



Theoretical Problems

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

Nurodymai

- Kiekviename lape parašyta jūsų pavardė ir kodas
- 48 puslapių brošiūroje yra 8 užduotys ir periodinė lentelė
- Sprendimui skirtos 5 valandos. Pradėti galite tik tada, kai bus duota START komanda.
- Naudokite tik organizatorių duotą rašiklį ir skaičiuotuvą.
- Visi atsakymai turi būti parašyti tam skirtose vietose. Kitur parašyti atsakymai nebus vertinami. Juodraščiams naudokite užduočių lapų antrąsias puses.
- Kai atsakymas gaunamas sprendžiant, atitinkamuose laukeliuose parašykite sprendimus. Taškams gauti nepakanka parašyti gerą atsakymą, būtinas ir sprendimas.
- Kai pabaigsite, lapus sudėkite į voka. Tik šiukštu, voko neužklajuokite!
- Išgirdę **STOP** komandą privalote **baigti**.
- Likite savo darbo vietoje, kol prižiūrėtojas neleis išeiti.
- Jei kils abejonių dėl vertimo, trumpam galite gauti oficialią anglišką versiją.

Konstantos, formulės ir lygtys

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

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

Universalioji dujų konstanta, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

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

Elektrono masė, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standartinis slėgis, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Celsius skalės nulis, 273.15 K

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

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

Skritulio lygtis, $x^2 + y^2 = r^2$

Skritulio plotas, πr^2

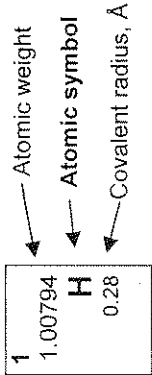
Apskritimo ilgis, $2\pi r$

Rutulio tūris, $4\pi r^3/3$

Rutulio paviršiaus plotas, $4\pi r^2$

Bragg'o difrakcijos dėsnis: $\sin \theta = n\lambda/2d$

1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
1.00794 H 0.28	6.941 Li 0.28	9.01218 Be	11 22.9898 Na	19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti	23 50.9415 V	24 51.9961 Cr	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr	37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr	41 92.9064 Nb	42 95.94 Mo	43 97.905 Tc	44 101.07 Ru	45 102.906 Rh	46 106.42 Pd	47 107.868 Ag	48 112.41 Cd	49 114.818 In	50 118.710 Sn	51 121.760 Sb	52 127.60 Te	53 126.904 I	54 131.29 Xe	55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	58 138.906 La	59 140.908 Pr	60 144.24 Nd	61 144.91 Pm	62 150.36 Sm	63 151.965 Eu	64 157.25 Gd	65 158.925 Tb	66 162.50 Dy	67 164.930 Ho	68 167.26 Er	69 168.934 Tm	70 173.04 Yb	71 174.04 Lu	72 173.04 Ce	73 174.967 Th	74 175.043 Pa	75 176.031 U	76 176.031 Np	77 176.031 Pu	78 176.031 Am	79 176.031 Cm	80 176.031 Bk	81 176.031 Cf	82 176.031 Es	83 176.031 Fm	84 176.031 Md	85 176.031 No	86 176.031 Lr	87 176.031 Uuo	88 176.031 Uuq	89 176.031 Uup	90 176.031 Uuq	91 176.031 Uuq	92 176.031 Uuq	93 176.031 Uuq	94 176.031 Uuq	95 176.031 Uuq	96 176.031 Uuq	97 176.031 Uuq	98 176.031 Uuq	99 176.031 Uuq	100 176.031 Uuq	101 176.031 Uuq	102 176.031 Uuq	103 176.031 Uuq	104 176.031 Uuq	105 176.031 Uuq	106 176.031 Uuq	107 176.031 Uuq	108 176.031 Uuq	109 176.031 Uuq	110 176.031 Uuq	111 176.031 Uuq	112 176.031 Uuq	113 176.031 Uuq	114 176.031 Uuq	115 176.031 Uuq	116 176.031 Uuq	117 176.031 Uuq	118 176.031 Uuq	119 176.031 Uuq	120 176.031 Uuq	121 176.031 Uuq	122 176.031 Uuq	123 176.031 Uuq	124 176.031 Uuq	125 176.031 Uuq	126 176.031 Uuq	127 176.031 Uuq	128 176.031 Uuq	129 176.031 Uuq	130 176.031 Uuq	131 176.031 Uuq	132 176.031 Uuq	133 176.031 Uuq	134 176.031 Uuq	135 176.031 Uuq	136 176.031 Uuq	137 176.031 Uuq	138 176.031 Uuq	139 176.031 Uuq	140 176.031 Uuq	141 176.031 Uuq	142 176.031 Uuq	143 176.031 Uuq	144 176.031 Uuq	145 176.031 Uuq	146 176.031 Uuq	147 176.031 Uuq	148 176.031 Uuq	149 176.031 Uuq	150 176.031 Uuq	151 176.031 Uuq	152 176.031 Uuq	153 176.031 Uuq	154 176.031 Uuq	155 176.031 Uuq	156 176.031 Uuq	157 176.031 Uuq	158 176.031 Uuq	159 176.031 Uuq	160 176.031 Uuq	161 176.031 Uuq	162 176.031 Uuq	163 176.031 Uuq	164 176.031 Uuq	165 176.031 Uuq	166 176.031 Uuq	167 176.031 Uuq	168 176.031 Uuq	169 176.031 Uuq	170 176.031 Uuq	171 176.031 Uuq	172 176.031 Uuq	173 176.031 Uuq	174 176.031 Uuq	175 176.031 Uuq	176 176.031 Uuq	177 176.031 Uuq	178 176.031 Uuq	179 176.031 Uuq	180 176.031 Uuq	181 176.031 Uuq	182 176.031 Uuq	183 176.031 Uuq	184 176.031 Uuq	185 176.031 Uuq	186 176.031 Uuq	187 176.031 Uuq	188 176.031 Uuq	189 176.031 Uuq	190 176.031 Uuq	191 176.031 Uuq	192 176.031 Uuq	193 176.031 Uuq	194 176.031 Uuq	195 176.031 Uuq	196 176.031 Uuq	197 176.031 Uuq	198 176.031 Uuq	199 176.031 Uuq	200 176.031 Uuq	201 176.031 Uuq	202 176.031 Uuq	203 176.031 Uuq	204 176.031 Uuq	205 176.031 Uuq	206 176.031 Uuq	207 176.031 Uuq	208 176.031 Uuq	209 176.031 Uuq	210 176.031 Uuq	211 176.031 Uuq	212 176.031 Uuq	213 176.031 Uuq	214 176.031 Uuq	215 176.031 Uuq	216 176.031 Uuq	217 176.031 Uuq	218 176.031 Uuq	219 176.031 Uuq	220 176.031 Uuq	221 176.031 Uuq	222 176.031 Uuq	223 176.031 Uuq	224 176.031 Uuq	225 176.031 Uuq	226 176.031 Uuq	227 176.031 Uuq	228 176.031 Uuq	229 176.031 Uuq	230 176.031 Uuq	231 176.031 Uuq	232 176.031 Uuq	233 176.031 Uuq	234 176.031 Uuq	235 176.031 Uuq	236 176.031 Uuq	237 176.031 Uuq	238 176.031 Uuq	239 176.031 Uuq	240 176.031 Uuq	241 176.031 Uuq	242 176.031 Uuq	243 176.031 Uuq	244 176.031 Uuq	245 176.031 Uuq	246 176.031 Uuq	247 176.031 Uuq	248 176.031 Uuq	249 176.031 Uuq	250 176.031 Uuq	251 176.031 Uuq	252 176.031 Uuq	253 176.031 Uuq	254 176.031 Uuq	255 176.031 Uuq	256 176.031 Uuq	257 176.031 Uuq	258 176.031 Uuq	259 176.031 Uuq	260 176.031 Uuq	261 176.031 Uuq	262 176.031 Uuq	263 176.031 Uuq	264 176.031 Uuq	265 176.031 Uuq	266 176.031 Uuq	267 176.031 Uuq	268 176.031 Uuq	269 176.031 Uuq	270 176.031 Uuq	271 176.031 Uuq	272 176.031 Uuq	273 176.031 Uuq	274 176.031 Uuq	275 176.031 Uuq	276 176.031 Uuq	277 176.031 Uuq	278 176.031 Uuq	279 176.031 Uuq	280 176.031 Uuq	281 176.031 Uuq	282 176.031 Uuq	283 176.031 Uuq	284 176.031 Uuq	285 176.031 Uuq	286 176.031 Uuq	287 176.031 Uuq	288 176.031 Uuq	289 176.031 Uuq	290 176.031 Uuq	291 176.031 Uuq	292 176.031 Uuq	293 176.031 Uuq	294 176.031 Uuq	295 176.031 Uuq	296 176.031 Uuq	297 176.031 Uuq	298 176.031 Uuq	299 176.031 Uuq	300 176.031 Uuq	301 176.031 Uuq	302 176.031 Uuq	303 176.031 Uuq	304 176.031 Uuq	305 176.031 Uuq	306 176.031 Uuq	307 176.031 Uuq	308 176.031 Uuq	309 176.031 Uuq	310 176.031 Uuq	311 176.031 Uuq	312 176.031 Uuq	313 176.031 Uuq	314 176.031 Uuq	315 176.031 Uuq	316 176.031 Uuq	317 176.031 Uuq	318 176.031 Uuq	319 176.031 Uuq	320 176.031 Uuq	321 176.031 Uuq	322 176.031 Uuq	323 176.031 Uuq	324 176.031 Uuq	325 176.031 Uuq	326 176.031 Uuq	327 176.031 Uuq	328 176.031 Uuq	329 176.031 Uuq	330 176.031 Uuq	331 176.031 Uuq	332 176.031 Uuq	333 176.031 Uuq	334 176.031 Uuq	335 176.031 Uuq	336 176.031 Uuq	337 176.031 Uuq	338 176.031 Uuq	339 176.031 Uuq	340 176.031 Uuq	341 176.031 Uuq	342 176.031 Uuq	343 176.031 Uuq	344 176.031 Uuq	345 176.031 Uuq	346 176.031 Uuq	347 176.031 Uuq	348 176.031 Uuq	349 176.031 Uuq	350 176.031 Uuq	351 176.031 Uuq	352 176.031 Uuq	353 176.031 Uuq	354 176.031 Uuq	355 176.031 Uuq	356 176.031 Uuq	357 176.031 Uuq	358 176.031 Uuq	359 176.031 Uuq	360 176.031 Uuq	361 176.031 Uuq	362 176.031 Uuq	363 176.031 Uuq	364 176.031 Uuq	365 176.031 Uuq	366 176.031 Uuq	367 176.031 Uuq	368 176.031 Uuq	369 176.031 Uuq	370 176.031 Uuq	371 176.031 Uuq	372 176.031 Uuq	373 176.031 Uuq	374 176.031 Uuq	375 176.031 Uuq	376 176.031 Uuq	377 176.031 Uuq	378 176.031 Uuq	379 176.031 Uuq	380 176.031 Uuq	381 176.031 Uuq	382 176.031 Uuq	383 176.031 Uuq	384 176.031 Uuq	385 176.031 Uuq	386 176.031 Uuq	387 176.031 Uuq	388 176.031 Uuq	389 176.031 Uuq	390 176.031 Uuq	391 176.031 Uuq	392 176.031 Uuq	393 176.031 Uuq	394 176.031 Uuq	395 176.031 Uuq	396 176.031 Uuq	397 176.031 Uuq	398 176.031 Uuq	399 176.031 Uuq	400 176.031 Uuq	401 176.031 Uuq	402 176.031 Uuq	403 176.031 Uuq	404 176.031 Uuq	405 176.031 Uuq	406 176.031 Uuq	407 176.031 Uuq	408 176.031 Uuq	409 176.031 Uuq	410 176.031 Uuq	411 176.031 Uuq	412 176.031 Uuq	413 176.031 Uuq	414 176.031 Uuq	415 176.031 Uuq	416 176.031 Uuq	417 176.031 Uuq	418 176.031 Uuq	419 176.031 Uuq	420 176.031 Uuq	421 176.031 Uuq	422 176.031 Uuq	423 176.031 Uuq	424 176.031 Uuq	425 176.031 Uuq	426 176.031 Uuq	427 176.031 Uuq	428 176.031 Uuq	429 176.031 Uuq	430 176.031 Uuq	431 176.031 Uuq	432 176.031 Uuq	433 176.031 Uuq	434 176.031 Uuq	435 176.031 Uuq	436 176.031 Uuq	437 176.031 Uuq	438 176.031 Uuq	439 176.031 Uuq	440 176.031 Uuq	441 176.031 Uuq	442 176.031 Uuq	443 176.031 Uuq	444 176.031 Uuq	445 176.031 Uuq	446 176.031 Uuq	447 176.031 Uuq	448 176.031 Uuq	449 176.031 Uuq	450 176.031 Uuq	451 176.031 Uuq	452 176.031 Uuq	453 176.031 Uuq	454 176.031 Uuq	455 176.031 Uuq	456 176.031 Uuq	457 176.031 Uuq	458 176.031 Uuq	459 176.031 Uuq	460 176.031 Uuq	461 176.031 Uuq	462 176.031 Uuq	463 176.031 Uuq	464 176.031 Uuq	465 176.031 Uuq	466 176.031 Uuq	467 176.031 Uuq	468 176.031 Uuq	469 176.031 Uuq	470 176.031 Uuq	471 176.031 Uuq	472 176.031 Uuq	473 176.031 Uuq	474 176.031 Uuq	475 176.031 Uuq	476 176.031 Uuq	477 176.031 Uuq	478 176.031 Uuq	479 176.031 Uuq	480 176.031 Uuq	481 176.031 Uuq	482 176.031 Uuq	483 176.031 Uuq	484 176.031 Uuq	485 176.031 Uuq	486 176.031 Uuq	487 176.031 Uuq	488 176.031 Uuq	489 176.031 Uuq	490 176.031 Uuq	491 176.031 Uuq	492 176.031 Uuq	493 176.031 Uuq	494 176.031 Uuq	495 176.031 Uuq	496 176.031 Uuq	497 176.031 Uuq	498 176.031 Uuq	499 176.031 Uuq	500 176.031 Uuq



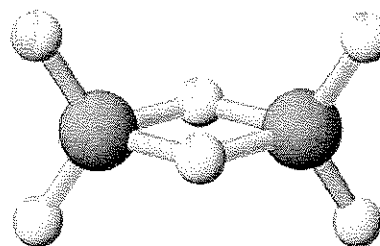
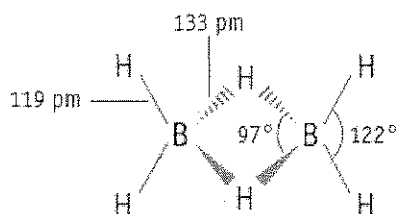
1 Uždutis

7.5% visų taškų

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

a. Boro hidridai ir kiti boro junginiai

Boro hidridų chemijos pradininkas yra Alfred Stock (1876-1946). Atrasta ir iširta per 20 neutralių boro hidridų, dar vadinamų boranais – molekulių, kurių bendroji formulė yra B_xH_y . Paprasčiausias iš jų diboranas B_2H_6 .



i. Naudodami žemiau pateiktą informaciją išveskite **molekulines** formules dviejų boro hidridų, kuriuos žymėsime A ir B.

