

Theoretical Problems

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

Instrucțiuni

- Scrie-ți numele și codul pe fiecare pagină.
- Această probă conține **8** probleme și Tabelul Periodic pe 49 de pagini.
- Ai la dispoziție **5 ore** pentru a lucra problemele. **Începe** numai atunci când se dă comanda **START**.
- Utilizează numai pixul și calculatorul primite.
- Toate rezultatele trebuie să fie scrise în căsuța indicată. Orice scris în altă parte nu se punctează. Utilizează verso-ul paginilor dacă ai nevoie de ciorne.
- Scrie calculele relevante în căsuța corespunzătoare, așa cum se cere. Primești punctajul întreg pentru răspunsul corect numai dacă ai arătat modul de lucru.
- Când ai terminat proba, pune foile în plicul primit. Nu lipi plicul.
- Trebuie să te **oprești** când se dă comanda **STOP**.
- Nu părăsi locul până când supraveghetorul nu îți permite acest lucru.
- La cerere, ți se poate pune la dispoziție o versiune în limba engleză, pentru clarificări.

Constante fizice, formule și ecuații

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

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

constanta universal a gazelor, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

viteza luminii, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

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

masa electronului, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

presiunea standard, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Zero pe scala Celsius, 273,15 K

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

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

Ecuația cercului, $x^2 + y^2 = r^2$

Aria cercului, πr^2

Perimetrul cercului, $2\pi r$

Volumul sferei, $4\pi r^3/3$

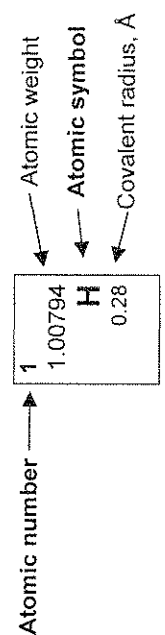
Aria sferei, $4\pi r^2$

Legea difracției Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name:

Code: ROU

1	1	1.00794	H	1.00794	H	1.00794	0.28
2	3	6.941	Li	6.941	Li	6.941	0.28
3	11	22.9898	Na	22.9898	Na	22.9898	0.28
4	19	39.0983	K	39.0983	K	39.0983	0.28
5	37	85.4678	Rb	85.4678	Rb	85.4678	0.28
6	55	132.905	Cs	132.905	Cs	132.905	0.28
7	87	(223.02)	Fr	(223.02)	Fr	(223.02)	0.28
	2	4.00260	He	4.00260	He	4.00260	0.28
	3	9.01218	Be	9.01218	Be	9.01218	0.28
	4	12	Mg	24.3050	Mg	24.3050	0.28
	5	20	Ca	40.078	Ca	40.078	0.28
	6	38	Sr	87.62	Sr	87.62	0.28
	7	56	Ba	137.327	Ba	137.327	0.28
	8	88	Ra	(226.03)	Ra	(226.03)	0.28
	9	21	Sc	44.9559	Sc	44.9559	0.28
	10	27	Co	58.9332	Co	58.9332	0.28
	11	29	Ni	58.6934	Ni	58.6934	0.28
	12	30	Zn	65.39	Zn	65.39	0.28
	13	31	Ga	69.723	Ga	69.723	0.28
	14	32	Ge	72.61	Ge	72.61	0.28
	15	33	As	74.9216	As	74.9216	0.28
	16	34	Se	78.96	Se	78.96	0.28
	17	35	Br	79.904	Br	79.904	0.28
	18	36	Kr	83.80	Kr	83.80	0.28
	19	37	Bromine	79.904	Br	79.904	0.28
	20	38	Krypton	83.80	Kr	83.80	0.28
	21	39	Yttrium	88.9059	Y	88.9059	0.28
	22	40	Zirconium	91.224	Zr	91.224	0.28
	23	41	Niobium	92.9064	Nb	92.9064	0.28
	24	42	Molybdenum	95.94	Mo	95.94	0.28
	25	43	Technetium	(97.905)	Tc	(97.905)	0.28
	26	44	Ruthenium	101.07	Ru	101.07	0.28
	27	45	Rhodium	102.906	Rh	102.906	0.28
	28	46	Palladium	106.42	Pd	106.42	0.28
	29	47	Silver	107.868	Ag	107.868	0.28
	30	48	Cadmium	112.41	Cd	112.41	0.28
	31	49	Indium	114.818	In	114.818	0.28
	32	50	Tin	118.710	Sn	118.710	0.28
	33	51	Antimony	121.760	Sb	121.760	0.28
	34	52	Tellurium	127.60	Te	127.60	0.28
	35	53	Iodine	126.904	I	126.904	0.28
	36	54	Xenon	131.29	Xe	131.29	0.28
	37	55	Cesium	132.905	Cs	132.905	0.28
	38	56	Barium	137.327	Ba	137.327	0.28
	39	57-71	Lanthanum-Lutetium	138.905	La-Lu	138.905	0.28
	40	58	Radium	(226.03)	Ra	(226.03)	0.28
	41	59-103	Actinium-Lr	138.905	Ac-Lr	138.905	0.28
	42	60	Thorium	232.038	Th	232.038	0.28
	43	61	Protactinium	231.036	Pa	231.036	0.28
	44	62	Uranium	238.029	U	238.029	0.28
	45	63	Nephtalium	(237.05)	Np	(237.05)	0.28
	46	64	Plutonium	(244.06)	Pu	(244.06)	0.28
	47	65	Americium	(243.06)	Am	(243.06)	0.28
	48	66	Curium	(247.07)	Cm	(247.07)	0.28
	49	67	Berkelium	(247.07)	Bk	(247.07)	0.28
	50	68	Californium	(251.08)	Cf	(251.08)	0.28
	51	69	Einsteinium	(252.08)	Es	(252.08)	0.28
	52	70	Fermium	(257.10)	Fm	(257.10)	0.28
	53	71	Mendelevium	(258.10)	Md	(258.10)	0.28
	54	72	Notholium	(259.1)	No	(259.1)	0.28
	55	73	Lutetium	174.04	Lu	174.04	0.28
	56	74	Ytterbium	173.04	Yb	173.04	0.28
	57	75	Lanthanum	138.906	La	138.906	0.28
	58	76	Cerium	140.115	Ce	140.115	0.28
	59	77	Praseodymium	140.908	Pr	140.908	0.28
	60	78	Neodymium	144.24	Nd	144.24	0.28
	61	79	Europium	151.965	Eu	151.965	0.28
	62	80	Gadolinium	157.25	Gd	157.25	0.28
	63	81	Terbium	158.925	Tb	158.925	0.28
	64	82	Dysprosium	162.50	Dy	162.50	0.28
	65	83	Hoium	164.930	Ho	164.930	0.28
	66	84	Erbium	167.26	Er	167.26	0.28
	67	85	Thulium	168.934	Tm	168.934	0.28
	68	86	Ytterbium	173.04	Yb	173.04	0.28
	69	87	Lutetium	174.04	Lu	174.04	0.28
	70	88	Ununseptium	(294)	Uus	(294)	0.28
	71	89	Ununoctium	(294)	Uuo	(294)	0.28



