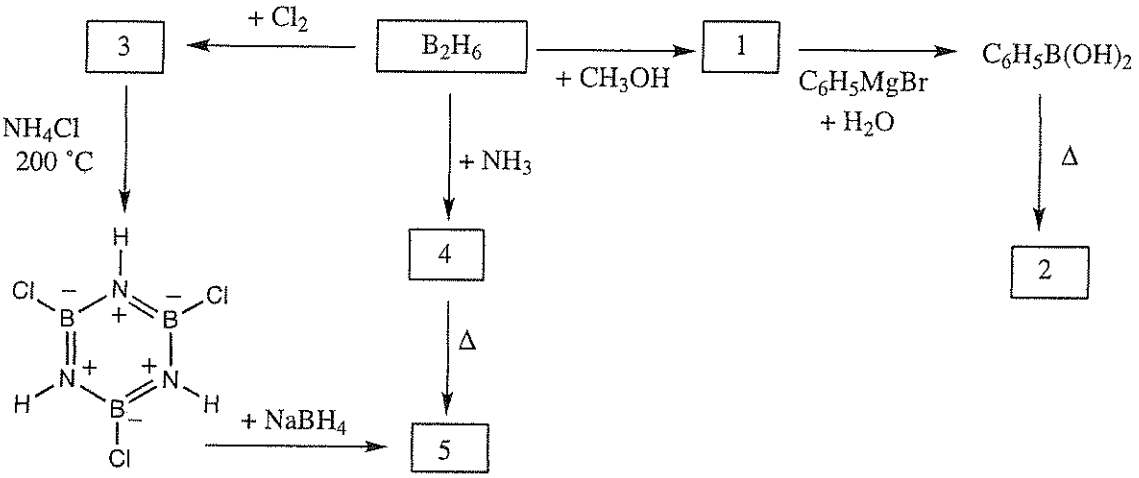
Bond الرابطة	**Bond Dissociation Enthalpy (kJ/mol)** حرارة التفكك للرابطة
B–Cl	443
Cl–Cl	242

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

c. كيمياء البوران الثنائي:

اكتب الصيغة الجزيئية والتركيب البنائي لكل مركب مرقم في التخطيط المرافق.كل مركب مرقم يحتوي على البورون

ملاحظات:



a . درجة غليان المركب 5 هي 55 °C

b . العوامل الاضافية تستخدم في جميع التفاعلات.

c. الانخفاض في درجة التجمد للمركب 2 الذي تكون كتلته 0.312 g في 25.0 g من البنزين يساوي 0.205 °C .
ثابت الانخفاض في درجة تجمد البنزين يساوي 5.12 °C/molal.

Name: Code: KWT

Number العدد	Molecular Structure of Compound التركيب الجزيئي للمركب
1	
2	
3	
4	
5	

Name: Code: KWT

PROBLEM 2 (مسألة2)

7.8% of the total

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

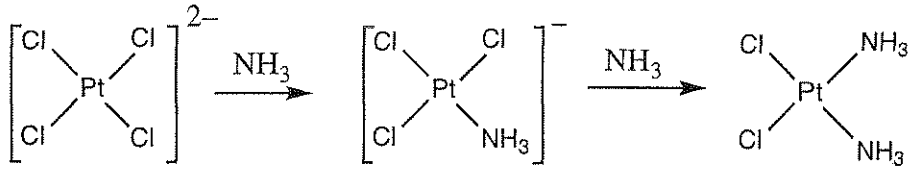
مركبات البلاتين(II) والمتشاكلات (isomers) وتأثير الترانز(trans effect):

البلاتين وفلزات المجموعة 10 تكون متراكبات مربعة مستوية (square planar complexes) ، وقد تمت دراسة ميكانيكية تفاعلاتها على نطاق واسع. فمثلاً من المعروف أن تفاعلات الاستبدال لهذه المتراكبات تسير وفق الاستبقاء (retention) في الكيمياء الفراغية.

ومن المعروف كذلك أن معدل تفاعلات الاستبدال للمترابط X بالمترابط Y يعتمد على طبيعة المترابط الترانز(trans) بالنسبة إلى X ، أي مع المترابط T في الشكل السابق . وهذا يعرف بتأثير الترانز (***trans effect***). عندما يكون T هو احد الجزيئات أو الايونات في القائمة التالية ، فإن معدل الاستبدال يقل من اليسار إلي اليمين.

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

يعتمد تحضير كل من (*cis*- and *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$) على تأثير الترانز (trans effect) . إن تحضير المتشاكل *cis* "وهو عامل مشهور في العلاج الكيميائي للسرطان والذي يسمى (cisplatin)" يشمل تفاعل K_2PtCl_4 مع الامونيا.

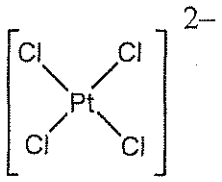


(a

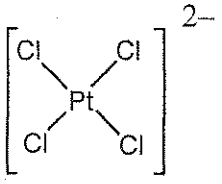
i. ارسم جميع المتشاكلات الفراغية المحتملة لمركبات البلاتين(II) ذو الشكل الهندسي مربع المستوي للصيغة $Pt(py)(NH_3)BrCl$ ، (حيث C_5H_5N, py = pyridine)

ii. أكتب مخططات التفاعل (reaction schemes) المشتملةعلى المركبات الوسطية (intermediate(s) إن وجدت ،.والتي توضح تحضير كل من المتشاكلات الفراغية للمركب $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ في وسط مائي باستخدام العوامل $PtCl_4^{2-}$, NH_3 و NO_2^- . علما بأن التفاعلات يحكمها حركياً تأثير الترانز (trans effect).

cis-isomer:



trans-isomer:



b. دراسة حركية تفاعلات الاستبدال للمتراكبات مربعة المستوى.

استبدال المترابط X (ligand X) بالمترابط Y (ligand Y) للمتراكبات مربعة المستوى

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

آلية هذه التفاعلات يمكن أن تحدث بإحدى الطريقتين أو كليهما:

• ***الاستبدال المباشر:*** المرتبط Y يتصل بالفلز المركزي مكونا متراكب ذو الخمسة روابط متناسقة التي ينتزع منها بسرعة المرتبط X وتعطي المركب (ML_3Y)

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

**= الخطوة المحددة للتفاعل وثابت التفاعل = *ky*

• ***الاستبدال بالمذيب المساعد*** : جزيء المذيب S يلامس الفلز المركزي لتعطي (ML_3XS) الذي يطرد X ليعطي (ML_3S) . يزيح Y بسرعة S ليعطي(ML_3Y)

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

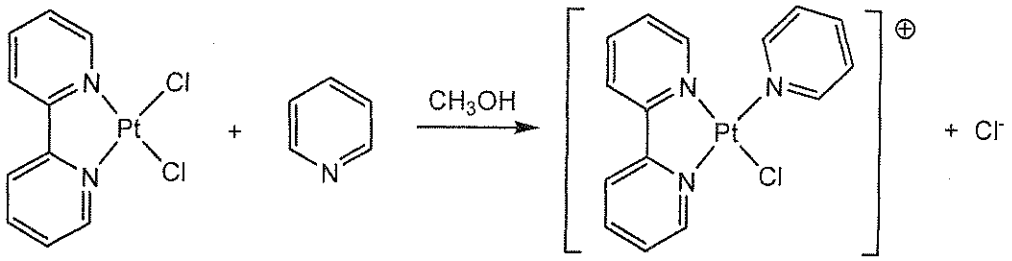
**=الخطوة المحددة للتفاعل وثابت التفاعل= *Ks*

معدل التفاعل الكلي لهذا الاستبدال

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

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

قيمة كل من *ks* و *ky* تعتمد على المتفاعلات والمذيب المستخدم. كمثال إزاحة (إحلال) المترابط Cl^- في متراكب البلاتين (II) (ML_2X_2) مربع المستوى بواسطة البيريدين((pyridine (C_5H_5N)).
(ML_3X في المخطط السابق تستبدل بال ML_2X_2)



الجدول التالي يعطي نتائج تفاعل الميثانول حيث أن [البريدين] أكبر بكثير من تركيز متراكب البلاتين.

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

i .أحسب قيم كل من ks و ky . مع أعطاء الوحدات المناسبة لكل ثابت.