Junginys	Būsena (25 °C, 1 bar)	Boro masės dalis procentais	Molinė masė (g/mol)
A	Skysta	83.1	65.1
B	Kieta	88.5	122.2

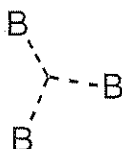
A = _____

B = _____

ii. Už boranų struktūros ir cheminių ryšių tyrimus 1976 m. Nobelio premiją chemijos srityje gavo William Lipscomb. Šis mokslininkas pastebėjo, kad *visuose boro hidriduose kiekvienas B atomas turi bent vieną normalų 2-jų elektronų ryšį su vienu H atomu (B–H)*. Tačiau boranuose yra ir kitokių ryšių. Boranų struktūrai nurodyti Lipscomb pasiūlė keturių skaičių *styx* sistemą. Šie skaičiai rodo:

s = B–H–B tiltelių skaičių molekulėje

t = molekulėje esančių trijų centrų BBB ryšių skaičių



y = molekulėje esančių B–B ryšių skaičių

x = BH₂ grupių skaičių molekulėje.

Pagal šią sistemą B₂H₆ *styx* skaičiai yra 2002. Nubraižykite struktūrinę formulę tetraborano B₄H₁₀, jeigu jo *styx* skaičiai yra 4012.

iii. Žinomas įdomus boro turintis junginys, kurio molekulinė formulė B_4CCl_6O . Spektrometriškai nustatyta, kad šioje molekulėje yra dvejetaini B atomai. Vieną apsuptis yra tetraedrinė, kitą – trikampė plokštuminė. Šių B atomų skaičiaus santykis atitinkamai lygus 1:3. Dar spektrai rodo, kad šioje molekulėje yra trigubųjų CO ryšių. Pavaizduokite šios molekulės stereocheminę struktūrą.

Struktūra:

b. Boro junginių termochemija

Apskaičiuokite B–B viengubojo ryšio disociacijos entalpiją junginyje $B_2Cl_4(g)$.

Naudokitės šia informacija:

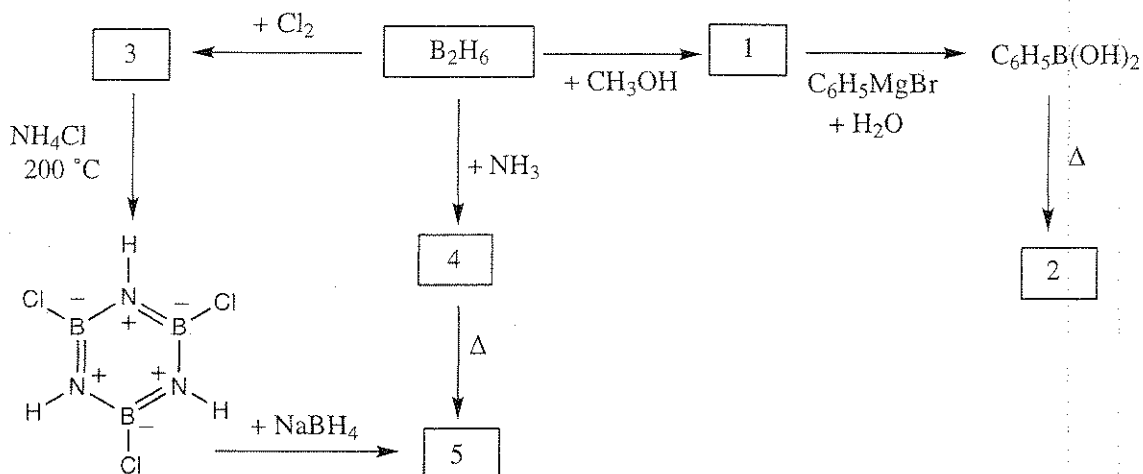
Ryšys	Ryšio disociacijos entalpija (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

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



c. Diborano chemija

Schemoje skaičiais pažymėti boro turintys cheminiai junginiai. Nuspręskite, kokie tai junginiai ir atsakymų lentelėje parašykite jų struktūrines formules.



PASTABOS:

- 5 junginio virimo temperatūra yra $55^\circ C$.
- Visose reakcijose naudojamas reagentų perteklius.
- 0.312 g junginio 2 įdėjus į 25.0 g benzeno ir ištirpinus, užšalimo temperatūra nukrito $0.205^\circ C$. Benzeno užšalimo temperatūros sumažėjimo konstanta (krioskopinė konstanta) yra $5.12^\circ C \cdot kg/mol$.

Junginys	Struktūrinė formulė
1	
2	
3	
4	
5	

2 Užduotis

7.8% visų taškų

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

Platinos(II) junginiai, izomerai ir *trans* efektas.

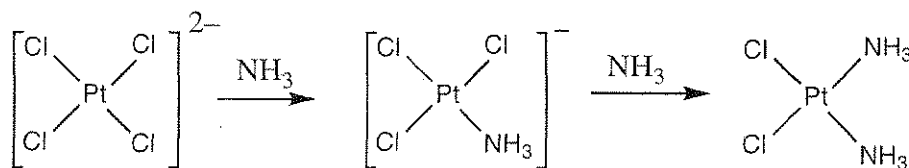
Platina ir kiti 10-osios grupės metalai sudaro plokščius kvadrato formos kompleksus. Šių kompleksų reakcijų mechanizmams paskirta daug tyrimų. Pavyzdžiui, nustatyta, kad vykstant pakeitimo reakcijoms komplekso stereochemija nepakinta.



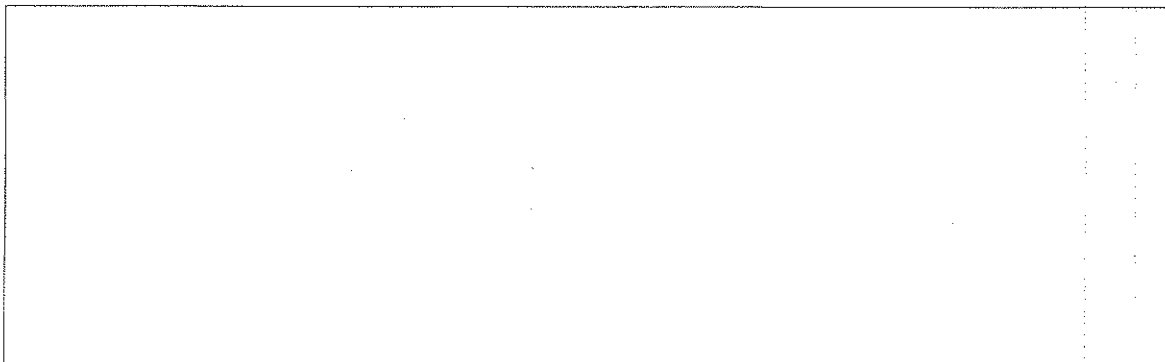
Dar nustatyta, kad ligando X pakeitimo ligandu Y greitis priklauso nuo to, koks ligandas yra *trans* padėtyje pakeičiamojo ligando X atžvilgiu, t.y., koks yra T ligandas. Ši priklausomybė vadinama *trans efektu*. Žemiau sudarytas T ligandų sąrašas pakeitimo reakcijos greičio mažėjimo kryptimi.



cis- ir *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ sintezė priklauso nuo *trans* efekto. Chemoterapijoje naudojamas šio junginio *cis* izomeras vadinamas tiesiog cisplatina. Jis sintetinamas amoniaku veikiant junginį K₂PtCl₄. Sintezės schema yra:

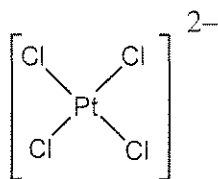


i. Parašykite visų platinos(II) junginio $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (čia py =piridinas, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) stereoizomerų struktūrines formules, jeigu visų jų forma yra plokščias kvadratas

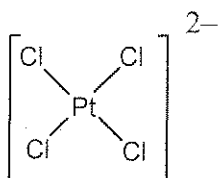


ii. Parašykite $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ stereoizomerų sintezės iš PtCl_4^{2-} schemas, naudojant reagentus NH_3 ir NO_2^- . Visų reakcijų kinetiką kontroliuoja *trans* efektas. Nurodykite tarpinius junginius, jei tokie susidaro.

cis-izomeras:



trans-izomeras:



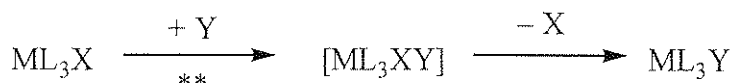
b. Plokščio kvadrato kompleksų pakeitimo reakcijų kinetikos tyrimai

Ligando X pakeitimas ligandu Y



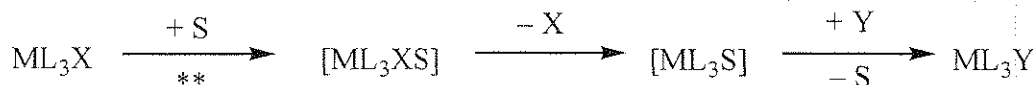
gali vykti vienu iš dviejų arba abiem žemiau aprašytais būdais:

- *Tiesioginis pakeitimas*: Ateinantis ligandas Y prisijungia prie centrinio metalo ir sudaro kompleksą, kuriame centrinio metalo koordinacijos skaičius lygus penkiems. Susidaręs kompleksas greitai eliminuoja ligandą X ir virsta produktu ML_3Y .



** = limituojanti stadija, greičio konstanta = k_Y

- *Pakeitimas dalyvaujant tirpikliui*: Pirmiausia tirpiklio molekulė S prisijungia prie centrinio metalo. Susidaro kompleksas ML_3XS , kuris eliminuoja X ir tampa kompleksu ML_3S . Tada Y greitai pakeičia S ir susidaro ML_3Y .



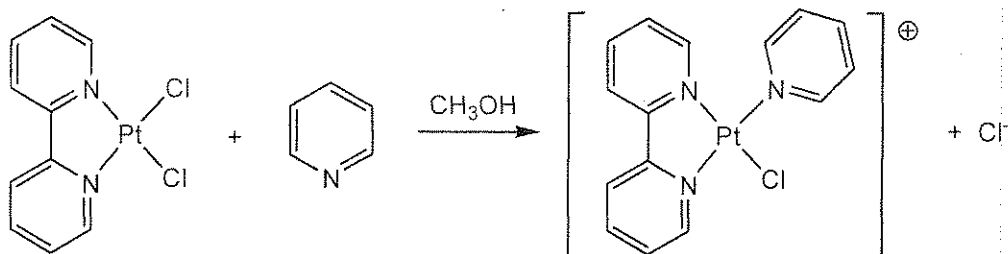
** = limituojanti stadija, greičio konstanta = k_S

Pakeitimo reakcijų bendroji kinetinė lygtis yra

$$\text{Greitis} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Kai $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, tada Greitis = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

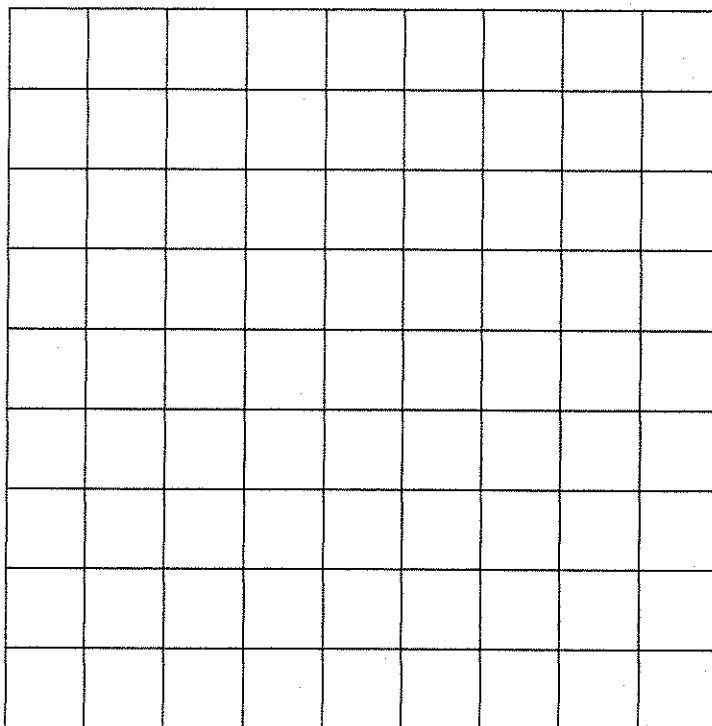
Konstantų k_S ir k_Y vertės priklauso nuo tirpiklio ir reakcijoje dalyvaujančių reagentų. Vienas iš tokių reakcijų pavyzdžių yra Cl^- ligando pakeitimas piridinu $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ plokščiakvadratiniam platinos(II) komplekse ML_2X_2 . (Aukščiau esančioje schemoje ML_3X atitinka ML_2X_2 .)