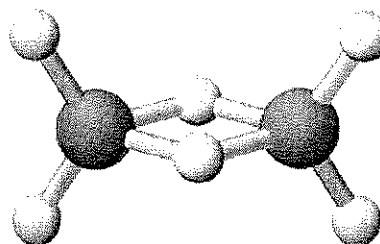
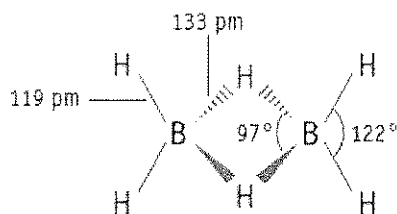
PROBLEMA 1

7,5% din total

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

a. Hidrurile borului si alti compusi ai borului

Chimia hidrurilor borului a fost dezvoltata pentru prima data de catre Alfred Stock (1876-1946). Au fost caracterizate mai mult de 20 hidruri moleculare neutre ale borului cu formula generala B_xH_y . Cea mai simpla hidrura a borului este B_2H_6 , diboranul.



i. Utilizind datele de mai jos deduceti formulele **moleculare** pentru doi alti membri ai seriei hidrurilor borului, **A** si **B**.

Substanta	Stare de agregare (25 °C, 1 bar)	Procent de masa in bor	Masa moleculara (g/mol)
A	Lichid	83,1	65,1
B	Solid	88,5	122,2

A = _____

B = _____

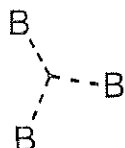
Name:

Code: ROU

ii. William Lipscomb a primit Premiul Nobel pentru Chimie in anul 1976 pentru "Studii asupra structurii hidrurilor borului care au pus in lumina noua problemele de legatura chimica." Lipscomb a observat ca, *in toate hidrurile borului, fiecare atom de bor are o legatura normala de 2 electroni cu cel putin un atom de hidrogen (B-H)*. Cu toate acestea, legaturi suplimentare de alte tipuri se pot realiza; el a elaborat o schema pentru descrierea structurii boranilor asociindu-le un numar *styx*, unde:

s = numarul de punti B-H-B in molecula

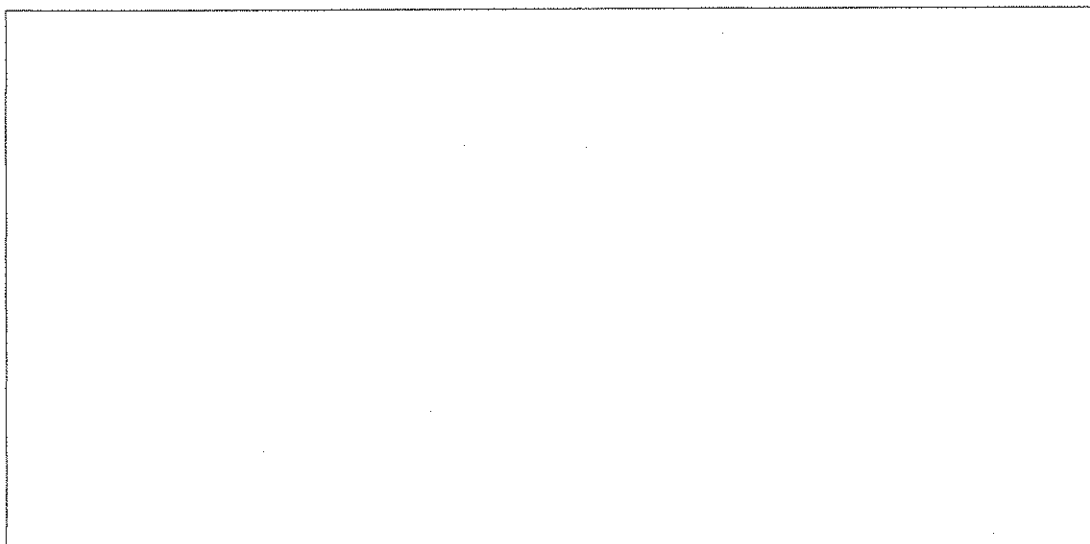
t = numarul de legaturi tricentrice BBB in molecula



y = numarul de legaturi bicentrice B-B in molecula

x = numarul de grupari BH₂ in molecula

Numarul *styx* pentru B₂H₆ este 2002. Propune structura tetraboranului, B₄H₁₀, care are numarul *styx*=4012.

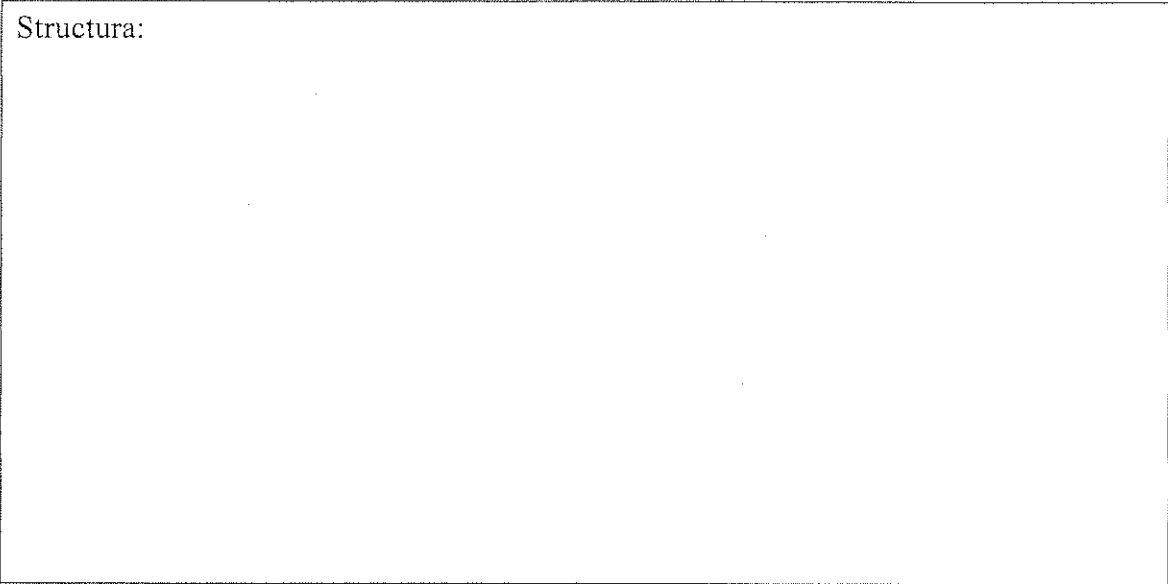


Name:

Code: ROU

iii. Un compus pe baza de bor contine bor, carbon, clor si oxigen (B_4CCl_6O). Masuratorile spectrale indica faptul ca molecula are doua tipuri de atom de bor, care au, respectiv, geometrie tetraedrica si plana trigonala, in raport 1:3. Aceste date spectrale indica, de asemenea, o legatura tripla CO. Stiind ca formula moleculara a compusului este B_4CCl_6O , sugereaza o structura a acestuia.

Structura:



Name:

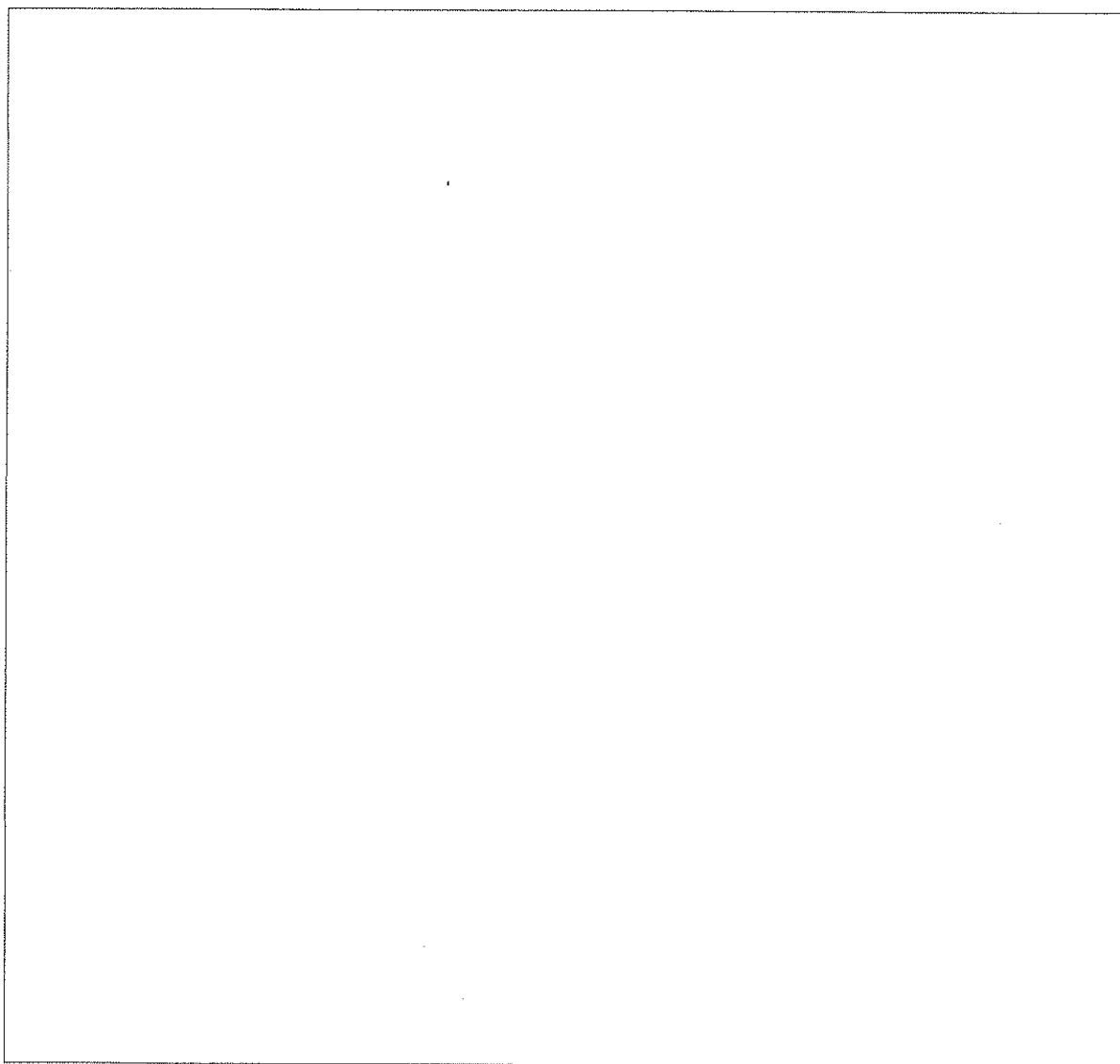
Code: ROU

b. Termochimia compusilor borului

Estimeaza entalpia de disociere a legaturii simple B-B in $B_2Cl_4(g)$ utilizand urmatoarele informatii:

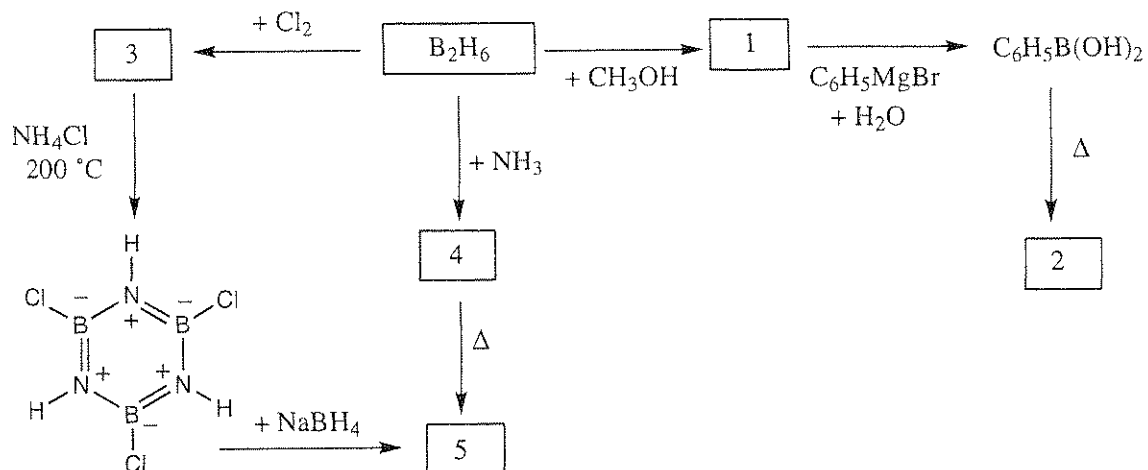
Legatura	Entalpia de disociere a legaturii (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

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



c. **Chimia diboranului**

Deseneaza structura pentru fiecare dintre compusii notati prin cifre in schema de mai jos. Fiecare compus numerotat este un compus care contine bor.