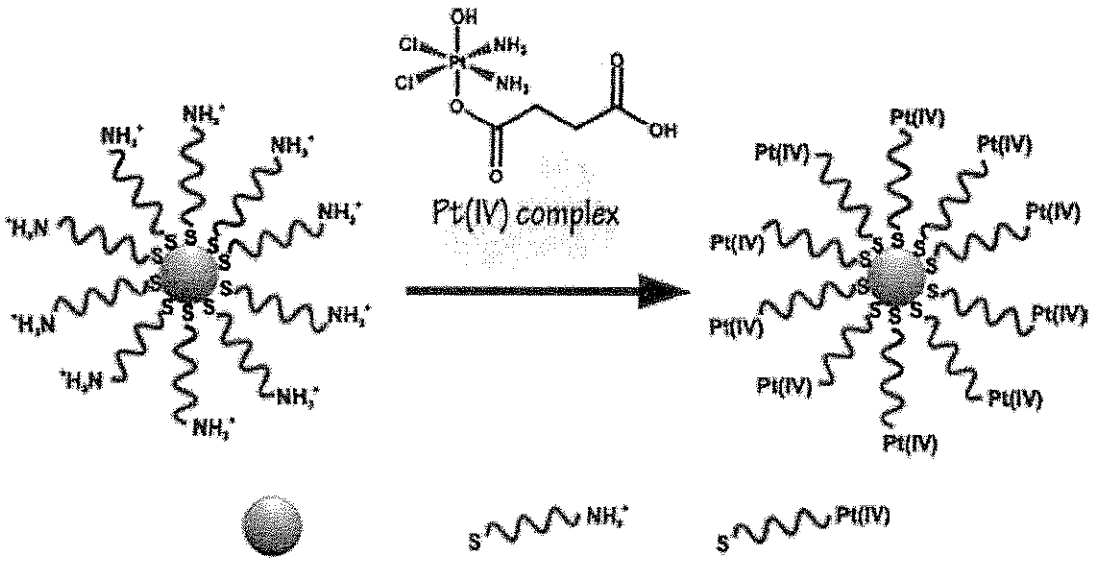
يمكن إستخدام الرسم البياني التالي إذا أردت.

ii . إذا كان تركيز البريدين([pyridine] = 0.10 mol/L]) أي من العبارات التالية يكون صحيحاً؟(ضع علامة أمام العبارة الصحيحة في الجدول التالي)

معظم البريدين الناتج يتكون عبر مسار الاستبدال بالمذيب المساعد (ks)	
معظم البريدين الناتج يتكون عبر مسار الاستبدال المباشر(ky)	
قيم متقاربة من الناتج تتكون عبر كلا المسارين.	
لا يمكن استنتاج المقادير النسبية للناتج المتكون عبر كلا المسارين.	

c. **عامل العلاج الكيميائي**(A chemotherapy agent).

في جهود تهدف لتحسين مركب (cisplatin) تجاه الخلايا السرطانية، قام مجموعة العالم ليبيردز (Lippard's group at MIT) بربط مترابط البلاتين(IV) بجزيء (oligonucleotides bound) المرتبط بجزيئات الذهب النانونية(gold nanoparticles) .



استخدمت جزيئات الذهب النانونية المستخدمة في هذة التجربة يقدر قطرها (13nm). كل جزيء من الجزيئات النانوية ترتبط بعدد 90 مجموعة من(oligonucleotide groups) حيث 98% منها يرتبط بمتراكب Pt (IV) بأفتراض أن وعاء التفاعل المستخدم في معالجة الخلايا بجزيئات النانونية حجمة 1.0ml وان تركيز البلاتين فية يساوي 1.0×10^{-6}M .

إحسب كتلة كل من الذهب والبلاتين المستخدم في هذة التجربة.(كثافة الذهب $19.3\ g/cm^3$)

Mass of platinum (كتلة البلاتين)

Mass of gold (كتلة الذهب)

Name: Code: KWT

PROBLEM 3 (مسألة3) **7.5 % of the Total**

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

يشتق أيون الثيومولبيبدات(Thiomolybdate ions) من أيون المولبيبدات (molybdate ions, MoO_4^{2-}) باستبدال ذرات الأكسجين بذرات الكبريت . في الطبيعة يوجد أيون الثيومولبيبدات (Thiomolybdate ions) في اماكن مثل أعماق البحار كالبحر الأسود ، حيث ينتج الاختزال الحيوي للكبريتات غاز كبريتيد الهيدروجين. إن تحول المولبيبدات إلى ثيومولبيبدات يؤدي إلى سرعة فقد المولبيديوم (Mo) المذاب من مياه البحر حيث تصبح مياه المحيطات قليلة المولبيبدات MO ، حيث أن العناصر قليلة التركيز (trace element) تعتبر ضرورية للحياة .

التفاعلات المتزنة التالية تتحكم في التراكيز النسبية لكل من أيونات المولبيبدات (molybdate) وأيونات الثيومولبيبدات (thiomolybdate ions) في المحاليل المائية .

$MoS_4^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoOS_3^{2-} + H_2S(aq)$ $\quad K_1 = 1.3\times10^{-5}$

$MoOS_3^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_2S_2^{2-} + H_2S(aq)$ $\quad K_2 = 1.0\times10^{-5}$

$MoO_2S_2^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_3S^{2-} + H_2S(aq)$ $\quad K_3 = 1.6\times10^{-5}$

$MoO_3S^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + H_2S(aq)$ $\quad K_4 = 6.5\times10^{-6}$

a. محلول متزن يحتوي على 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} و 1×10^{-6} M $H_2S(aq)$ ، فما تركيز أيون MoS_4^{2-} ؟

المحاليل التي تحتوي على $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ ، MoS_4^{2-} تظهر قمة الامتصاص في منطقة الضوء المرئي الذي يتراوح طوله الموجي عند 395 و 468 nm . أما الايونات الأخرى وكذلك H_2S فيمكن إهمال قيم إمتصاصها في مدى الطول الموجي للضوء المرئي . يظهر الجدول التالي قيمة معامل الامتصاص المولاري (molar absorptivities) (ε) عند هاتين القيمتين للطول الموجي.

	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. محلول غير متزن يحتوي على خليط من MoS_4^{2-} و $MoOS_3^{2-}$ و $MoO_2S_2^{2-}$ ولا يوجد مركبات أخرى تحتوي على Mo . التركيز الكلي للموليبيديوم Mo يساوي $6x10^{-6}$ M .في خلية امتصاص سمكها 10.0 cm ، كانت قيمة الامتصاص للمحلول عند طول موجي 468 nm هو 0.365 وعند الطول الموجي 395 nm هي 0.213. احسب تركيز الايونات الثلاثة المحتوية على الموليبيديوم في هذا المخلوط.

$MoO_2S_2^{2-}$: _____

$MoOS_3^{2-}$: _____

MoS_4^{2-}: _____

c. محلول يحتوي عند البدايةعلي $2.0\times10^{-7}\ M$ ،تحلل في وعاء مغلق .وجمع H_2S الناتج حتى تمام الاتزان .احسب التراكيز النهائية عند الاتزان ل $H_2S\ (aq)$ وكذلك الايونات الخمس الأخرى المحتوية على Mo (MoO_4^{2-}, MoO_3S^{2-}, $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ MoS_4^{2-} .اهمل إمكانية تأين H_2S إلى HS^- تحت ظروف معينة لقيمة pH .*سيتم إعطاء ثلث الدرجة عند كتابة المعادلات الستة غير المرتبطة المتعلقة بالمسأله،وتعطى ثلثي الدرجة عند حساب التراكيز الصحيحة.*

i. أكتب المعادلات الستة غير المرتبطة التي تحدد النظام.

ii. أحسب التراكيز الستة مع التقريب المناسب، معطياً إجابتك برقمين معنويين.
(two significant figures)