Žemiau lentelėje duoti eksperimentiniai duomenys, gauti atlikus eksperimentus 25 °C temperatūroje, tirpikliu naudojant metanolį. Piridinas atitinka ligandą Y. Koncentracijos $[\text{Piridinas}] \gg [\text{ML}_2\text{X}_2]$.

Piridino koncentracija (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. Apskaičiuokite konstantų k_S ir k_V skaitines vertes ir parašykite kiekvienos konstantos matavimo vienetus. Galite, jei norite, pasinaudoti languotu grafiko plotu.

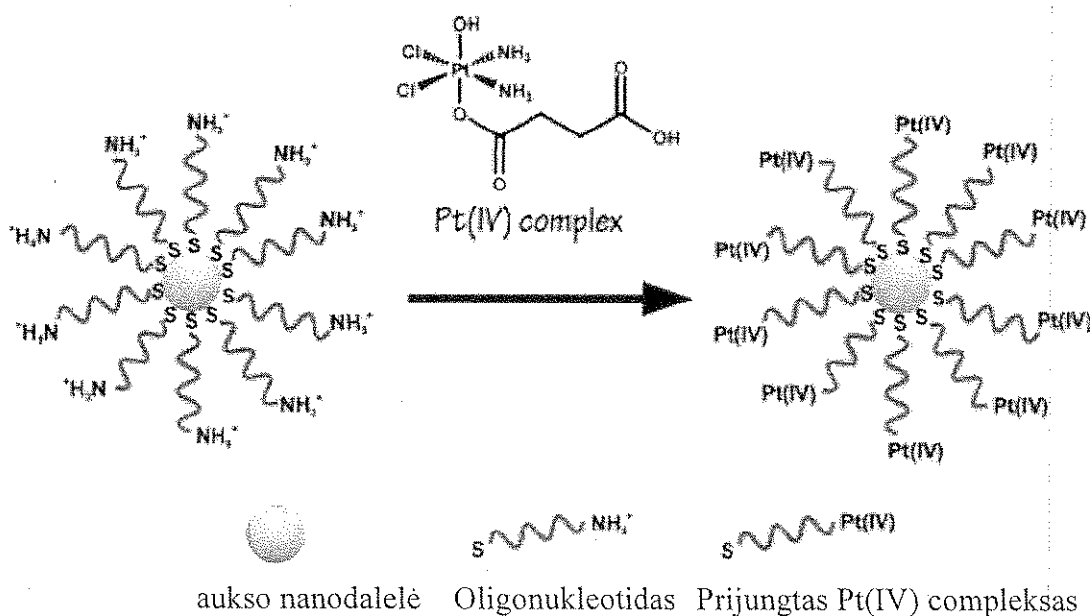


ii. Kuris teiginys teisingas, kai $[\text{piridinas}] = 0.10 \text{ mol/L}$? (Pasirinktą atsakymą pažymėkite varnele)

<input type="checkbox"/>	Dominuoja pakeitimas dalyvaujant tirpikliui (k_S)
<input type="checkbox"/>	Dominuoja tiesioginis pakeitimas (k_Y)
<input type="checkbox"/>	Abiem keliais pagaminama apytiksliai po lygiai produktų
<input type="checkbox"/>	Najmanoma padaryti išvadų apie tai, kuriuo keliu pasigamins daugiau produktų

c. Medžiaga chemoterapijai

Siekdamas padidinti cisplatinos poveikį vėžinėms ląstelėms prof. Lippard prijungė platinos(IV) kompleksą prie oligonukleotido, kuris, savo ruožtu, yra prijungtas prie aukso nanodalelės.



Bandymuose naudotas tirpalas, kuriame prie kiekvienos 13 nm skersmens aukso nanodalelės yra prisijungę po 90 oligonukleotido grupių, iš kurių 98% yra sujungtos su Pt(IV) kompleksu. Vienam bandymui sunaudojama 1.0 mL šio tirpalo. Platinos koncentracija tirpale yra $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Apskaičiuokite vienam bandymui sunaudojamame mėginyje esančio **aukso ir platinos masę**. Aukso tankis $19,3 \text{ g/cm}^3$.

Platinos masė

Aukso masė

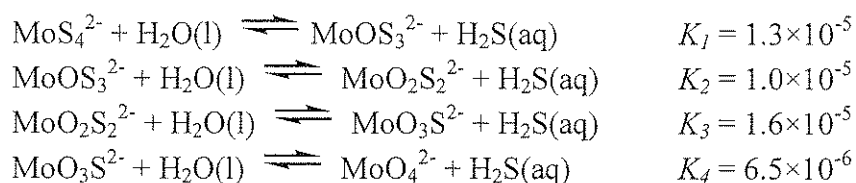
3 užduotis

7.5 % visų taškų

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

Tiomolibdato jonai susidaro iš molibdato, MoO_4^{2-} , kai deguonies atomai pakeičiami siera. Juodojoje jūroje ir kituose giliuose vandenyse susidaro tokios sąlygos, kuriomis vyksta biologinė sulfato redukcija iki H_2S . Dėl molibdato virsmo tiomolibdatu jūros vandenyje greitai sumažėja gyvybiškai svarbių tirpių molibdeno junginių koncentracija.

Molibdato ir tiomolibdato jonų koncentraciją praskiestame vandeniniame tirpale apsprendžia šios pusiausvyros.



a. Pusiausvyros sąlygomis tirpale yra 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} ir 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$. Kokia yra pusiausvyroje MoS_4^{2-} koncentracija šiame tirpale?

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ir MoS_4^{2-} sugeria regimąją šviesą. Kiti jonai ir H_2S regimosios šviesos nesugeria. Lentelėje duoti jonų molinės sugerties (ekstinkcijos) koeficientai.

	ϵ prie 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ prie 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. Tirpale, kuriame *nėra* nusistovėjusi pusiausvyra, yra MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} ir $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ jonų. Kitų Mo turinčių jonų nėra. Visų Mo turinčių jonų suminė koncentracija yra 6.0×10^{-6} M. Naudojant 10.0 cm ilgio kiuvetę spektrometru išmatuota, kad esant 468 nm bangos ilgiui sugertis lygi 0.365 o 395 nm bangai sugertis yra 0.213. Apskaičiuokite visų trijų Mo turinčių jonų molines koncentracijas.

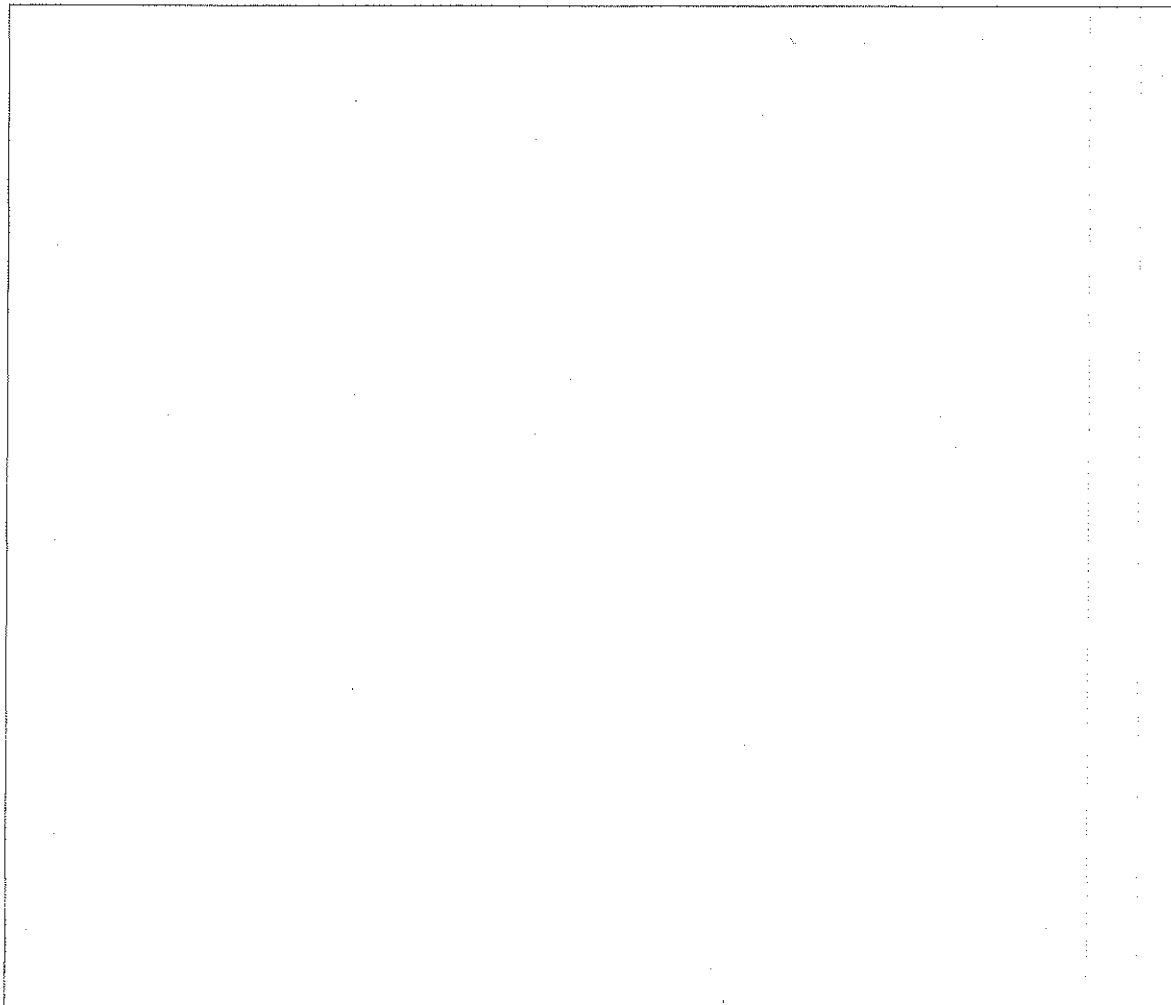
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

c. Tirpalas, kuriame pradžioje buvo 2.0×10^{-7} M MoS_4^{2-} , hidrolizavosi. Indas su tirpalu yra uždaras. Dėl hidrolizės susidarantis H_2S kaupiasi, kol nusistovi pusiausvyra. Apskaičiuokite pusiausvirąjį $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ir visų penkių Mo turinčių jonų (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ir MoS_4^{2-}) pusiausvyrąsias koncentracijas. Nekreipkite dėmesio į tai, kad esant tam tikram pH dalis H_2S gali jonizuotis sudarydama HS^- . (Trečdaliui taškų gauti pakanka parašyti šešias matematinės lygtis, kurios aprašo nagrinėjamąją sistemą. Kiti du trečdaliai skirti už šios lygčių sistemos išsprendimą.)

i. Parašykite sistemą aprašančias šešias matematinės lygtis.



ii. Taikydami supaprastinimus apskaičiuokite visas šešias pusiausvyras koncentracijas. Atsakymuose palikite du reikšminius skaitmenis.

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

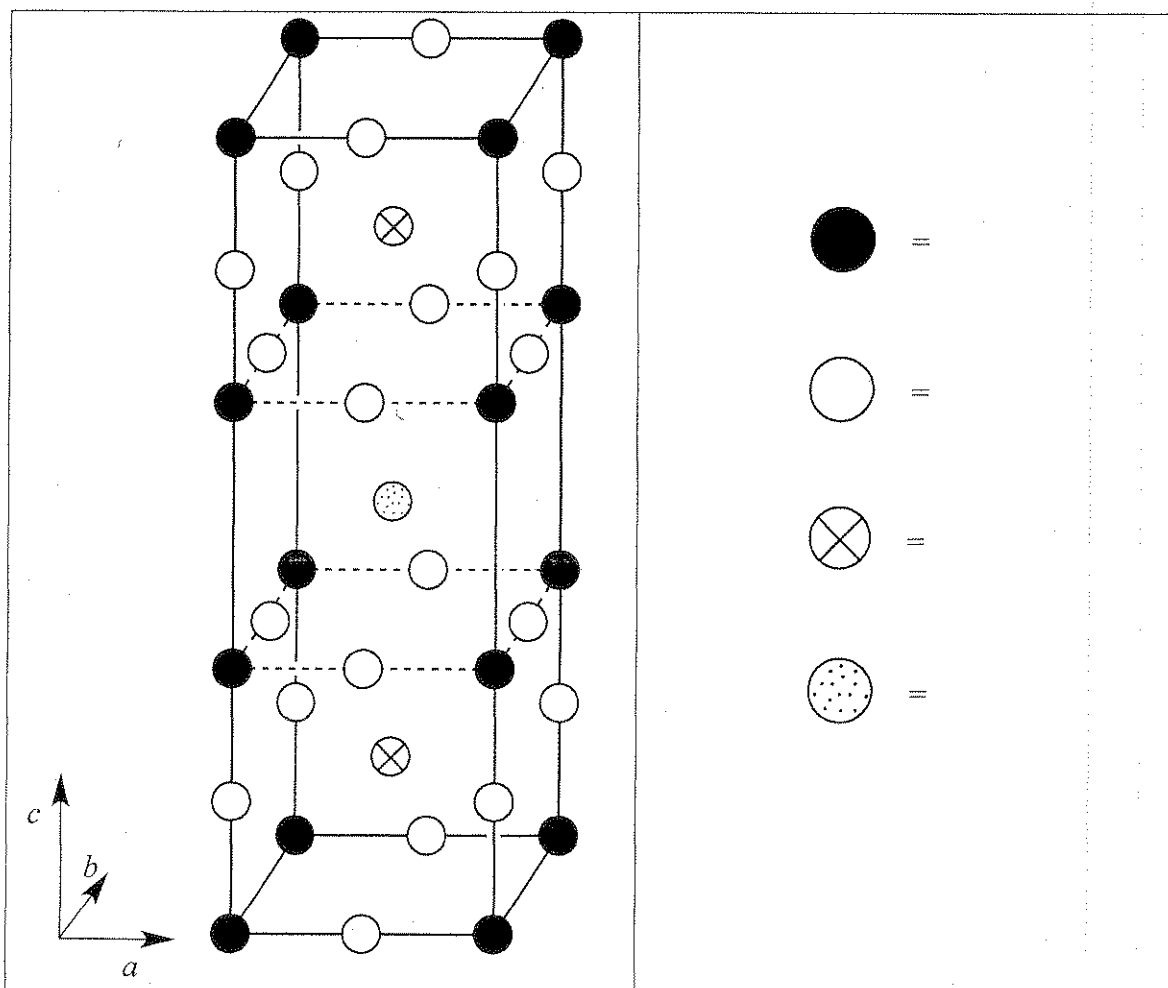
4 Užduotis

7.8% visų taškų

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

Apie 1980-sius buvo atrasta grupė keraminių medžiagų, kurios išlieka superlaidžios iki 90 K temperatūros. Viena iš šių medžiagų yra itrio, bario, vario ir deguonies junginys ir supaprastintai žymima "YBCO". Šios medžiagos sudėtis artima $YBa_2Cu_3O_7$, tačiau tikroji šios medžiagos sudėtis yra kintama ir tiksliau nurodoma formule $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, kurioje $0 < \delta < 0.5$.

a. Žemiau nupieštas idealizuotos YBCO kristalinės struktūros elementarusis narvelis. Nustatykite, kurie rutuliukai kuriuos atomus atitinka ir parašykite tų elementų cheminius simbolius (prie lygybės ženklų).