NOTA:

- Punctul de fierbere al compusului 5 este $55^\circ C$.
- Se utilizeaza exces de reactant in toate reactiile.
- Scaderea punctului de topire pentru o solutie care contine $0,312\text{ g}$ compus 2 in $25,0\text{ g}$ de benzen este $0,205^\circ C$. Constanta crioscopica a benzenului este $5,12^\circ C/molal$

Name:

Code: ROU

Numer	Structura moleculara a compusului
1	
2	
3	
4	
5	

PROBLEMA 2

7,8% din total

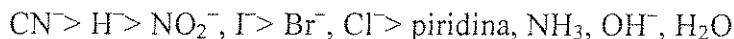
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problema 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Compusi ai platinei(II), izomeri si efectul *Trans*.

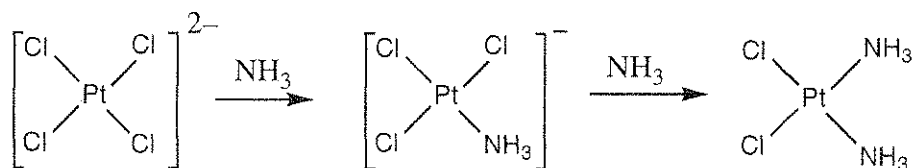
Platina si alte metale din Grupa 10 formeaza complexi plan-patrati si mecanismele reactiilor lor au fost investigate intensiv. De exemplu, este cunoscut ca reactiile de substitutie ale acestor complexi decurg cu pastrarea stereochemiei.



Se cunoaste, de asemenea, ca viteza de substitutie a ligandului X prin ligandul Y depinde de natura ligandului in *trans* fata de X, adica de ligandul T. Acesta este efectul *trans*. Atunci cand T este una din moleculele sau ionii din lista de mai jos, viteza de substitutie la pozitia *trans* descreste de la stanga la dreapta.



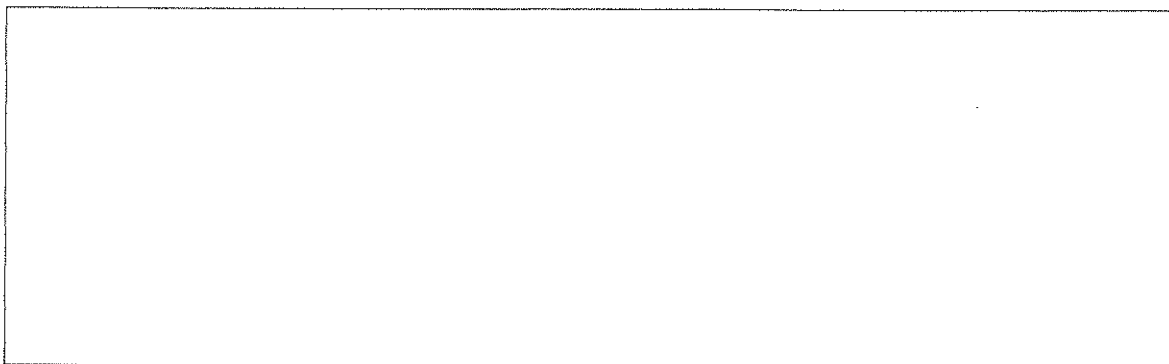
Sintezele izomerilor *cis*- si *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ depind de efectul *trans*. Prepararea izomerului *cis*, utilizat in chimioterapia cancerului cu denumirea comuna de cisplatin, se bazeaza pe reactia K₂PtCl₄ cu amoniac.



Name:

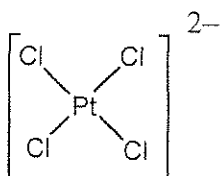
Code: ROU

i. Desenati structurile stereoizomerilor posibili pentru compusii plan-patrati ai platinei(II) avand formula $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (unde py = piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

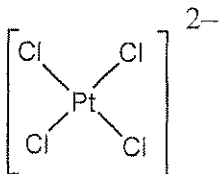


ii. Scrieti schemele de reactii, incluzand structurile intermediarului/intermediarilor, daca este cazul, pentru preapararea in solutie apoasa a fiecaruia dintre stereoizomerii $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ utilizand drept reactivi PtCl_4^{2-} , NH_3 , si NO_2^- . Reactiile sunt controlate cinetic de catre efectul *trans*.

cis-izomer:



trans-izomer:



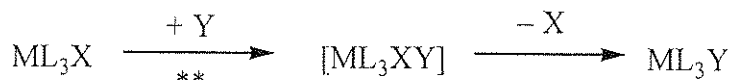
b. Studii cinetice ale reactiilor de substitutie in complexii plan-patrati.