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

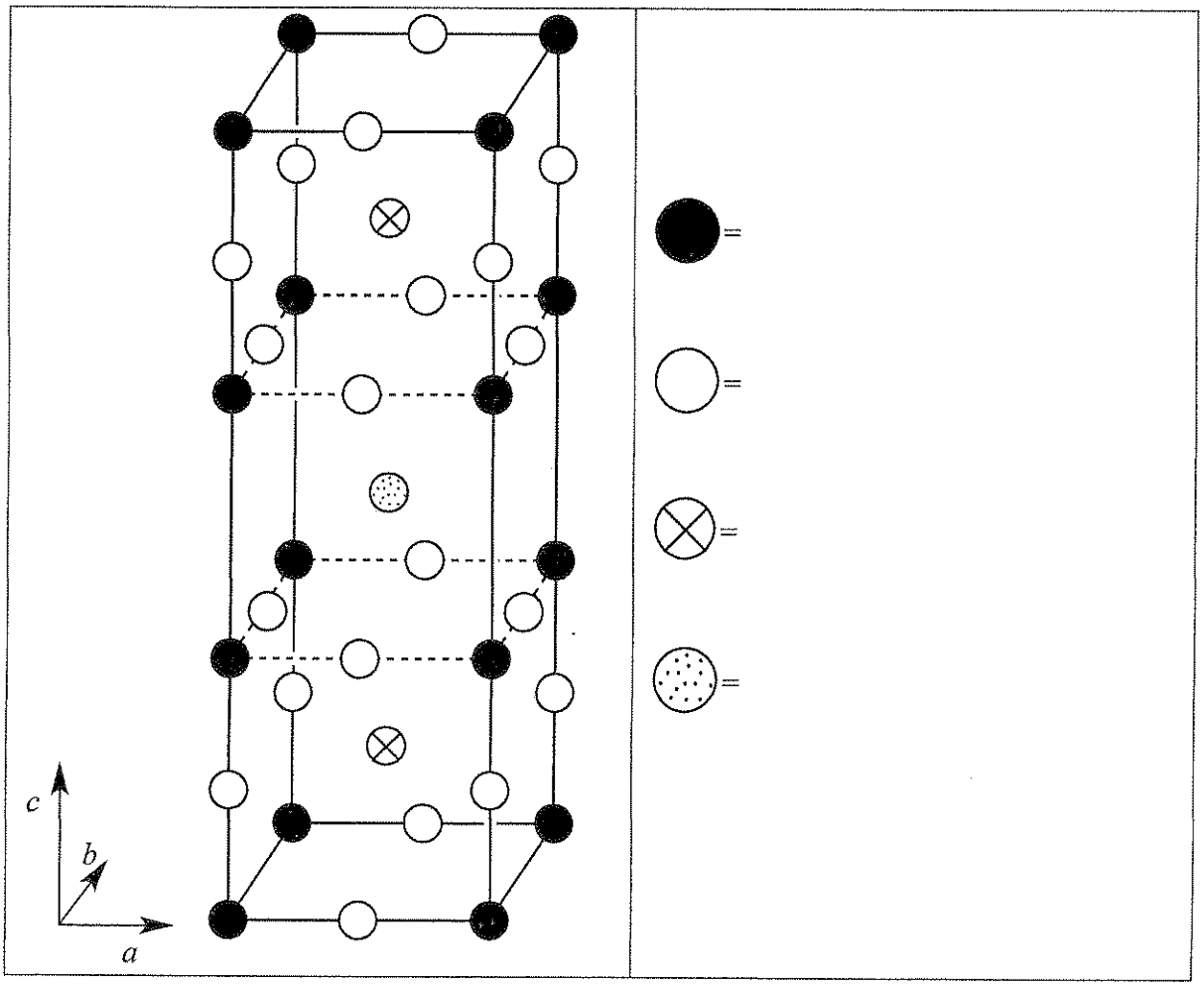
$MoO_2S_2^{2-}$ _____ $MoOS_3^{2-}$ _____ MoS_4^{2-} _____

PROBLEM 4 **7.8% of the Total**

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

في عام 1980 اكتشفت مواد سيراميكية لها خواص فائقة التوصيل superconductivity عند حوالي درجة 90 K . ومثل هذه المواد تحتوي على اليوتيريوم yttrium والباريوم barium والنحاس copperوالأكسجين oxygen وسميت بالاسم YBCO. ولها تركيب شائع برمز $YBa_2Cu_3O_7$. ولكن تركيبها الحقيقي يتغير تبعاً للصيغة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $(0 < \delta < 0.5)$.

a. يمثل الشكل التالي وحدة خلية واحدة لبلورة مثالية للتركيب البنائي في YBCO.عرف كل دائرة في الشكل بالعناصر المناظرة لها.



التركيب الحقيقي المعيني orthorhombic ($a \neq b \neq c$) ، ولكن تقريبا يكون رباعي السطح $a \approx b \approx$ ($c/3$) .

b. تعرضت عينة من YBCO بها ($\delta = 0.25$)لحيود أشعة x باستخدام Cu Kα الطول الموجي له ($\lambda = 154.2$ pm). إذا كانت قيمة أقل زاوية حيود تظهر عند ($2\theta = 7.450°$) وبافتراض ان $a = b$ =($c/3$)، احسب قيم a و c.

$a =$ $c =$

c. عين كثافة عينة من YBCO($\delta = 0.25$) بوحدة g cm^{-3}. إذا لم تحصل على قيمة كل من a , c من الجزء السابق (b) استخدم $a = 500.$ pm, $c = 1500.$ pm.

Density =   الكثافة =

d . عندما أذيب YBCO في 1.0 M من محلول HCl ، ، شوهد تصاعد فقاعات غازية تم التعرف عليها باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية على انها أكسجين O_2. بعد غلي العينة لمدة عشر دقائق للتأكد من طرد الغازات المذابة ، تفاعل المحلول مع زيادة من محلولKI ليتحول إلى اللون البني المصفر. يمكن معايرة المحلول مع محلول الثيوكبريتات thiosulfate للوصول إلى نقطة التكافؤ باستخدام النشا إذا أضيف YBCO مباشرة إلى محلول .KI و HCl وتركيزهما 1.0 M تحت الأرجون ، فإن المحلول يتحول إلى بني مصفر بدون تصاعد غاز ملحوظ.

i . أكتب المعادلة الكيميائية الأيونية النهائية الموزونة لتفاعل whensolid للمركب الصلب $YBa_2Cu_3O_7$ المذاب في محلول HCl مع تصاعد الاكسجين.

ii . أكتب المعادلة الكيميائية الايونية النهائية الموزونة للتفاعل عندما يتفاعل المحلول الناتج من **i** مع الزيادة من KI في وسط حمضي بعد طرد غاز الأكسجين.

iii . أكتب المعادلة الكيميائية الايونية النهائية الموزونة عند معايرة المحلول من **(ii)** مع الثيوكبريتات ($S_2O_3^{2-}$).

iv .أكتب المعادلة الكيميائية النهائية الموزونة للتفاعل الناتج من إذابة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ الصلب في محلول مائي HCl المحتوي على كمية وافرة من KI في محيط من غاز الأرجون.

e . تم تحضير عينتان متماثلتان من YBCO بقيم مجهولة من δ .تم إذابة العينة الأولى في محلول 1.0 M من HCl و يتصاعد غاز الأكسجين O_2. وبعد الغليان لطرد الغازات ، يتم التبريد وإضافة 10 mL من محلول 0.7 M KI تخت غاز الأرجون ،ويلزم المعايرة مع الثيو كبريتات thiosulfate 1.542×10^{-4} mol للوصول إلى نقطة التكافؤ. أما العينة الثانية من YBCO فيتم إضافتها مباشرة إلى 7 mL من المحلول (1.0 M من KI و 0.7 M من HCl تحت الأرجون) ومعايرة هذا المحلول تحتاج 1.696×10^{-4} mol من الثيو كبريتات thiosulfate للوصول إلى نقطة التكافؤ.

i . احسب عدد مولات النحاس في كل من عينتي YBCO .

ii .احسب قيمة δ في هذه العينات من YBCO

$\delta =$

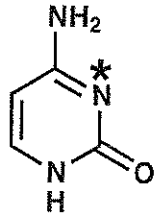
PROBLEM 5 **المسألة5** **7.0 % of the Total**

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

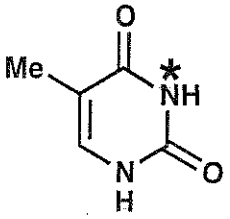
حمض ديوكسيريبون النووي (DNA) هو أحد الجزيئات الأساسية للحياة. هذا السؤال سيأخذ بالاعتبار الطرق التي من الممكن من خلالها تعديل التركيب الجزيئي لـ (DNA)، كلاهما الطبيعي والناتج من تدخل البشرية.

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

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



C



T

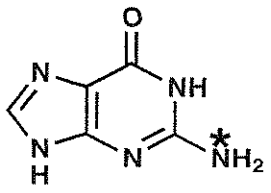
(i)
C **T**

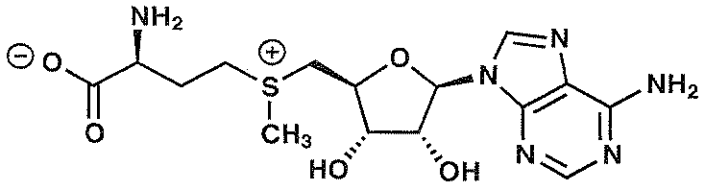
ii. **ارسم** تركيبين رنينين resonance structures للجزيء الذي اخترته لتأكيد إجابتك. حدد جميع الشحنات الشكلية غير الصفرية على الذرات في التراكيب الرنينية التي رسمتها.

(ii)

b. احد التعديلات الشائعة لـ DNA في الطبيعة هي تفاعل الميثلة methylation للموقع المشار إليه (*) للجوانين (**G**) guanine عن طريق ميثيونين اديونوسيل-S S-adenosyl methionine (SAM).

<u>ارسم</u> تراكيب كلا الناتجين في التفاعل بين الجوانين و SAM.

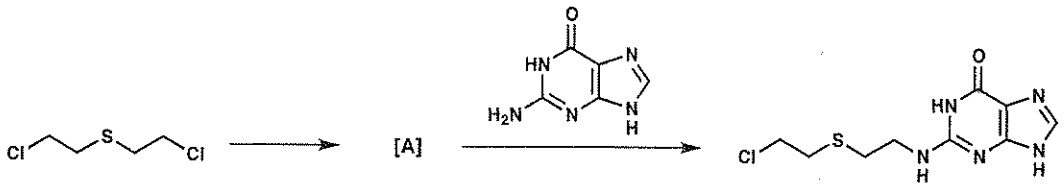




G

SAM

c. أحد المواد المستخدمة سابقاً في الألكلة alkylating agents المصنّعة من قبل الانسان كان غاز الخردل mustard gas.