Tikroji superlaidininko struktūra yra ortorombinė, vadinasi $a \neq b \neq c$. Tačiau galima laikyti, kad $a \approx b \approx (c/3)$.

b. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mėginys, kurio $\delta = 0.25$ buvo tiriamas rentgenodifrakto grafiškai naudojant $\text{Cu K}\alpha$ spinduliuotę ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$). Mažiausio kampo difrakcijos pikas buvo stebimas, kai $2\theta = 7.450^\circ$. Laikydami, kad $a = b = (c/3)$, apskaičiuokite a ir c .

$a =$

$c =$

c. Apskaičiuokite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.25$) tankį (g cm^{-3}). Jeigu ankstesnėje dalyje nepavyko apskaičiuoti a ir c , laikykite, kad $a = 500. \text{ pm}$, $c = 1500. \text{ pm}$.

Tankis =

d. YBCO mėginį tirpinant vandeniniame 1.0 M HCl tirpale, skiriasi O_2 dujos. Kad išsiskirtų ištirpusios dujos, gautas tirpalas 10 min virintas. Po to paveikus KI, tirpalas tapo geltonai rudas. Gautas tirpalas titruojamas tiosulfato tirpalu, indikatoriumi naudojant krakmolo tirpalą. Jeigu argono atmosferoje YBCO dedamas tiesiog į tirpalą, kuriame yra po 1.0 M ir KI ir HCl, tirpalas irgi tampa geltonai ruda, tačiau neišsiskiria jokios dujos.

i. Parašykite išlygintą sutrumpintą joninę lygtį, rodančią, kaip kietas $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ reaguoja su HCl išskirdamas O_2 .

ii. Parašykite išlygintą sutrumpintą joninę lygtį, rodančią, kaip (i) dalyje susidaręs tirpalas reaguoja su KI pertekliumi rūgščiame tirpale (ištirpęs deguonis yra pašalintas).

iii. Parašykite išlygintą sutrumpintą joninę lygtį, rodančią, kaip (ii) dalyje susidarys tirpalas reaguoja su tiosulfatu ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Parašykite išlygintą sutrumpintą joninę lygtį, rodančią, kaip kietas $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ reaguoja su HCl tirpalu esant KI pertekliui, kai bandymas vyksta argono atmosferoje.

e. Susintetintas YBCO, kurio δ nežinomas, padalintas į du vienodus mėginius. Pirmasis mėginys ištirpintas 5 mL 1.0 M vandeninio HCl išskirdamas O_2 . Pavirinus ir ataušinus, į tirpalą įpilta 10 mL 0.7 M KI tirpalo argono atmosferoje. Susidariusiam tirpalui nutitruoti prirėikė 1.542×10^{-4} mol tiosulfato. Antrasis YBCO mėginys įdėtas tiesiai į 7 mL tirpalo, kuriame yra 1.0 M KI ir 0.7 M HCl (viskas daroma argono atmosferoje). Šiam mėginiui nutitruoti sunaudota 1.696×10^{-4} mol tiosulfato.

i. Apskaičiuokite Cu molių skaičių viename mėginyje.

ii. Apskaičiuokite tirtu YBCO superlaidininko δ .

$\delta =$

5 Uždutis

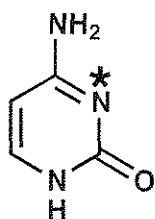
7.0 % visų taškų

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

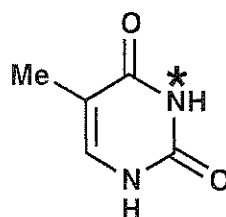
DNR – viena svarbiausių gyvojo pasaulio molekulių. Šiame uždavinyje nagrinėjami DNR struktūros modifikavimo būdai.

a. Citozine (C) ir timine (T) N-3 azoto atomas pažymėtas žvaigždute (*). Vienoje iš šių struktūrų N-3 azoto atomas yra nukleofilinis centras ir dalyvauja alkilavimo reakcijose.

- i. Apibraukite, kurioje struktūroje N-3 azoto atomas yra nukleofilinis.



C



T

(i)

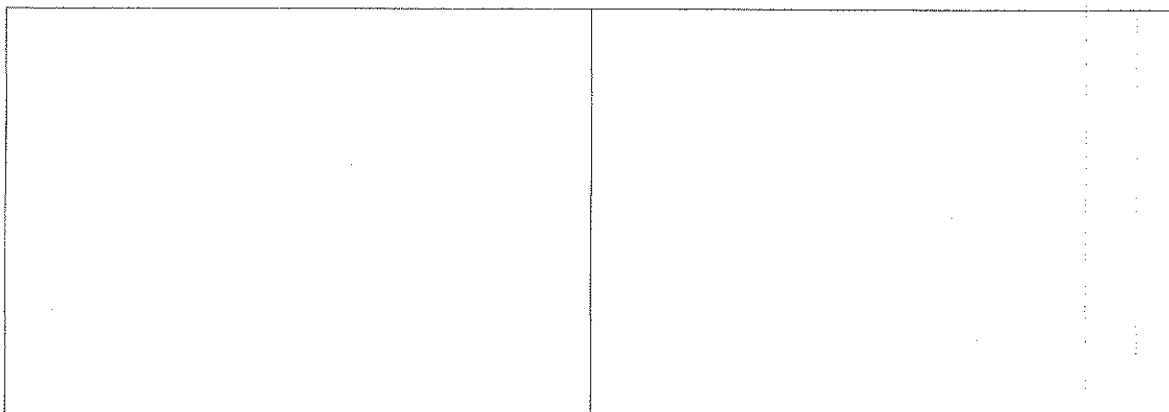
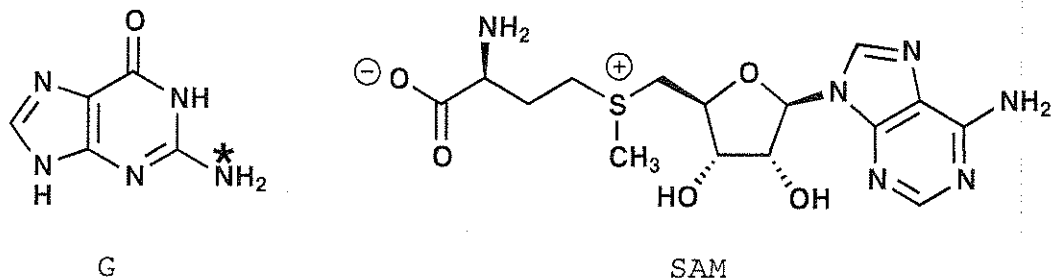
C

T

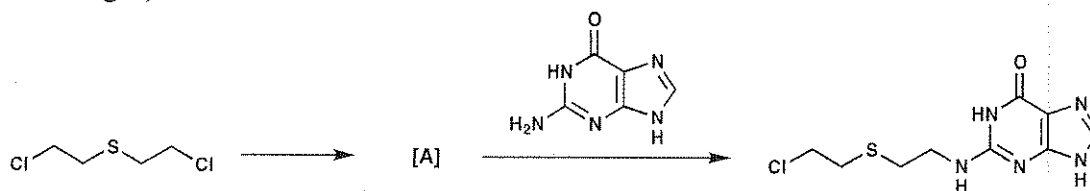
- ii. Pagrįskite savo atsakymą pavaizduodami dvi papildomas rezonansines jūsų pasirinktos molekulės formas. Neužmirškite pažymėti formaliųjų krūvių.

(ii)

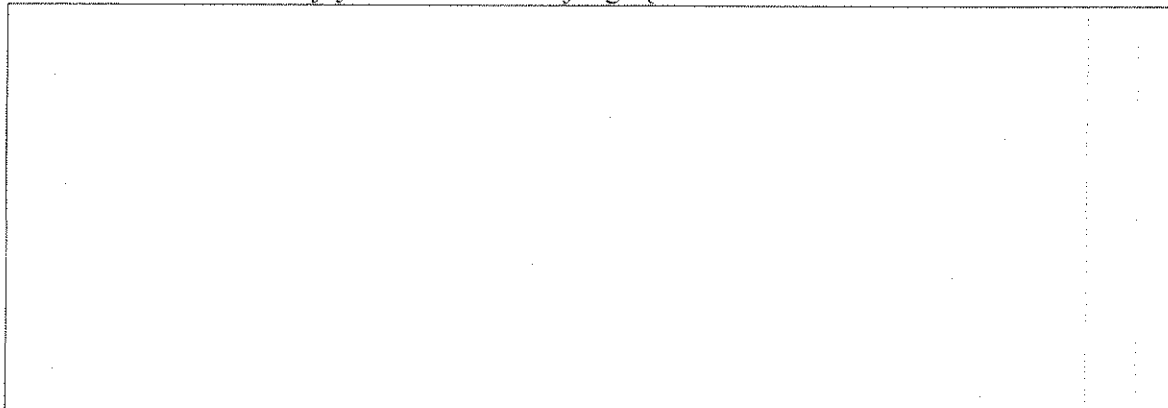
b. Gamtoje dažnas DNR kitimas – guanino bazės azoto (pažymėto žvaigždute) metilinimas. Metiliantis reagentas – S-adenozilmetioninas (SAM). Pavaizduokite struktūras abiejų junginių, kurie susidaro sureagavus guaninui su SAM.



c. Vienas iš pirmųjų žmogaus sukurtų DNR alkilavimo reagentų yra garstyčių dujos (mustard gas).

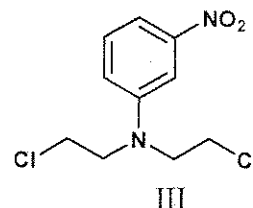
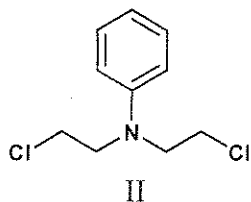
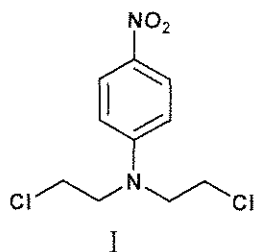


Garstyčių dujos intramolekulinės reakcijos metu sudaro tarpinį junginį A, kuris dalyvauja DNR alkilavimo reakcijoje. Pavaizduokite junginį A.



d. Azoto “garstyčios” veikia tuo pačiu principu, kaip ir sieros “garstyčios”, nagrinėtos c dalyje. Azoto garstyčių reakingumą galima reguliuoti keičiant trečiąjį azoto pakaitą. Didėjant centrinio azoto nukleofiliškumui garstyčių reakingumas didėja. Iš kiekvienos dalies išrinkite reakingiausias ir mažiausiai reakingas azoto garstyčias.

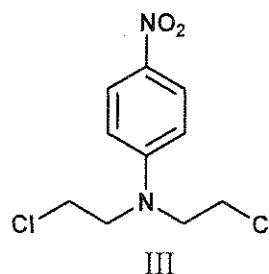
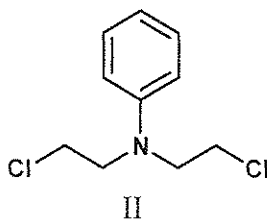
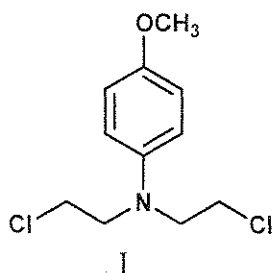
i.



Reakingiausias junginys:

Mažiausiai reakingas junginys:

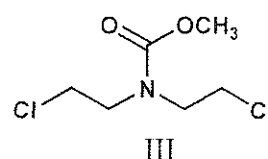
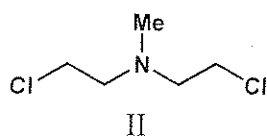
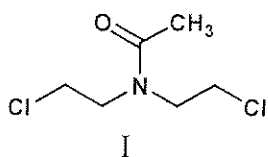
ii.