Substitutia ligandului X prin Y in complexii plan-patrati

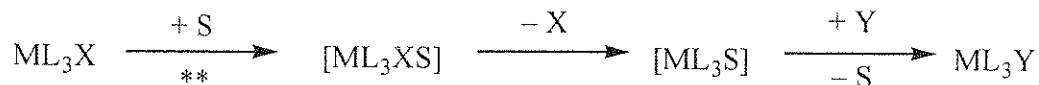


Poate decurge prin una sau prin ambele cai de mai jos:

- *Substitutie directa:* Ligandul Y se ataseaza la ionul metalic, formand un complex penta-coordinat, care apoi elimina rapid ligandul X, formandu-se ML_3Y .

** = etapa determinanta de viteza, constanta de viteza = k_Y

- *Substitutie asistata de solvent:* O molecula de solvent, S, se ataseaza la ionul metalic central pentru a forma ML_3XS , care elimina X pentru a forma ML_3S . Ligandul Y inlocuieste rapid S pentru a forma ML_3Y .

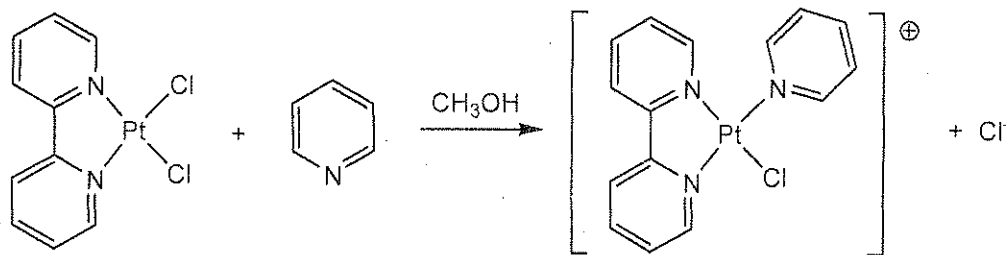
** = etapa determinanta de viteza, constanta de viteza = k_S

Ecuatia globala pentru viteza acestor reactii de substitutie este

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

Atunci cand $[Y] \gg [ML_3X]$, atunci viteza = $k_{obs}[ML_3X]$.

Valorile k_S si k_Y depind de natura reactantilor si a solventului implicati. Un exemplu il constituie inlocuirea ligandului Cl^- , intr-un complex plan-patrat al platinei(II) ML_2X_2 , de catre piridina (C_5H_5N). (Schema de mai sus pentru ML_3X se aplica si pentru ML_2X_2 .)



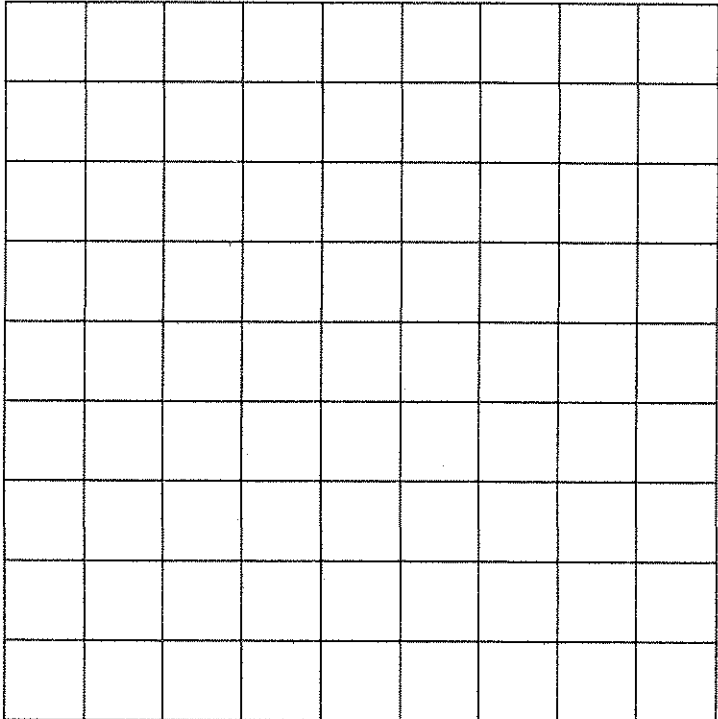
Datele pentru reactia la 25 °C in metanol, unde $[piridina] \gg$ concentratia complexului de platina, sunt cuprinse in tabelul de mai jos.

Name:

Code: ROU

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

i. Calculează valorile k_s și k_y , exprimate în unitățile de măsură corespunzătoare. Aveți la dispoziție, dacă aveți nevoie pentru reprezentare grafică, grila de mai jos.