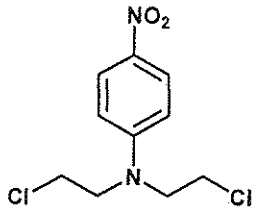


يعمل غاز الخردل mustard gas بداية بخضوعه أولا الى تفاعل جزيئي داخلي لتكوين مركب وسطي (مرحلي) **A** الذي يقوم مباشرة بألكلة DNA، ليعطيً ناتج حمض نووي كما هو موضح في المعادلة أعلاه.

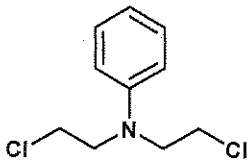
<u>ارسم</u> تركيب المركب الوسطي الفعَال **A**.

d. يتفاعل نتروجين الخردلات nitrogen mustard بطريقة مشابهة لكبريت الخردل كما هوموضح في الجزء c. من الممكن تعديل فعالية المركب إعتماداً على المستبدل الثالث على ذرة النتروجين. تزداد فعالية نتروجين الخردلات بازدياد نيوكليوفيلية ذرة النتروجين المركزية. أختر المركب الأكثر والأقل فعالية في كل من المجموعات التالية من نتروجين الخردلات.

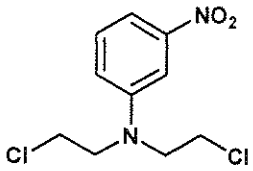
i.



I



II

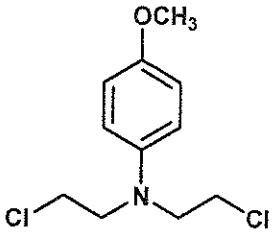


III

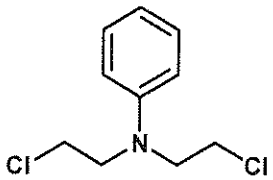
MOST REACTIVE: الأكثر فعالية

LEAST REACTIVE: الاقل فعالية

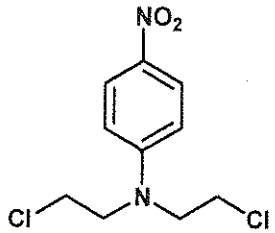
.ii



I



II

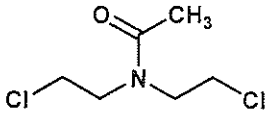


III

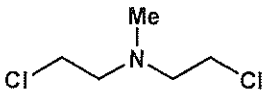
MOST REACTIVE: الأكثر فعالية

LEAST REACTIVE: الاقل فعالية

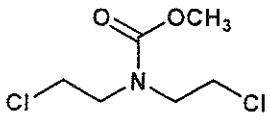
.iii



I



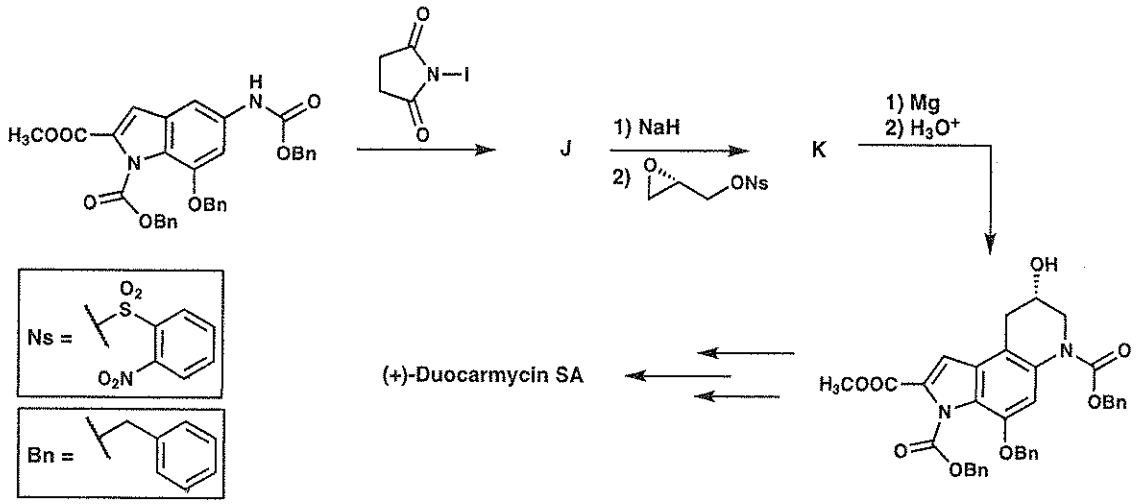
II



III

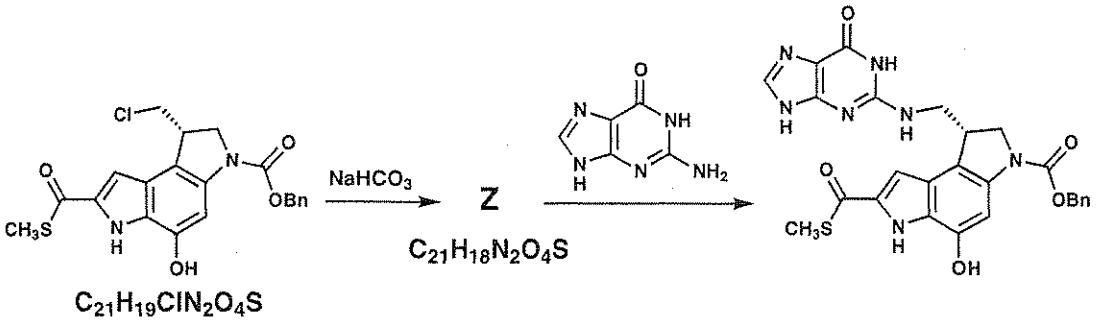
MOST REACTIVE: الأكثر فعالية
LEAST REACTIVE: الاقل فعالية

e. تعمل بعض أصناف المنتجات الطبيعية كمؤلكلات DNA alkylators ، وبهذه الطريقة، تكون لديهم القدرة على القيام بدوركمعالج سرطاني وهذا يعود لفعاليتهم كمضاد للورم. إحدى هذه الأصناف الدوكارميسينات duocarmysins. يوضح الشكل أدناه خطوات اصطناع كامل غير متناظر للمنتج الطبيعي. ارسم تراكيب المركبات القابلة للفصل isolable **J** و **K**.



J	**K**

f. تم تحضيرجزيئات صغيرة مشابهة من أجل دراسة الطريقة التي يعمل بها الدوكارميسين duocarmycins. أحد هذه الأمثلة هو ثيواستر thioester الموضح أدناه. أرسم تركيب المركب الوسطي (المرحلي) **Z**.