Reakingiausias junginys:

Mažiausiai reakingas junginys:

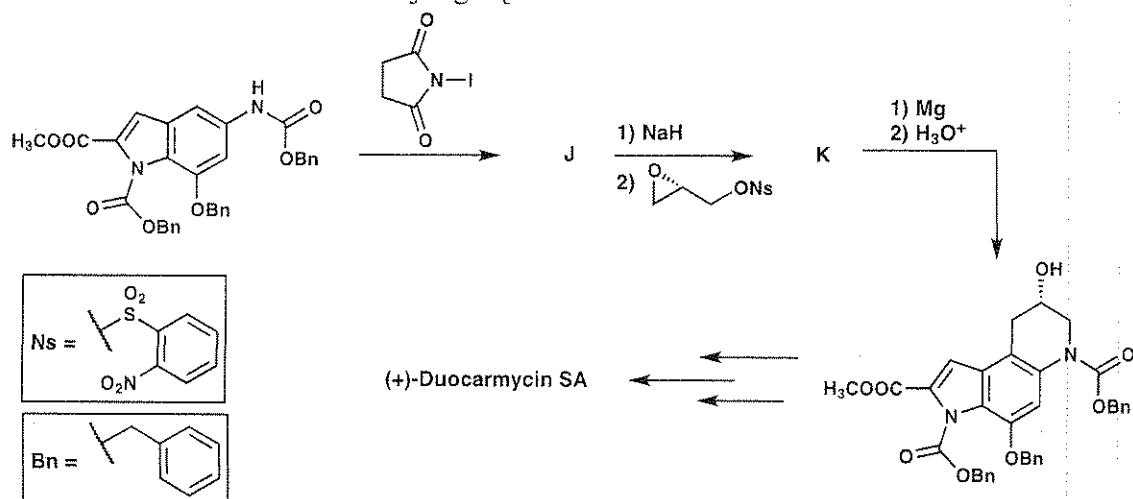
iii.



Reaktingiausias junginys:

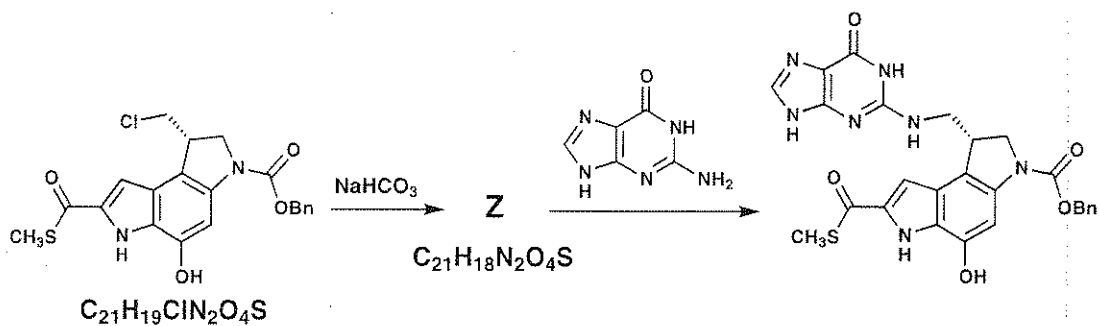
Mažiausiai reaktingas junginys:

e. Gamtoje randamus DNR alkilinančius junginius tikimasi panaudoti kaip priešvėžinius vaistus. Viena tokių junginių klasė vadinama duokarmicinais. Pateikta duokarmicino sintezės schema. Pavaizduokite junginių **J** ir **K** struktūrines formules.



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

f. Siekiant išsiaiškinti, kaip veikia duokarmicinai, buvo kuriamos panašią struktūrą turinčios molekules. Pateikta vieno tokių junginių sintezės schema. Pavaizduokite reaktingo tarpinio junginio **Z** struktūrinę formulę.

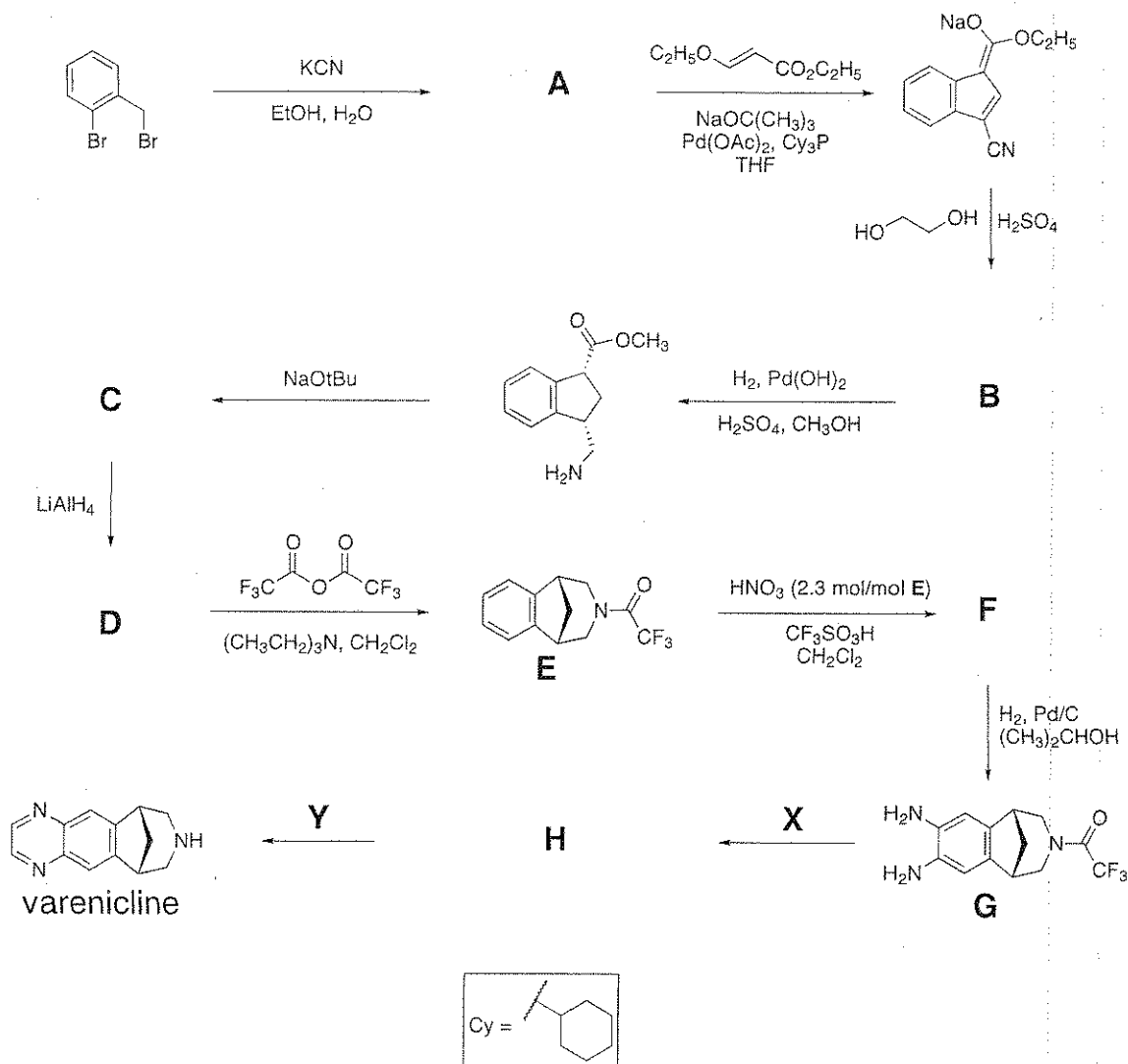


6 Uždutis

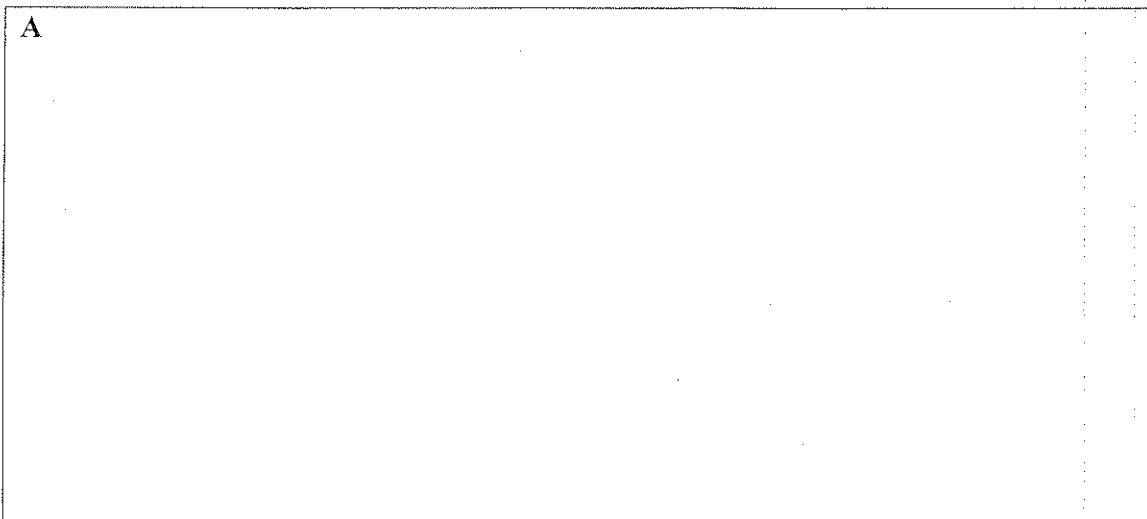
6.6 % visų taškų

a	b	c	d	6 užduotis	6.6%
2	4	6	8	20	

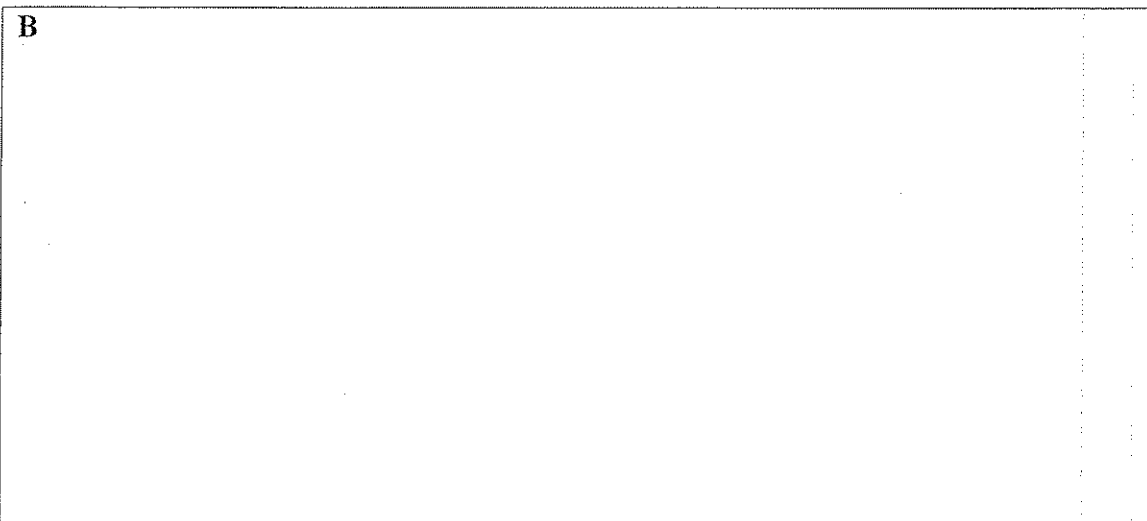
Vareniklinas – vaistas, padedantis įveikti rūkymo priklausomybę. Pateikta jo sintezės schema. Raidėmis **A-H** pažymėti krūvio neturintys junginiai

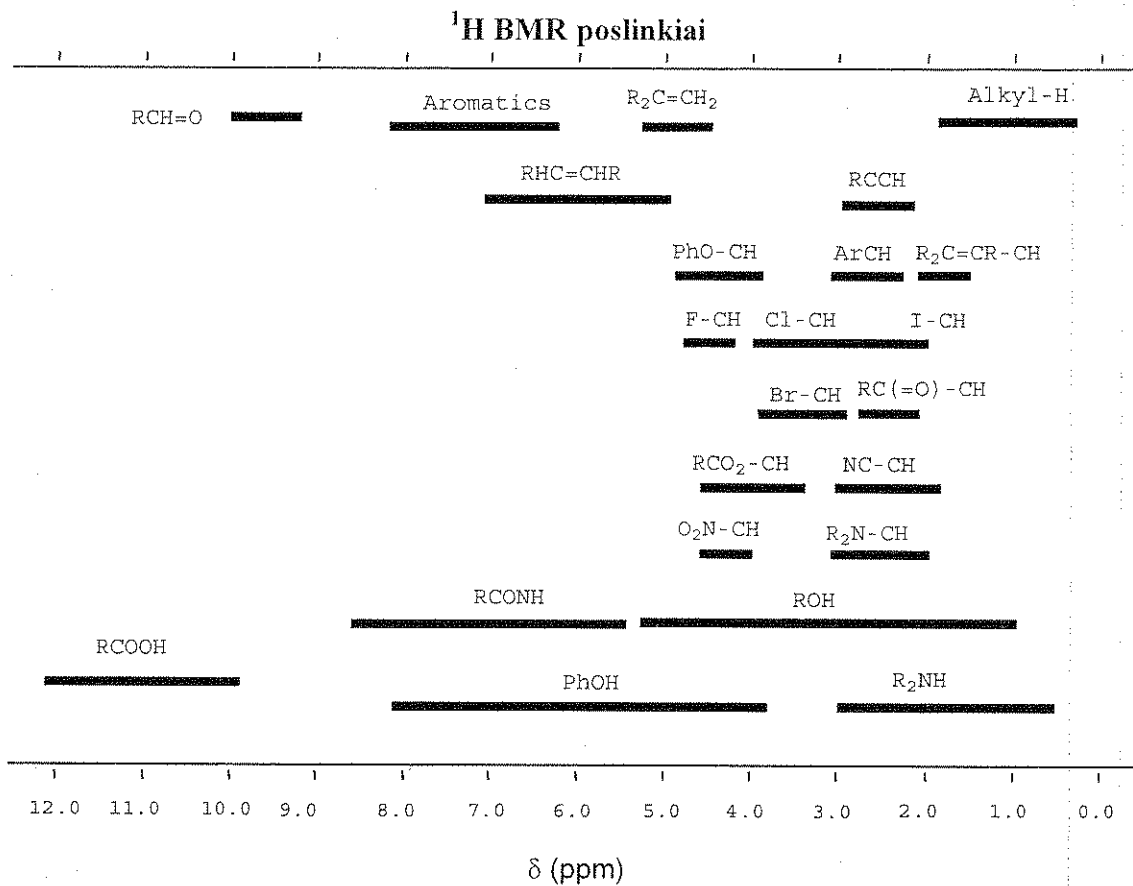


a. Pavaizduokite junginio **A** struktūrinę formulę.



b. Junginio **B** ^1H BMR duomenys: δ 7.75 (singletas, 1H), 7.74 (dubletas, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (dubletas, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multipletas, 2 skirtingi H), 4.97 (tripletas, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (tripletas, 2H, $J = 7.8$ Hz). Pavaizduokite junginio **B** struktūrinę formulę.





c. Pavaizduokite junginių **C**, **D** ir **F** struktūrines formules.