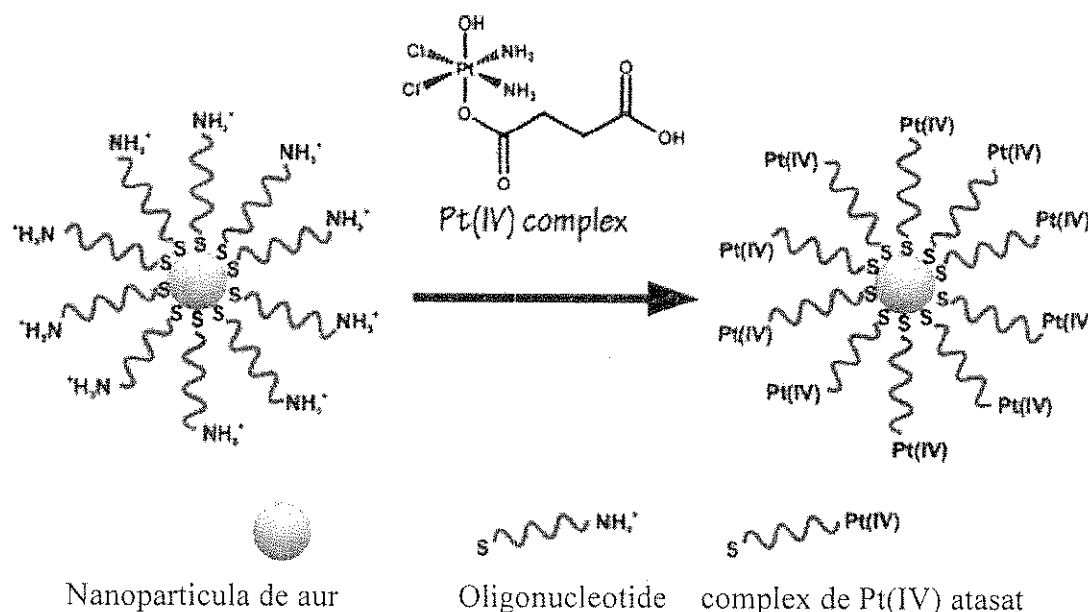


ii. Atunci când $[piridina] = 0,10 \text{ mol/L}$, care din următoarele afirmații este adevărată? (Bifează casuta de langa afirmatia adevarata)

<input type="checkbox"/>	Cea mai mare parte a compusului cu piridina se formează urmând calea substitutiei asistate de solvent (k_s).
<input type="checkbox"/>	Cea mai mare parte a compusului cu piridina se formează prin substitutie directă (k_d)
<input type="checkbox"/>	Cantități comparabile se formează pe ambele căi.
<input type="checkbox"/>	Nu se poate trage nicio concluzie referitoare la cantitățile de compusi care se formează prin cele două căi.

c. Un agent chimioterapeutic

În efortul de a dirija mai bine cisplatin-ul către celulele canceroase, Profesorul Lippard și colaboratorii de la MIT au atășat un complex de platina(IV) la oligonucleotide legate de nanoparticule de aur.



Experimentele utilizează nanoparticule de aur cu un diametru de 13 nm. La fiecare nanoparticula se atasează 90 de grupuri oligonucleotida, 98% dintre acestea fiind legate la complex de Pt(IV). Se presupune că vasul de reacție utilizat pentru tratarea celulelor cu nanoparticule având atasat complex Pt(IV) are un volum de 1,0 mL și că soluția conține de $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ în Pt. **Calculează masele de aur și platina utilizate în acest experiment.** (densitatea aurului este $19,3 \text{ g/cm}^3$)

Name:

Code: ROU

Masa de platina

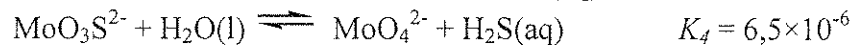
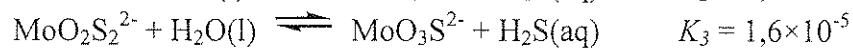
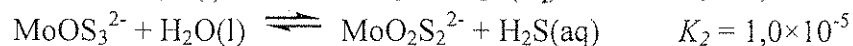
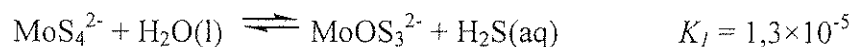
Masa de aur

PROBLEMA 3**7,5 % din Total**

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

Ionii de tiomolibdat deriva de la ionii molibdat, MoO_4^{2-} , prin inlocuirea atomilor de oxigen cu atomi de sulf. In natura, ionii de tiomolibdat se formeaza in locuri cum ar fi adancurile Marii Negre, unde reducerea biochimica a ionilor sulfat genereaza H_2S . Transformarea molibdatului la tiomolibdat conduce la o pierdere rapida a Mo dizolvat in apa de mare si depunerea lui in sedimente pe fundul marii. In felul acesta, scade continutul oceanelor in Mo, un element esential pentru viata.

Urmatoarele echilibre controleaza concentratiile relative ale ionilor molibdat si tiomolibdat in solutii apoase diluate:



a. Daca o solutie la echilibru contine 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} si 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, care va fi concentratia ionilor MoS_4^{2-} ?