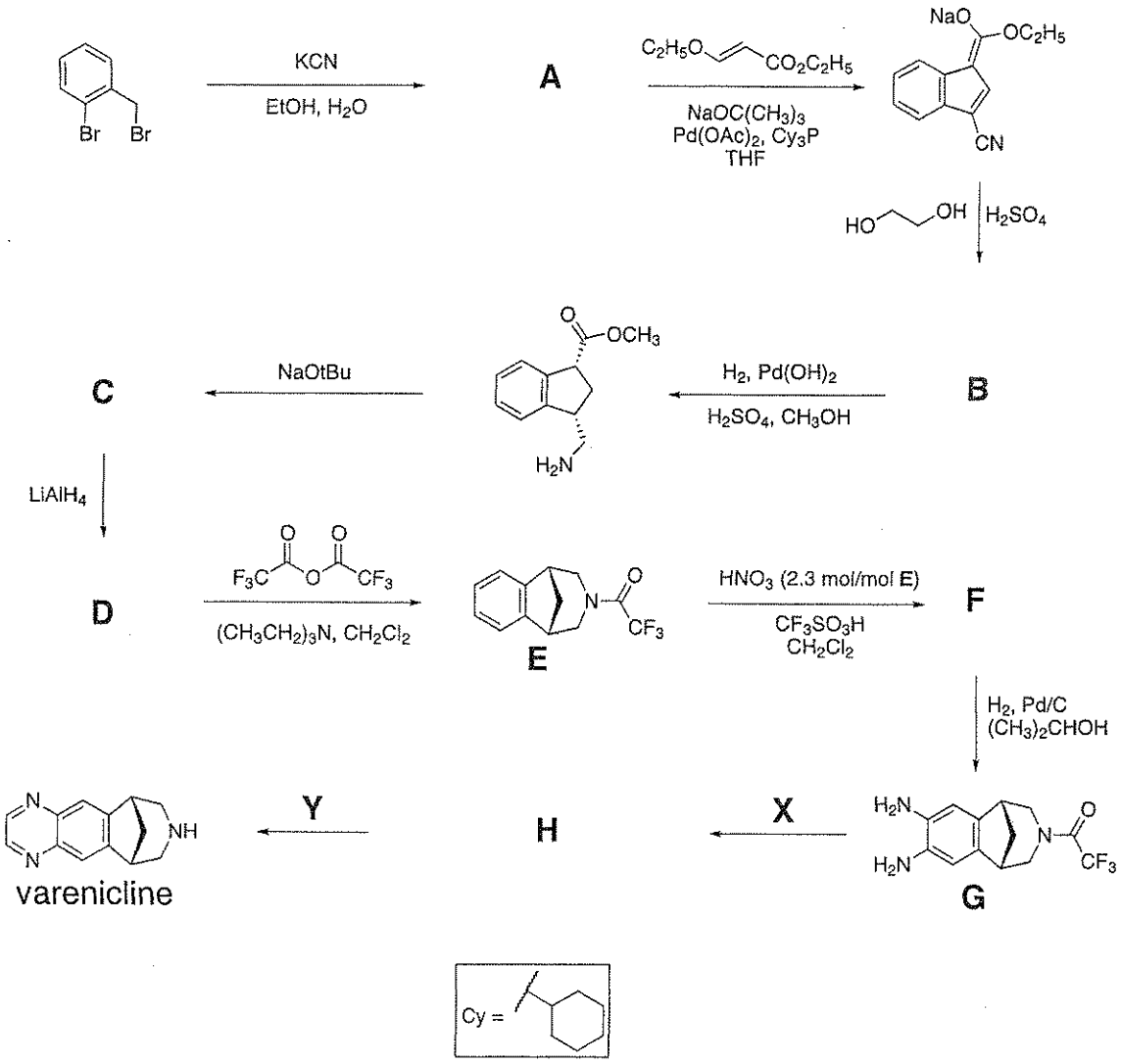
$C_{21}H_{19}ClN_2O_4S$ $C_{21}H_{18}N_2O_4S$

Name: Code: KWT

PROBLEM 6 **المسألة 6** **6.6 % of the Total**

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

تم تطويرفارينايكلاين varenicline ليستخدم في المعالجة عن طريق الفم لادمان التدخين والذي يمكن تحضيره بالطريقة الموضحة أدناه. جميع المركبات المسماة بالأحرف (**A – H**) أصناف غير مشحونة وقابلة للفصل.



Name: Code: KWT

a. اقترح تركيب للمركب **A**.

A

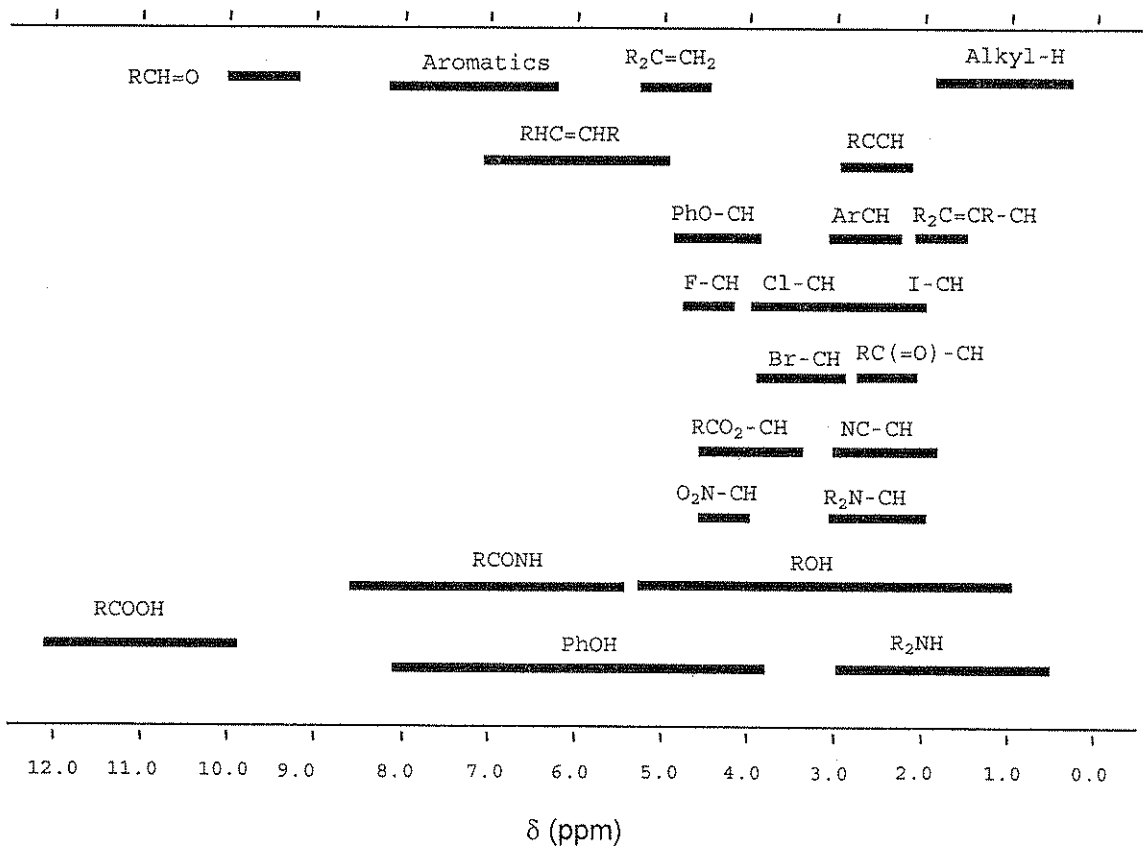
b. اقترح تركيب المركب **B** المتوافقة مع معلومات ^{1}H-NMR التالية:

δ 7.75 (singlet,مفردة 1H), 7.74 (doublet,مضاعفة 1H, J = 7.9 Hz), 7.50 (doublet,مضاعفة 1H, J = 7.1 Hz), 7.22 (multiplet,متعددة 2 nonequivalentغير متكافئة H), 4.97 (triplet,ثلاثية 2H, J = 7.8 Hz), 4.85 (triplet,ثلاثية 2H, J = 7.8 Hz)

B

^{1}H NMR Chemical Shift Ranges*

***مدى الانزياح الكيميائي ^{1}H NMR**



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

C	**D**
F	

d. اقترح المواد **X** و **Y** لتحويل المركب **G** الى فارينايكلاين *varenicline*، واكتب المركب الوسطي (المرحلي) القابل للفصل **H** خلال هذه الطريقة.

X	**Y**
H	

PROBLEM 7 المسألة 7

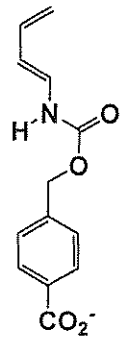
7.5 % of the Total

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

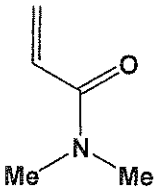
لقد جرى تصميم أنزيم صناعي لربط أجزاء الجزيئتي الموضحتين أدناه (ديئين diene وديئينوفيل dienophile) وجرى تحفيز تفاعل ديلز-ألدر Diels-Alder بينهما.

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

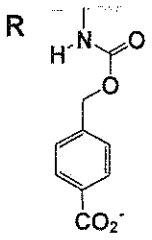
i. ارسم بنية مركبين **لأي** ناتجين فعالين التي يكونان **متشاكلين متموضعين لبعضهما البعض regioisomers** في المربعات أدناه. استخدم استعمل الخط المتصل (—) والمنقط (.....) لإظهار الشكل الفراغي لكل ناتج في الرسم. استعمل **R** و **R'** الموضحين أدناه لتمثيل المستبدلات في الجزيئتين والتي لا تدخل بصورة مباشرة في التفاعل.