C	D
F	

d. Pasiūlykite reagentus **X** ir **Y** bei pavaizduokite junginio **H** struktūrinę formulę.

X	Y
H	

7 Užduotis

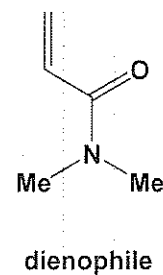
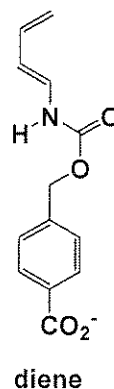
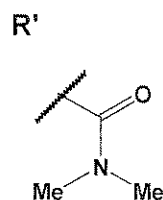
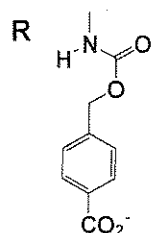
7.5 % visų taškų

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

Diels'o-Alder'io reakcijai tarp dieno ir dienofilo katalizuoti buvo sukurtas dirbtinis fermentas.

a. Šioje reakcijoje dalyvaujant pavaizduotiems junginiams gali susidaryti 8 produktai.

i. Pavaizduokite du bet kuriuos reakcijoje susidarancius produktus, kurie tarpusavyje yra **regioizomerai**.
 Neužmirškite stereochemijos (\cdots ir \dashrightarrow). Šonines grandines trumpinkite iki **R** bei **R'**.



--	--

ii. Pavaizduokite du bet kuriuos reakcijoje susidarančius produktus, kurie tarpusavyje yra **enantiomerai**. Neužmirškite stereochemijos (\cdots ir ---). Šonines grandines trumpinkite iki **R** bei **R'**.

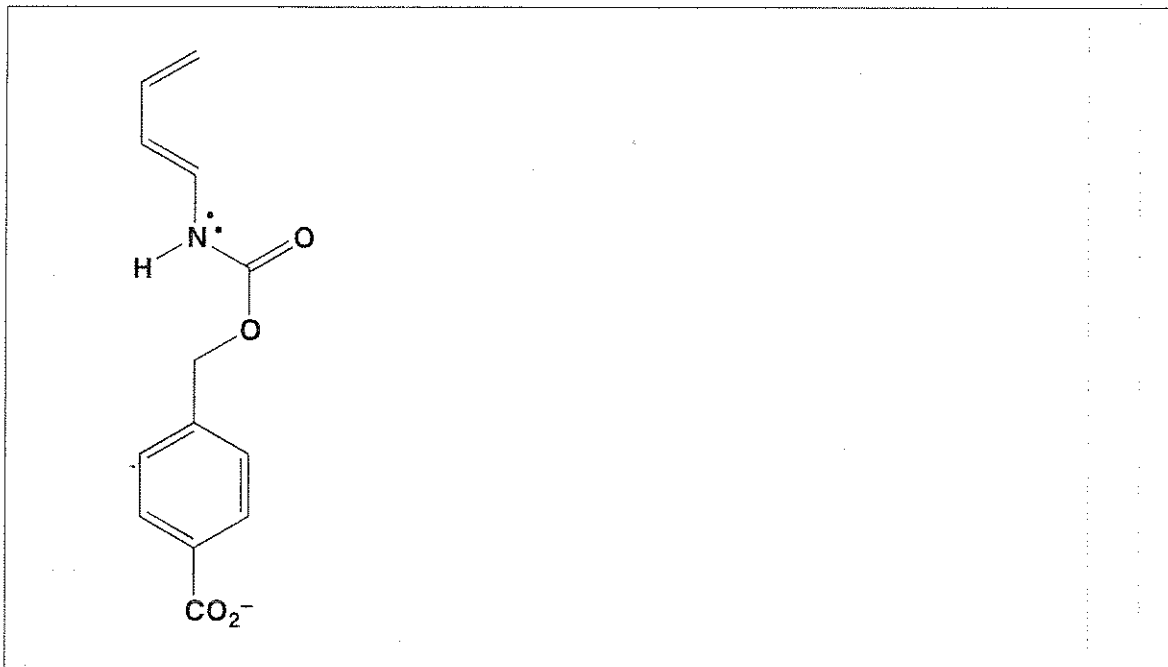
--	--

iii. Pavaizduokite du bet kuriuos reakcijoje susidarančius produktus, kurie tarpusavyje yra **diastereomerai**. Neužmirškite stereochemijos (\cdots ir ---). Šonines grandines trumpinkite iki **R** bei **R'**.

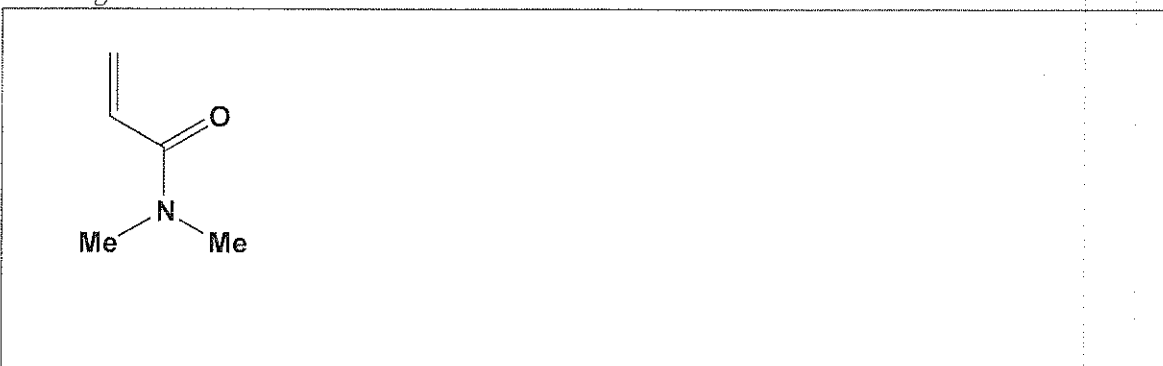
--	--

b. Diels'o-Alder'io reakcijos greitis ir regioselektyvumas priklauso nuo abiejų reagentų elektroninio komplementariškumo (atitikimo).

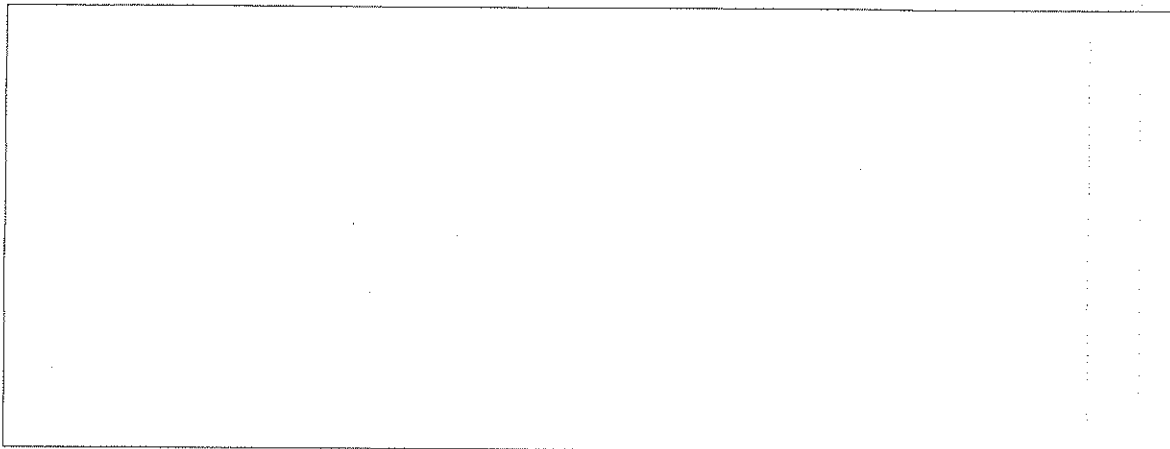
i. Pateiktoje dieno struktūroje apibraukite anglies atomą, kuris turi padidėjusį elektronų tankį ir reakcijoje dalyvauja kaip elektronų donoras. Pagrįskite savo pasirinkimą pavaizduodami atitinkamą rezonansinę formą (neužmirškite formaliųjų krūvių).



ii. Pateiktoje dienofilo struktūroje apibraukite anglies atomą, kuris turi sumažėjusį elektronų tankį ir reakcijoje dalyvauja kaip elektronų akceptorius. Pagrįskite savo pasirinkimą pavaizduodami atitinkamą rezonansinę formą (neužmirškite formaliųjų krūvių).

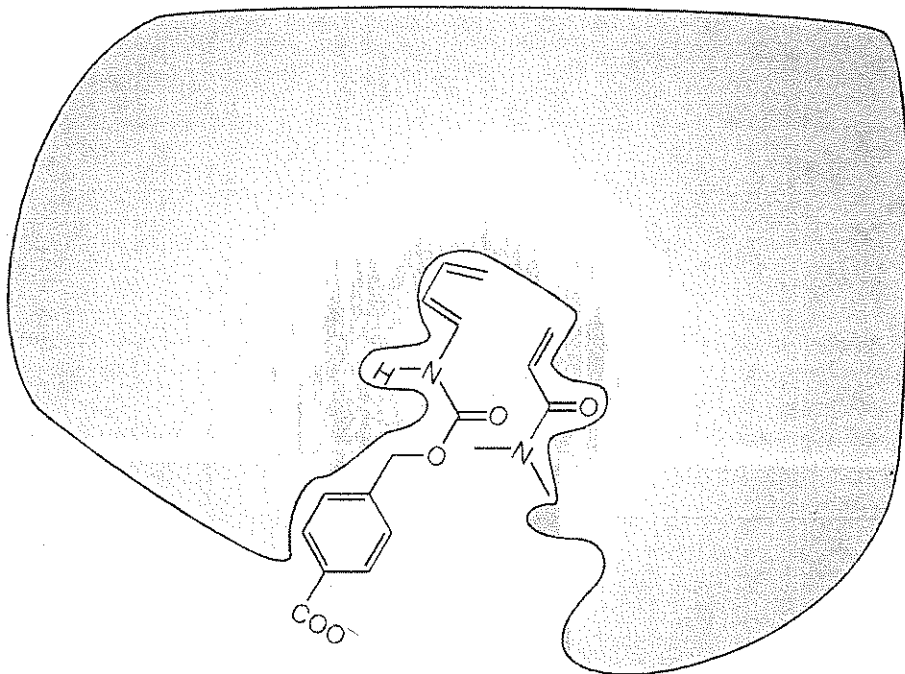


iii. Remadamiesi i) ir ii) dalių rezultatais nustatykite pagrindinį nagrinėjamos Diels'o-Alder'io reakcijos produktą. Šioje dalyje vaizduoti stereochemijos neprivaloma.



c. Paveiksle pavaizduoti Diels'o-Alder'io reagentai dirbtinio fermento aktyviajame centre. Įsivaizduokite, kad dienas yra **virš** lapo plokštumos, o dienofilas – **už** lapo plokštumos.

Pavaizduokite produktą, kuris susidaro fermento katalizuojamos reakcijos metu. Neužmirškite stereochemijos. Šonines grandines trumpinkite iki **R** bei **R'**.



(c)

d. Apibraukite, kurie iš teiginių apie fermentus yra teisingi (True) ir neteisingi (False).

i. Fermentas su dalele, esančia pereinamojoje būsenoje, sąveikauja efektyviau nei su reagentais ir produktais.

True **False**

ii. Fermentai pakeičia pusiausvyros konstantą ir pastumia pusiausvyrą link produktų.