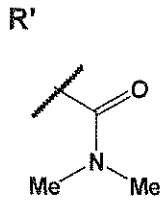


diene



dienophile



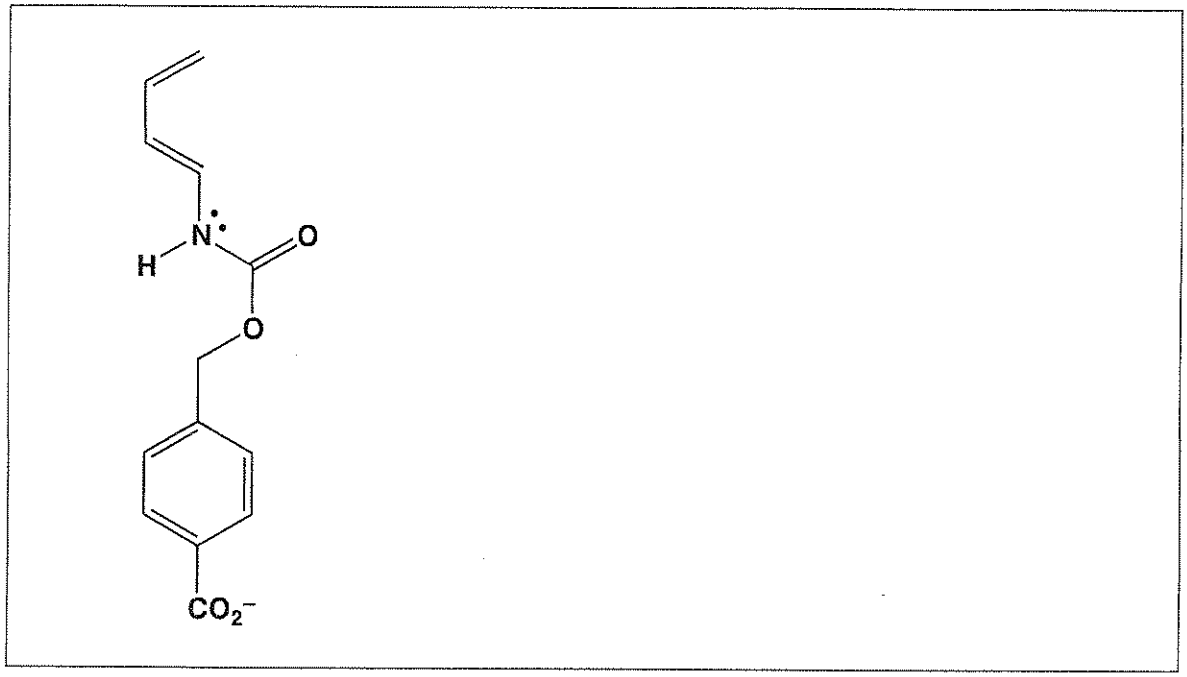


ii. ارسم بنية مركبين **لأي** ناتجين فعالين التي يكونان المتشاكلين **enantiomers** لكل منهما في االمربعين المعطيين أدناه. استخدم الخط المتصل (—) والمنقط (.....) لإظهار الشكل الفراغي لكل ناتج في الرسم. استعمل **R** و **R′** كما في الجزء (i).

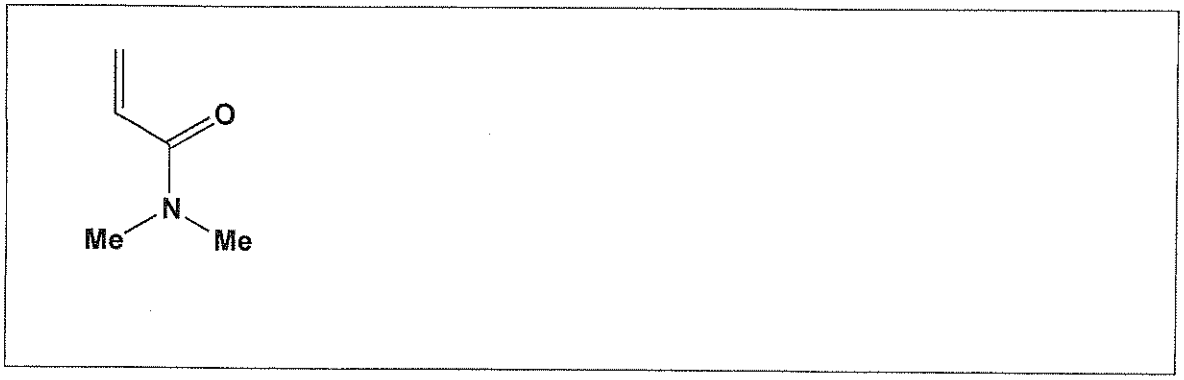
iii. ارسم بنية مركبين **لأي** ناتجين فعالين التي يكونان متشاكلين **diastereomers** لكل منهما في االمربعين المعطيين أدناه. استخدم الخط المتصل (—) والمنقط (.....) لإظهار الشكل الفراغي لكل ناتج في الرسم. استعمل **R** و **R′** كما في الجزء (i).

b. يعتمد معدل الانتقائية الموضعية regioselectivity لتفاعل ديلز –ألدر على درجة التكاملية الإلكترونية بين المادتين المتفاعلتين. إنّ بنيتي الديئين والديئينوفيل من الجزء **a** معطى أدناه.

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



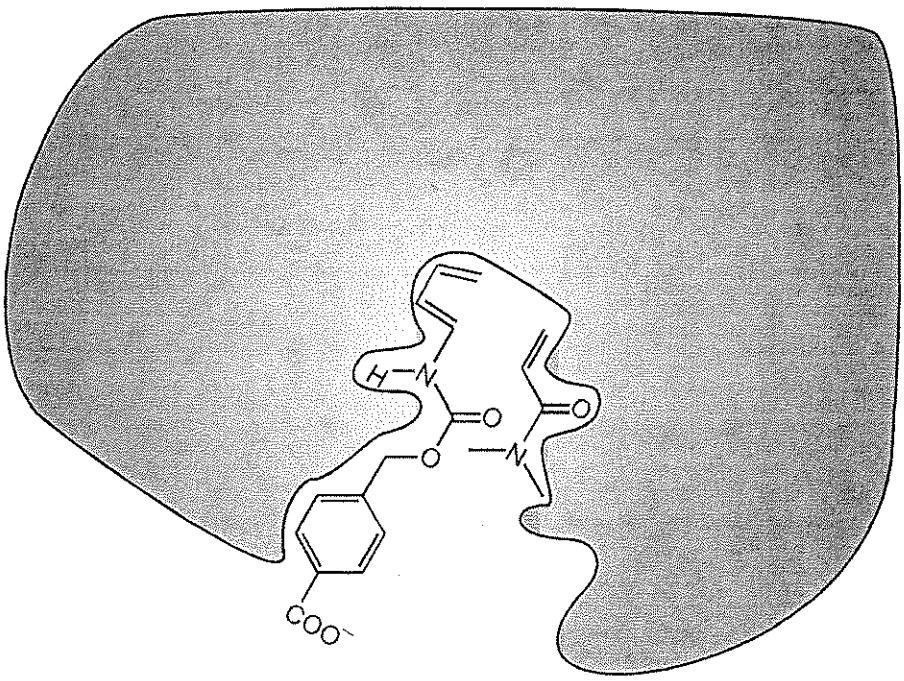
ii. ارسم دائرة حول ذرة الكربون من الديئينوفيل dienophile التي لها كثافة إلكترونية متناقصة والذي يمكنها من أن تؤدي دور آخذ للإلكترونات أثناء التفاعل. ارسم بنية رنينية واحدة للديئينوفيل dienophile تدعم إجابتك في المربع. حدّد كل الشحنات الشكلية formal charges غير الصفرية على الذرات في البنية الرنينية التي رسمتها.



iii. اعتماداً على تفسيراتك في الجزئين **(i)** و **(ii)**، تنبّأ بالكيمياء الموضعية regiochemistry لتفاعل ديلز-ألدر غير المحفز بين كل من الديئين والديئينوفيل وذلك برسمك للناتج الرئيسي. لا يلزمك أن تظهر الكيمياء الفراغية للناتج في رسمتك.

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

ارسم تركيب الناتج للتفاعل المحفز بالأنزيم وذلك في المربع المعطى أدناه. أظهر الكيمياء الفراغية stereochemistry للناتج في رسمتك واستعمل **R** و **R′** كما فعلت في السؤال **(a)**.



d. خذ بالاعتبار العبارات التالية حول الأنزيمات (الصُنعية أوالطبيعية). حدّد لكل عبارة فيما إذا كانت صحيحة True أو خاطئة False (ارسم دائرة حول "True" أو "False").

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

True **False**

ii. تغيّر الأنزيمات ثابت توازن التفاعل باتجاه تشكل الناتج.