True **False**

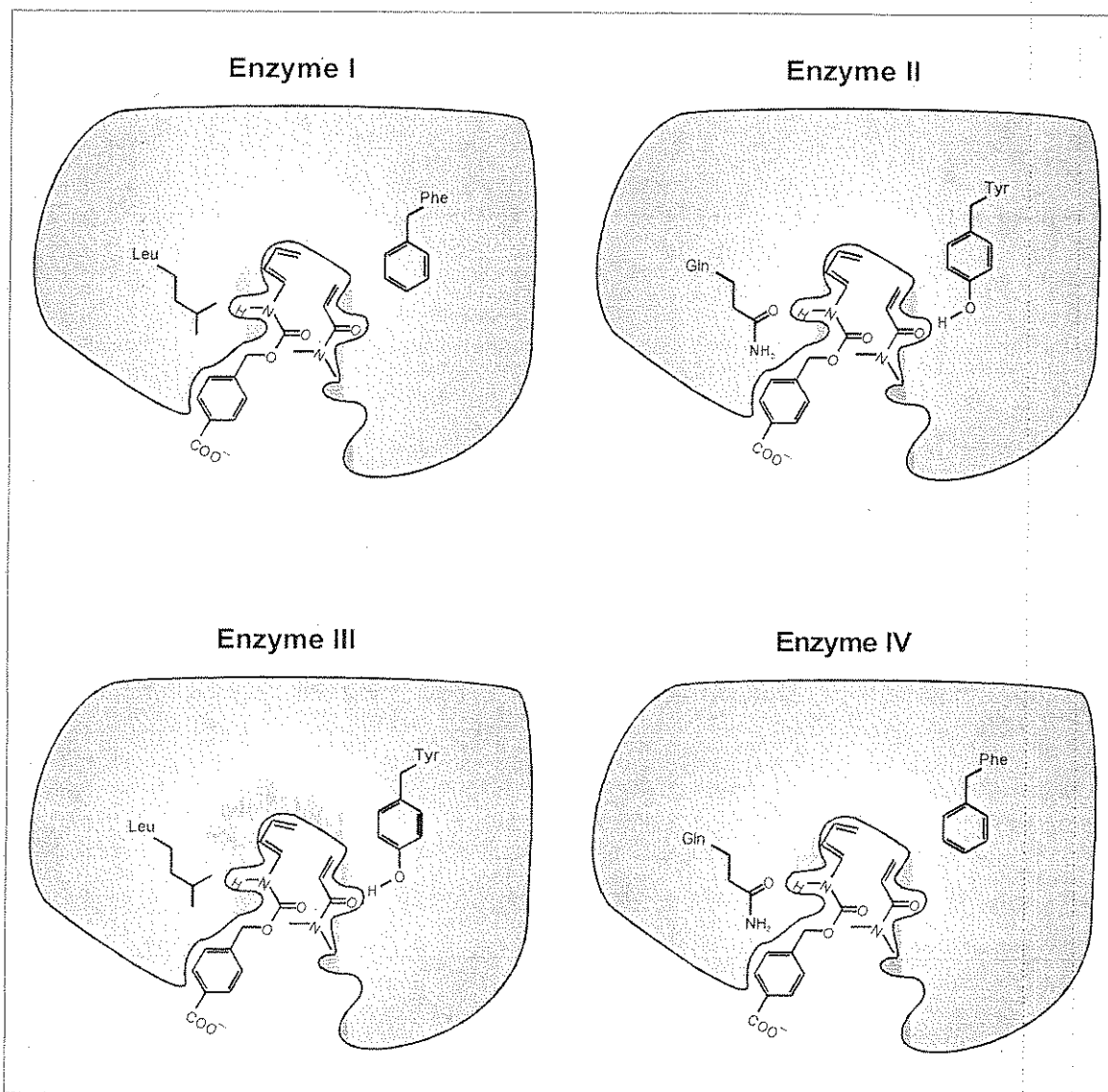
iii. Fermentinės katalizės metu reakcijos aktyvacijos entropija yra visada didesnė už nekatalizuojamos reakcijos.

True **False**

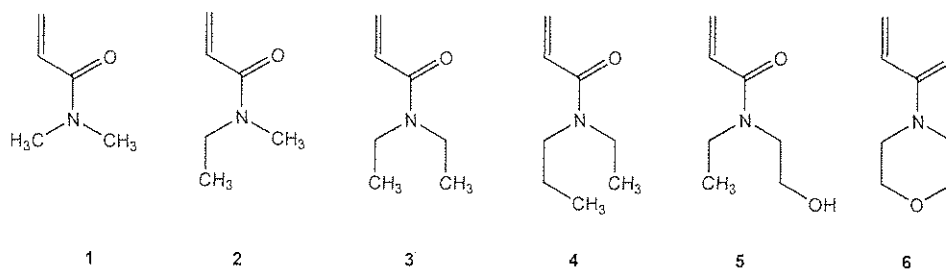
e. Pagaminti keturi dirbtiniai fermentai (I, II, III ir IV), pasižymintys skirtingu katalitiniu aktyvumu. Jie tarpusavyje skiriasi dvejomis amino rūgštimis. Įsivaizduokite, kad fermente pavaizduotos funkcinės grupės atsiduria šalia reakcijoje susidarančios pereinamosios būsenos.

Kurio fermento (Enzyme) katalizuojama reakcija vyksta greičiausiai?

Fermentas _____



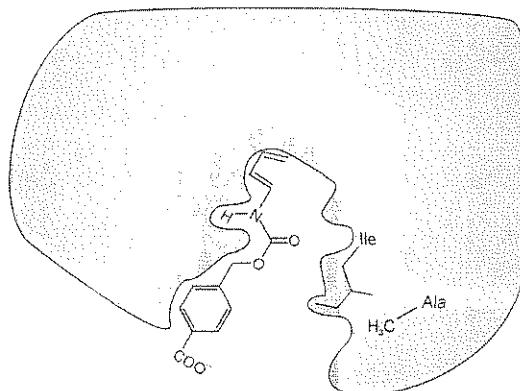
f. Buvo tiriama dienofilų 1-6 specifiškumas fermentams V ir VI (žiūrėkite žemiau).



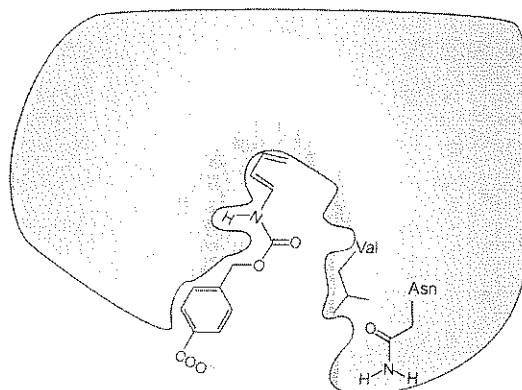
Reakciją dalyvaujant dienofilui 1 geriausiai katalizavo fermentas V, tačiau fermentui VI tinkamiausias buvo kitas reagentas. Kuris?

Dienofilas _____

Enzyme V



Enzyme VI

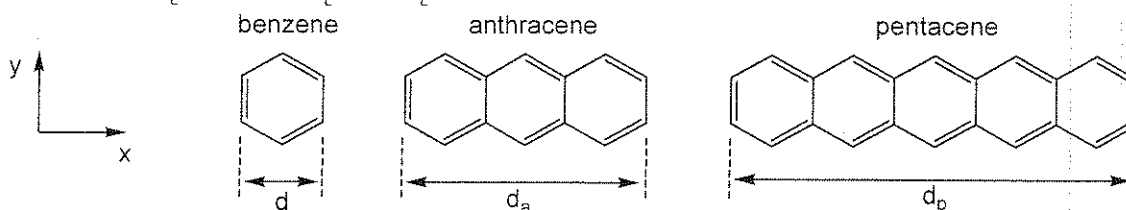


8 Užduotis

8.3% visų taškų

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

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) naudojami organinių diodų gamyboje. Gamtoje jie – atmosferos teršalai, o aptikti jų galima net kosmose. Šiame uždavinyje nagrinėjami linijiniai PAH'ai – junginiai, kuriuose benzeno žiedai susijungę į vieną liniją. Pavaizduoti trys PAH'ai – benzenas, antracenas ir pentacenas. Šių junginių cheminės ir fizinės savybės priklauso nuo jų delokalizuotų π elektronų debesų.



a. Benzeno žiedo ilgis $d = 240$ pm. Apskaičiuokite antraceno molekulės ilgį d_a ir pentaceno ilgį d_p .

Antraceno ilgis $d_a =$

Pentaceno ilgis $d_p =$

b. Supaprastintame modelyje laikoma, kad π elektronų sistema benzeno žiede yra kvadrato formos (x - y plokštuma) ir elektronai laisvai laksto šioje dviejų dimensijų duobėje,

Bendru atveju elektrono energija stačiakampėje x - y dimensijų duobėje yra lygi:

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

n_x ir n_y – kvantiniai skaičiai (sveikieji skaičiai nuo 1 iki ∞)

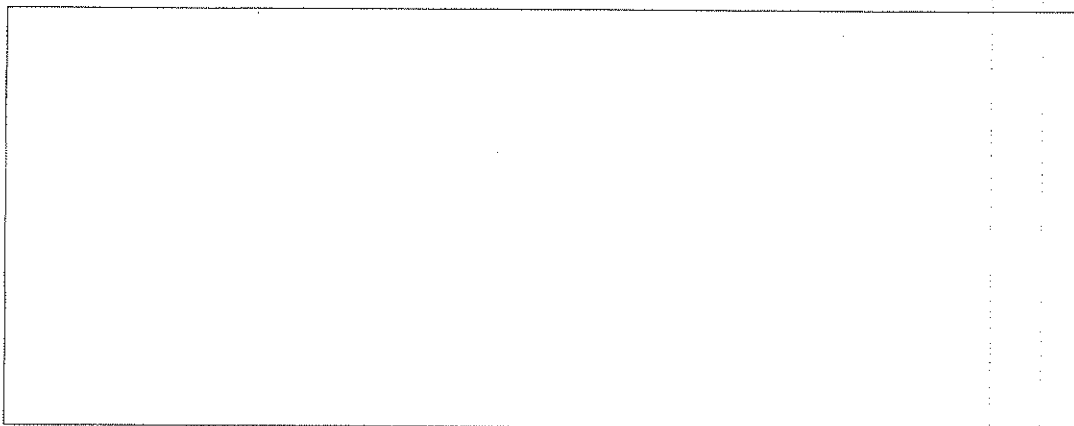
h – Planck'o konstanta

m_e – elektrono masė

L_x ir L_y – duobės ilgis ir plotis

Šiame uždavinyje laikykite, kad PAH'ų π elektronai yra dviejų dimensijų duobėje, o jų kvantiniai skaičiai n_x ir n_y yra vienas nuo kito nepriklausomi.

- i. Laikykite, kad benzeno žiedo *ilgis* = *plotis* = d . Išveskite bendrą formulę, tinkančią elektronų energijai PAH'uose apskaičiuoti. Naudokite šiuos kintamuosius: n_x , n_y , d , \hbar (susijungusių žiedų skaičius), h ir m_e .



- ii. Pateikta pentaceno energetinių lygmenų diagrama. Skliaustuose – energetinį lygmenį atitinkantys kvantiniai skaičiai (n_x ; n_y). Pavaizduoti visi π elektronų užimti energetiniai lygmenys ir žemiausias tuščias energetinis lygmuo. Į priešingas puses nukreiptos rodyklės vaizduoja skirtingus elektronų sukinius.

Pentacenas:

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

Jums duota antraceno energetinių lygmenų diagrama. Užpildykite ją antraceno π elektronais. Skliaustuose įrašykite kvantinius skaičius n_x ir n_y , atitinkančius kiekvieną elektronais užpildytą lygmenį ir žemiausią neužpildytą lygmenį. Kai kurie energetiniai lygmenys gali būti tos pačios energijos.

Antracenas:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Sukurkite analogišką energetinių lygmenų diagramą benzenui ir užpildykite ją elektronais. Diagramoje turi būti pavaizduotas ir žemiausias tuščias energetinis lygmuo. Visiems energetiniams lygmenims priskirkite juos atitinkančius kvantinius skaičius n_x ir n_y . Nedarykite prielaidos, kad šiuo metodu (dvidimensinės duobės) gauta energetinių lygmenų diagrama yra tokia pati, kaip ir gautos panaudojant kitokius modelius.

iv. Dažniausiai PAH'ų reakingumas yra atvirkščiai proporcinas energijų skirtumui ΔE tarp aukščiausio užimto ir žemiausio tuščio energetinių lygmenų. Apskaičiuokite šias ΔE reikšmes benzenui, antracenui ir pentacenui. Benzeno ir antraceno skaičiavimams naudokite ii) ir iii) dalyje gautus rezultatus. Jeigu šių dalių neišsprendėte, laikykite, kad abiejuose junginiuose aukščiausias užimtas energetinis lygmuo yra (2;2), o žemiausias tuščias energetinis lygmuo yra (3;2).

Benzeno ΔE :

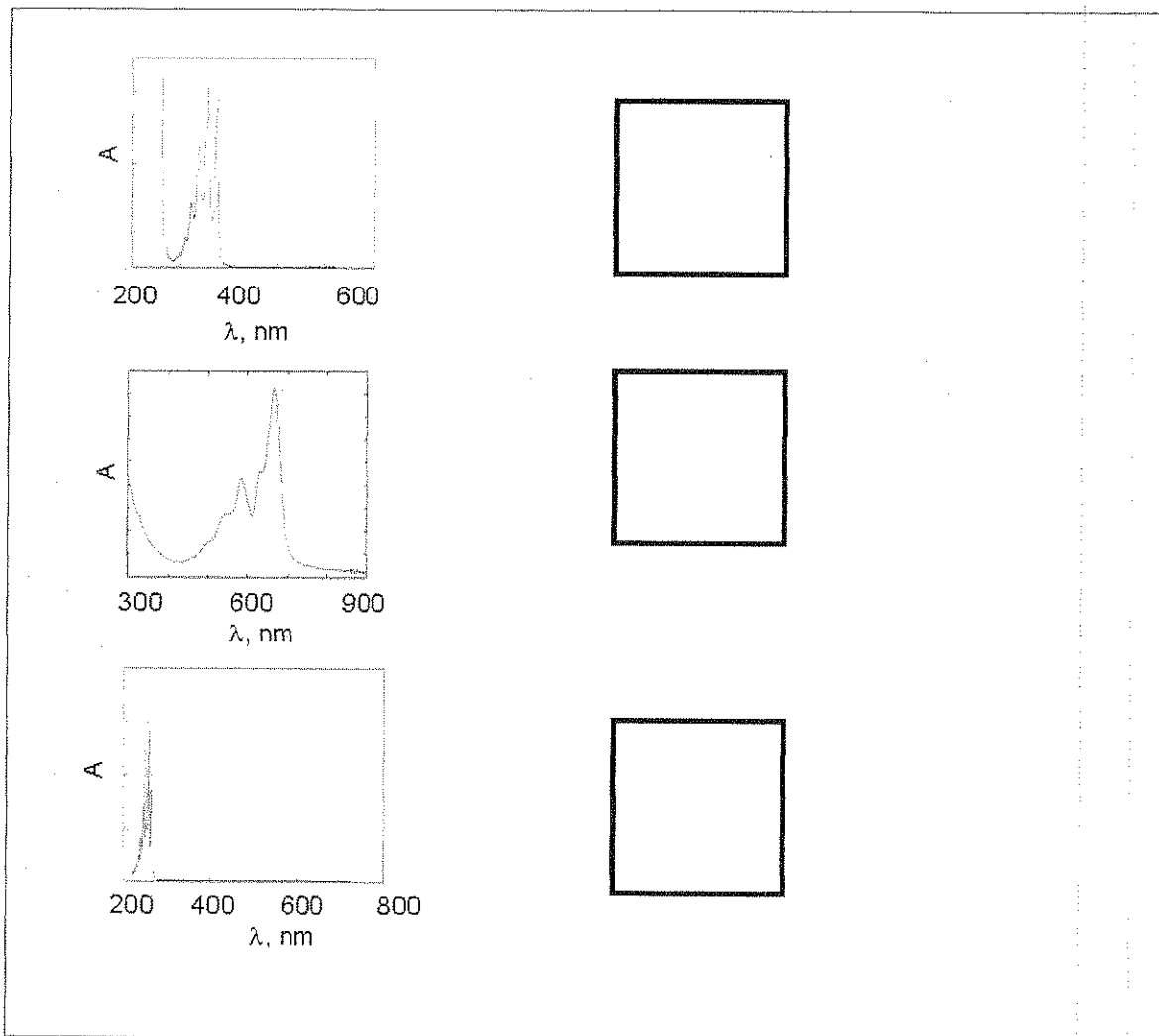
Antraceno ΔE :

Pentaceno ΔE :

Išrykiuokite benzeną (**B**), antracena (**A**) ir pentacena (**P**) didėjančio reakingumo tvarka.