True **False**

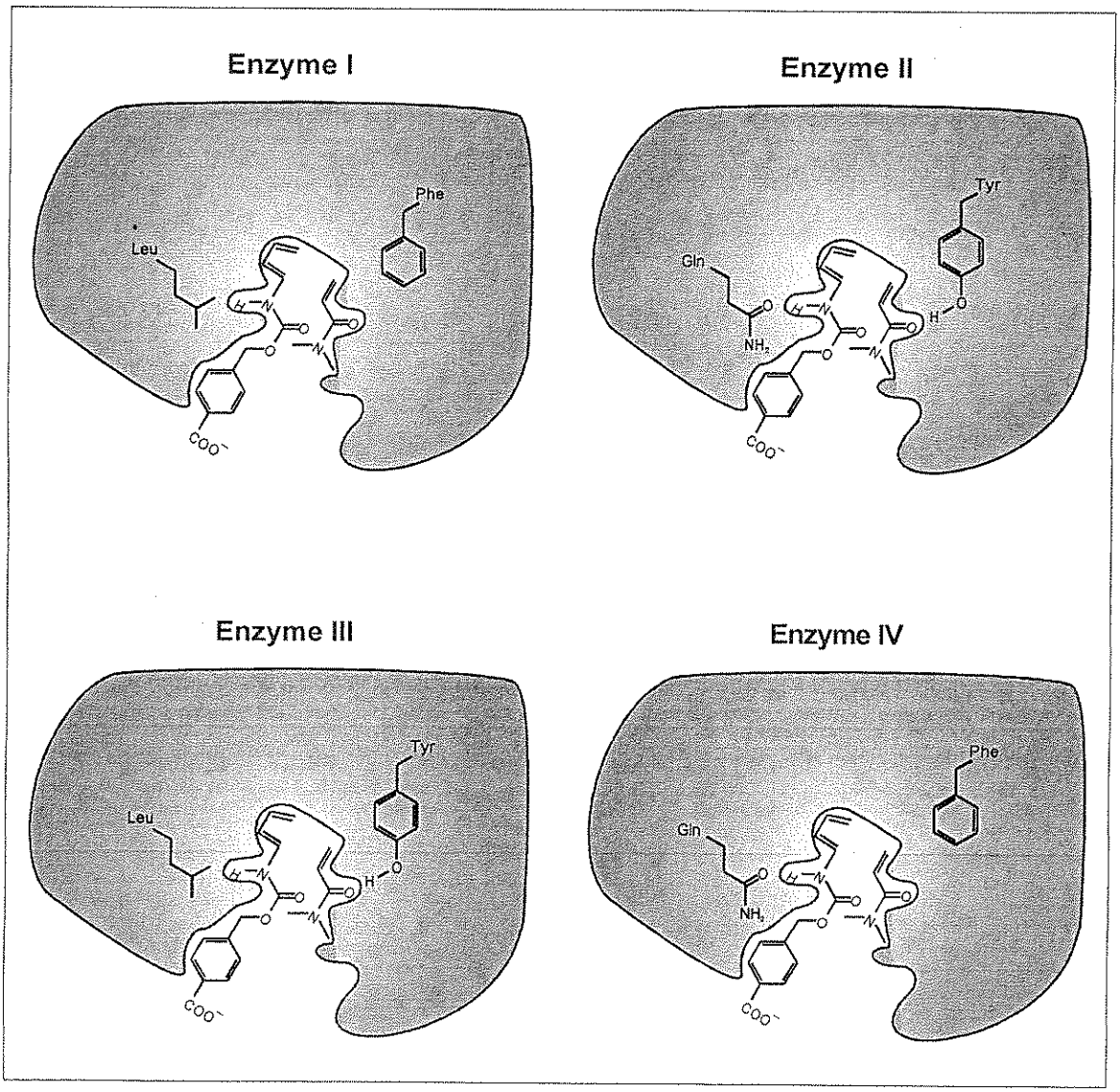
iii. يزيد الحفز الانزيمي دوماً أنتروبية entropy تنشيط التفاعل مقارنة بالتفاعل غير المحفّز.

True **False**

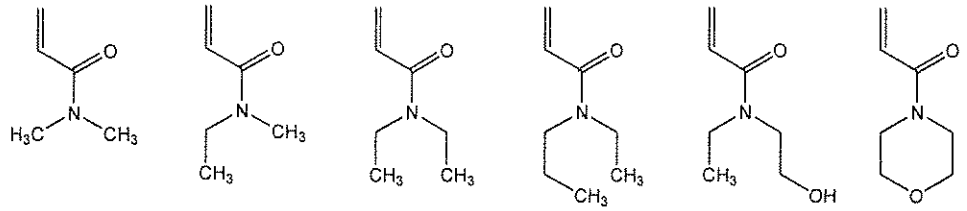
e. تم تحضير صيغ معدلة من الأنزيمات المصنعة ذات الفعاليات الحفزية المختلفة (الأنزيمات I وII وIII و IV الموضحة في الشكل أدناه). يظهر الشكل حمضين أمينيين يختلفان في سلوكهما اتجاه الأنزيمات المختلفة. بافتراض أنّ المجموعات الوظيفية للأنزيم متوضعة على مقربة من الأجزاء المتقابلة من المواد المتفاعلة عندما تشكل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

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

Enzyme #



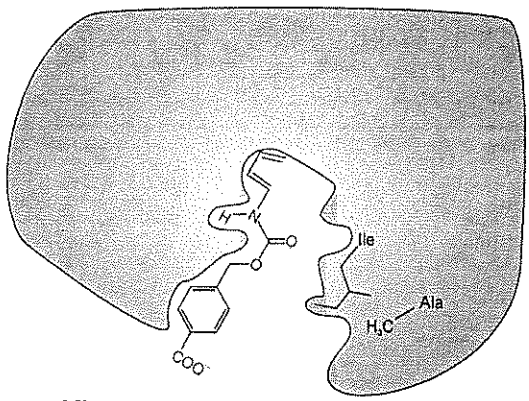
f. تم اختبار البنية النوعية substrate specificity للأنزيمين المصنعين **VI** و**V** تجاه (انظر أدناه) باستعمال المواد المتفاعلة الديئينوفيلية 6-1 الموضحة أدناه.



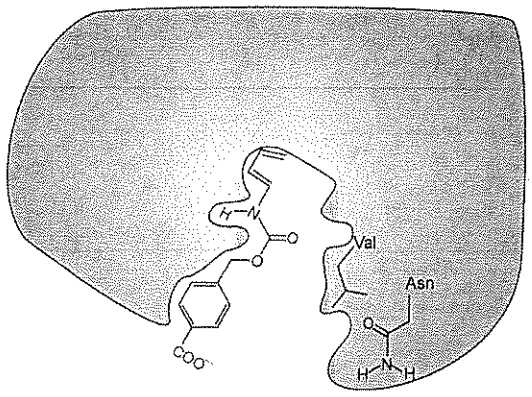
كان تفاعل الديئينوفيل Dienophile #1 الأكثر سرعة في التفاعل المحفز من قبل **الأنزيم V** المصنع (انظر أدناه). في حين أنّ **الأنزيم VI** حفز التفاعل بصورة أسرع مع ديئينوفيل مختلف. من بين الديئينوفيلات الستة الموضحة أعلاه، أيّها يمكنه أن يتفاعل بسرعة أكبر في تفاعل ديلز-ألدر المحفز **بالأنزيم VI**؟

Dienophile #

Enzyme V



Enzyme VI

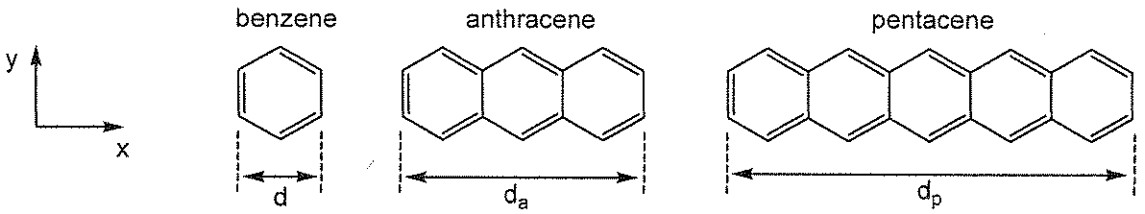


Name: Code: KWT

PROBLEM8 مسألة 8 **8.3% of the Total**

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

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



a) المسافة عبر حلقة البنزين تساوي $d = 240$ pm استخدم هذه المعلومات لتقدير المسافة خلال المحور الأفقي (x) لكل من الأنثراسين (d_a) والبنتين (d_p)

For anthracene, d_a =

For pentacene, d_p =

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

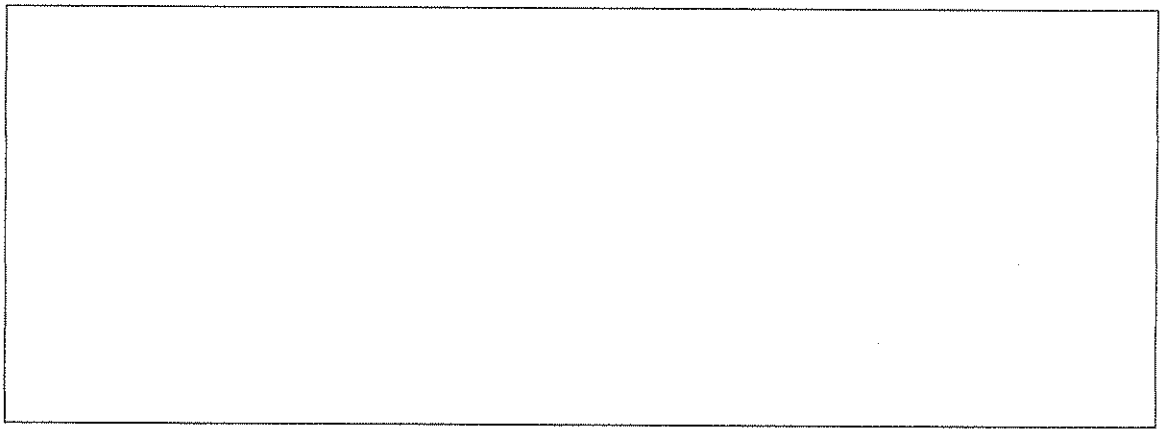
تمثل الحالة الطاقية المكممة للإلكترونات في صندوق ذو بعدين على المحور x والمحور y بالعلاقة:

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

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

لهذا السؤال, تعامل مع إلكترونات π لجزيئات (PAHs) كجسيمات في صندوق ذو بعدين.وفي هذه الحالة, تكون أعداد الكم n_x و n_y **مستقلة**.

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



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

البنتاسين (Pentacene)

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

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

Anthracene الأنثراسين:

__(__;__)

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

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

iii) استخدم هذا النموذج لرسم مخطط طاقة للبنزين واملأ مستويات الطاقة له المصاحبة المترافقة بالإلكترونات وحتى مستوى الطاقة الأدنى الفارغ من ضمنها . وضع على مخططك الطاقي قيم n_y , n_x المقابلة لكل مستوى طاقة.

لا تفترض أن نموذج الجسيم في صندوق-مربع- المستخدم هنا سيعطي نفس الطاقة كالنماذج الأخرى.

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

ΔE for benzene:

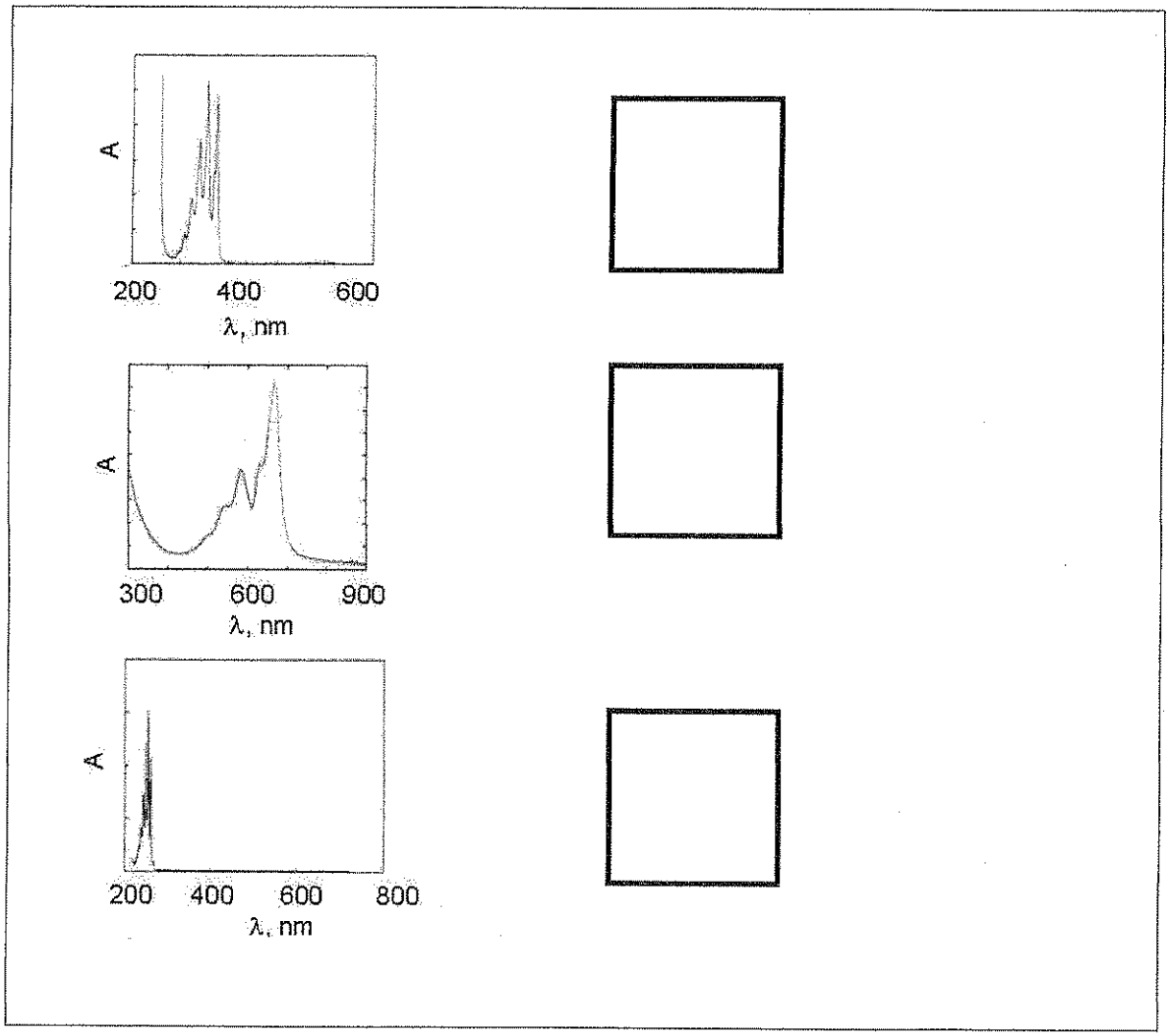
ΔE for anthracene:

ΔE for pentacene:

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

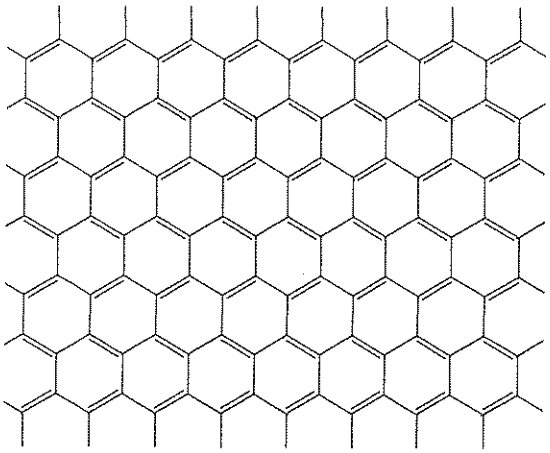
الأعلى فعالية Most reactive <----------الأقل فعالية Least reactive

v) طيف الإمتصاص الإلكتروني (الإمتصاصية المولارية مقابل طول الموجة) لكل من البنزين (**B**), الانثراسين (**A**) و البنتاسين (**P**) موضح أدناه. بناءً على الفهم الكيفي (qualitative) لنموذج جسيم في صندوق, حدد على كل طيف الجزئ الذي يمثله وذلك بكتابة الحرف المناسب والمقابل لكل جزئ في المربع على يمين الطيف.



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

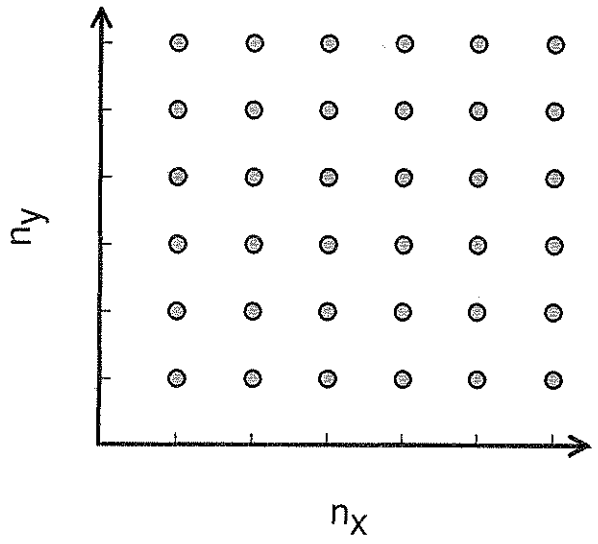
افترض شريحة من الجرافين ذات أبعاد مستوية L_x=25 nm × L_y=25 nm
جزء من هذه الشريحة موضح أدناه.



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

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

في الأنظمة المحتوية على عدد كبير من الإلكترونات, لا يوجد مستوى أعلى وحيد ممتلئ بالإلكترونات. بدلا من ذلك توجد عدة مستويات ذات طاقة متساوية تقريبا أعلى من المستويات المتبقية الفارغة. هذه المستويات المملؤة الأعلى هي التي تحدد ما يسمى بمستوى الفرمي (Fermi level) . مستوى الـ Fermi في الجرافين يتكون من أعداد الكم n_x و n_y بترافقات أو أزواج متعددة. عين طاقة مستوى الفرمي لشريحة الجرافين المربعة 25 nm × 25 nm بالنسبة لأدنى مستوى طاقة ممتلئ. طاقة المستوى الأدنى المملؤ لا تساوي الصفر, وعموما هي مهملة ويمكن إعتبارها مساوية للصفر. لحل هذه المسألة سيكون من المناسب للتسهيل تمثيل حالات الكم (n_x,n_y) كنقاط على المخطط النقطي في بعدين 2-D grid (كما هو موضح أدناه)



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

greater
أكبر

equal
يساوي

less
أصغر