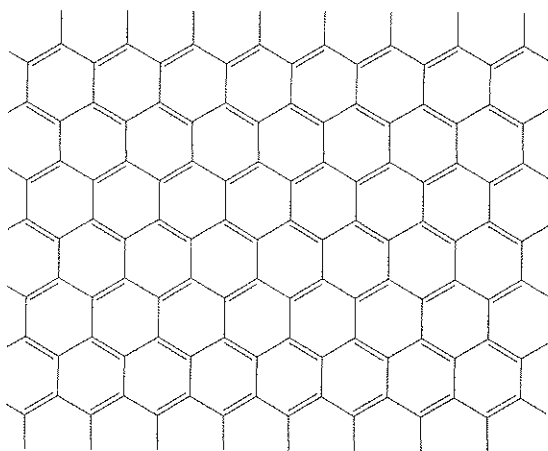
Mažiausiai reakingas -----> Reakingiausias

v. Pateikti benzeno (**B**), antraceno (**A**) ir pentaceno (**P**) sugerties spektrai. Remdamiesi elektronų dvidimensinėje duobėje modeliu nustatykite, kuriam junginiui priklauso kuris spektras.

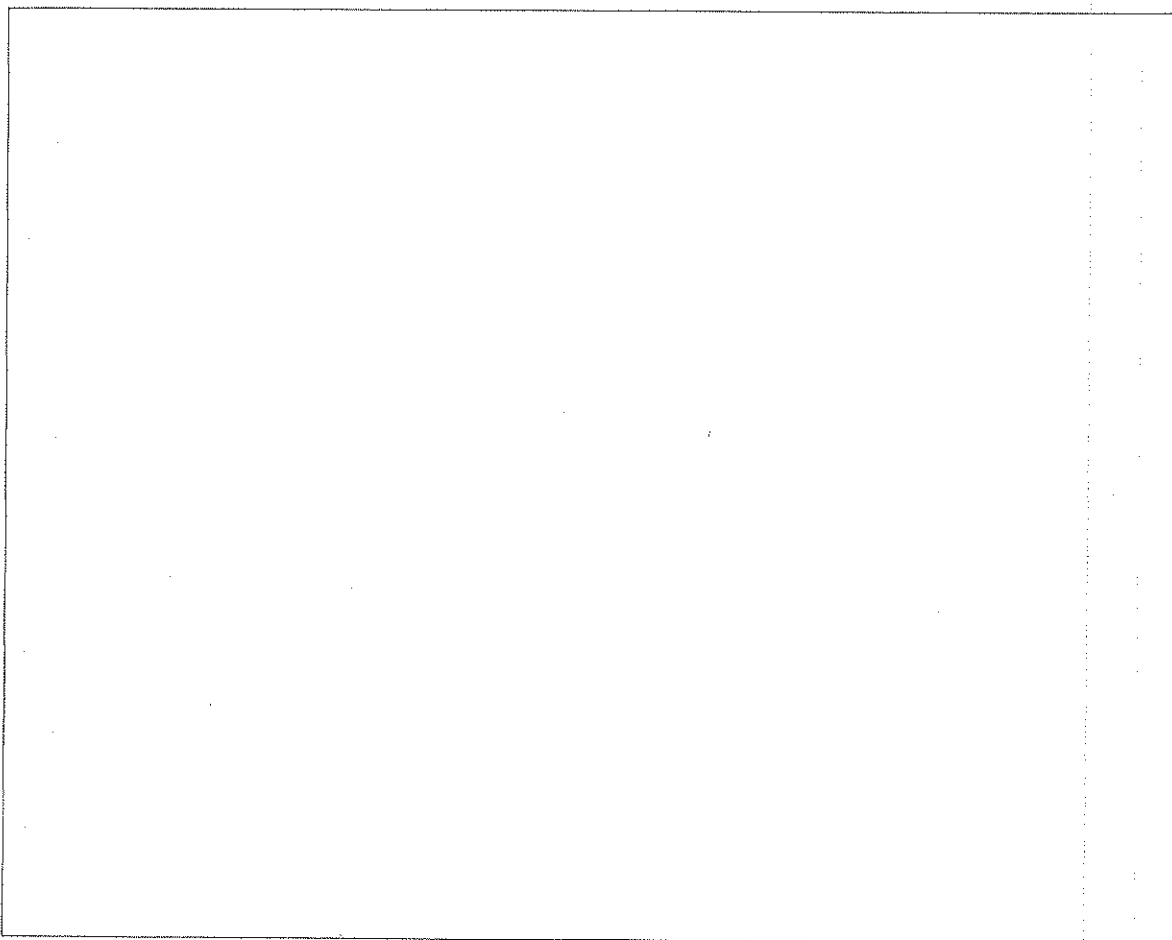


c. Anglies atomų plokštuma, sudaryta iš heksagonų, vadiama grafenu. Grafenas gali būti laikomas begalinio ilgio ir pločio PAH'u. Andrei Geim ir Konstantin Novoselov už eksperimentus su grafenu 2010 gavo fizikos Nobelio premiją.

Toliau bus nagrinėjamas grafeno lakštas, kurio ilgis $L_x=25$ nm ir plotis $L_y=25$ nm. Pavaizduotas šio lakšto fragmentas:



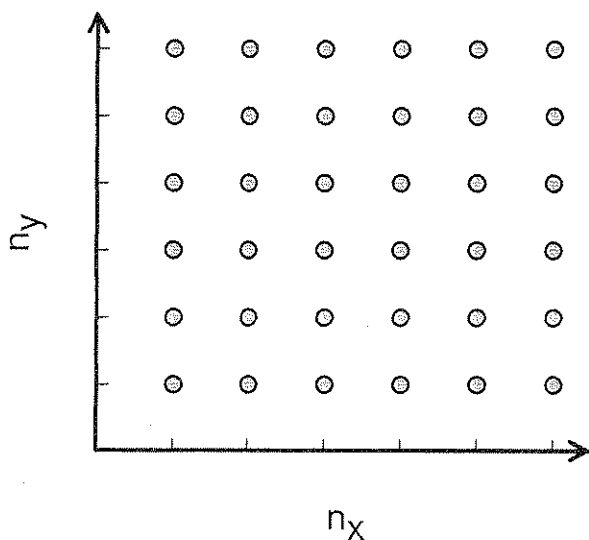
- i. Vieno heksagono, sudaryto iš 6 anglies atomų, plotas apytiksliai lygus $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Apskaičiuokite, kiek p elektronų turi $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ grafeno lakštas. Galite taikyti supaprastinimą ir neįskaičiuoti lakšto kraštuose esančių nepilnų ryšių.

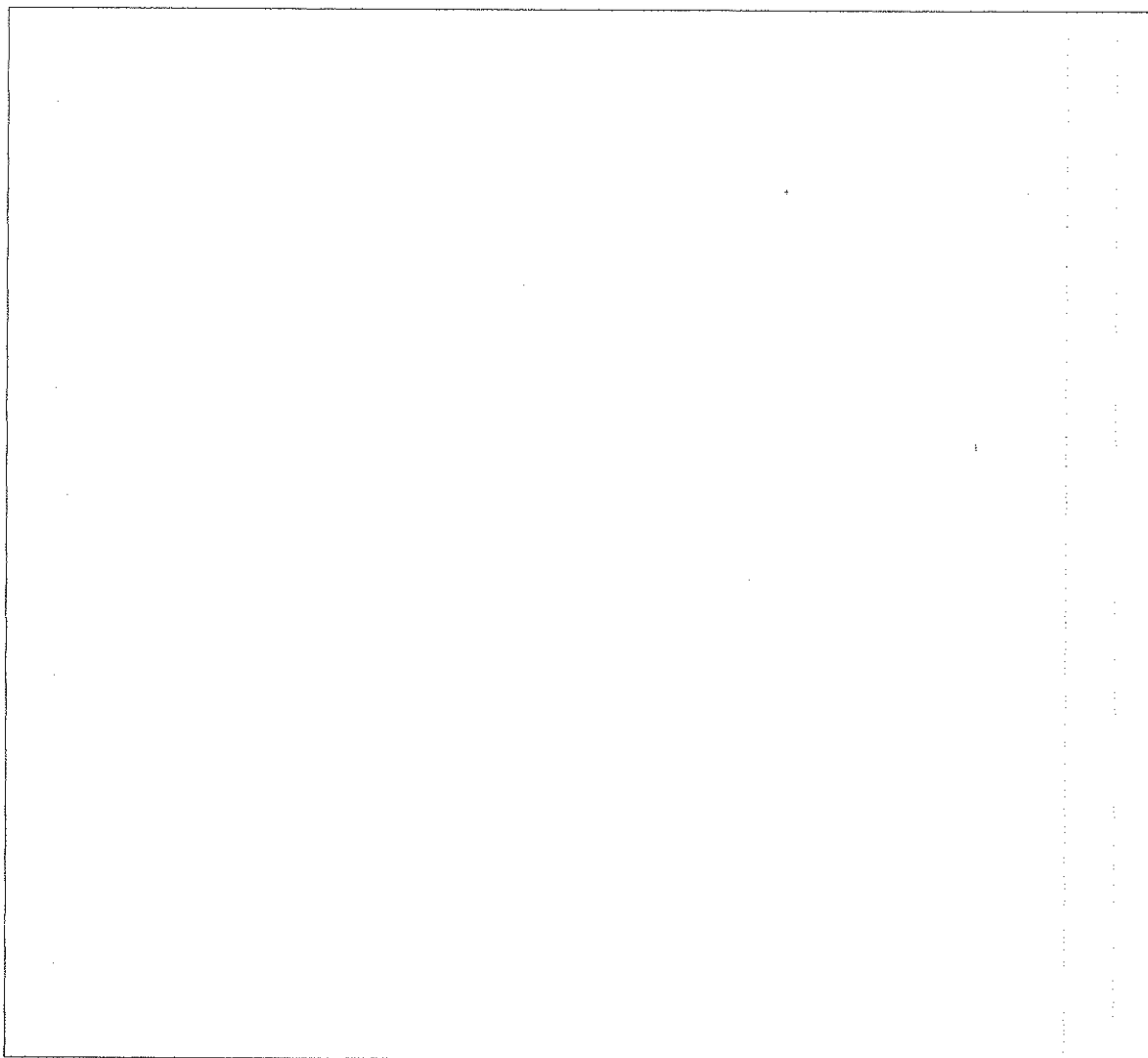


ii. Elektronus grafeno lakšte galima nagrinėti pritaikius dviejų dimensijų duobės modelį.

Sistemose, turinčiose daugybę elektronų, nėra vieno aukščiausiojo užimto energetinio lygmens. Vietoj jo yra daug labai panašių energiją turinčių lygmenų ir jie kartu vadinami Fermi lygmeniu. Energetiniai lygmenys virš Fermi lygmens yra tušti. Grafeno Fermi lygmuo sudarytas iš įvairias kvantinių skaičių n_x ir n_y kombinacijas turinčių energetinių lygmenų. Raskite Fermi lygmens energiją $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ grafeno lakštui.

Pirmojo energetinio lygmens energija yra santykinai maža ir gali būti prilyginta nuliui. Sprendžiant šį uždavinį energetinius lygmenis patogiau vaizduoti kaip taškus (n_x, n_y) dviejų dimensijų plokštumoje (apačioje pateiktas pavyzdys). Reikia nustatyti, kurie lygmenys yra užpildyti elektronais. Elektronų skaičių nustatėte i) dalyje, tačiau jei ten atsakymo gauti nepavyko, laikykite, kad sistemoje yra 1000 elektronų.





iii. Grafeno tipo medžiagų laidumas atvirkščiai proporcingas energijos skirtumui tarp aukščiausio užpildyto ir žemiausio neužpildyto energetinių lygmenų.

Jeigu $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ grafeno lakštas yra mažiau laidus nei a $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ grafeno lakštas, apibraukite žodį *less*.

Jeigu $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ grafeno lakštas pasižymi tokiu pačiu laidumu kaip ir $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ grafeno lakštas, apibraukite žodį *equal*.

Jeigu $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ grafeno lakštas yra labiau laidus nei a $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ grafeno lakštas, apibraukite žodį *greater*.

less

equal

greater