Name:

Code: ROU

Soluii continand $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} si MoS_4^{2-} prezinta benzi de absorbtie in domeniul vizibil la 395 si 468 nm. Ceilalti ioni, precum si H_2S au o absorbtie neglijabila in domeniul vizibil. Absorbtiivitatile molare (ϵ) la aceste doua lungimi de unda sunt date in tabelul de mai jos:

	ϵ la 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ la 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. O solutie care nu se gaseste la echilibru contine un amestec de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} si $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ si nici o alta specie continand Mo. Concentratia totala a tuturor speciilor continand Mo este $6,0 \times 10^{-6}$ M. Intr-o celula de absorbtie de 10,0 cm, absorbanta solutiei la 468 nm este 0,365 si la 395 nm este 0,213. Calculeaza concentratiile celor trei specii continand Mo in acest amestec.

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

MoOS_3^{2-} : _____

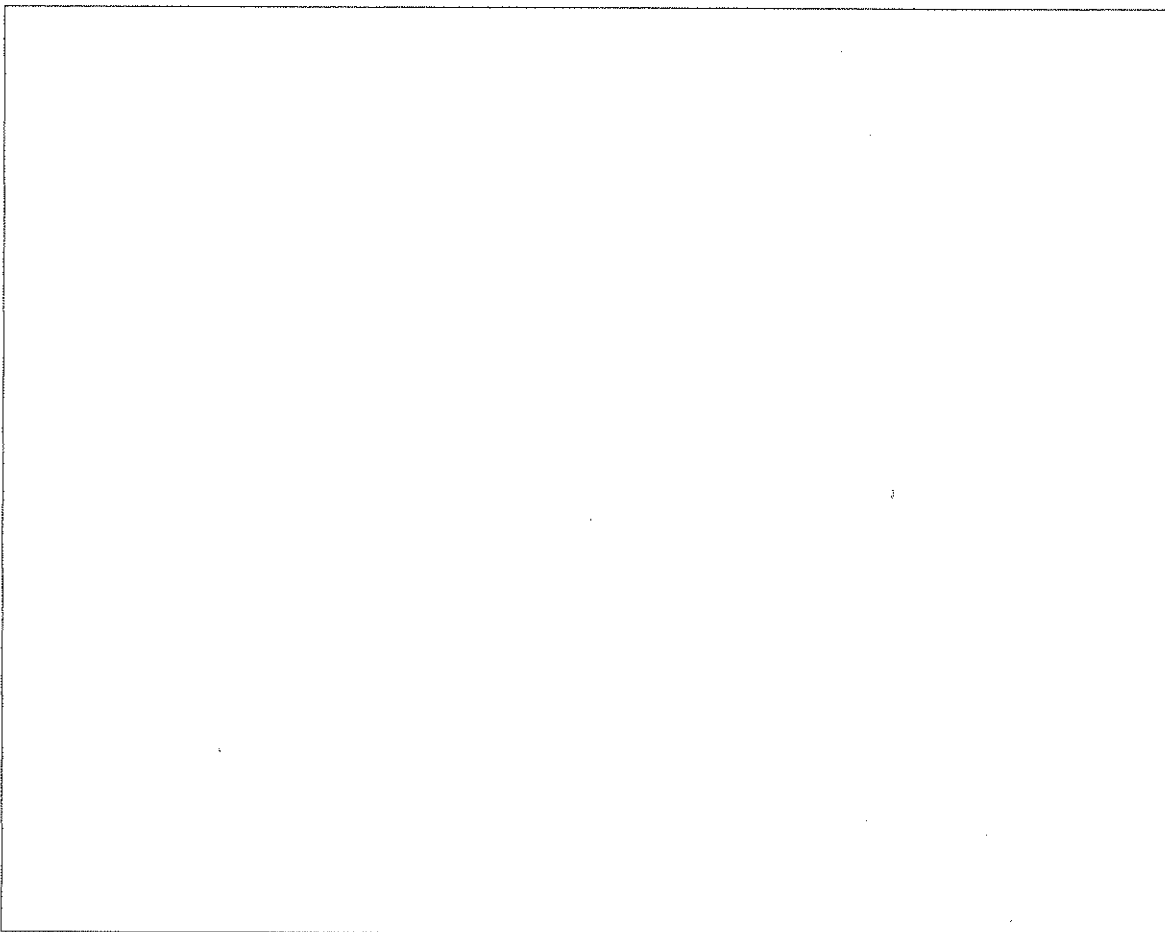
MoS_4^{2-} : _____

Name:

Code: ROU

c. O soluție conținând inițial $2,0 \times 10^{-7}$ M MoS_4^{2-} hidrolizează într-un sistem închis. H_2S rezultat se acumulează până când se stabilește echilibrul. Calculează concentrațiile de echilibru finale pentru $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, și pentru cele cinci specii anionice care conțin Mo (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} și MoS_4^{2-}). Se neglijează posibilitatea ca H_2S să ionizeze la HS^- în acele condiții de pH. (*O treime din punctaj este acordată pentru scrierea celor șase ecuații independente, iar restul punctajului se acordă pentru calcularea corectă a concentrațiilor*).

i. Scrie ecuațiile celor șase reacții independente care determină sistemul



Name:

Code: ROU

ii. Calculeaza cele sase concentratii facand aproximatii rezonabile si dand rezultatele cu doua cifre semnificative.

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

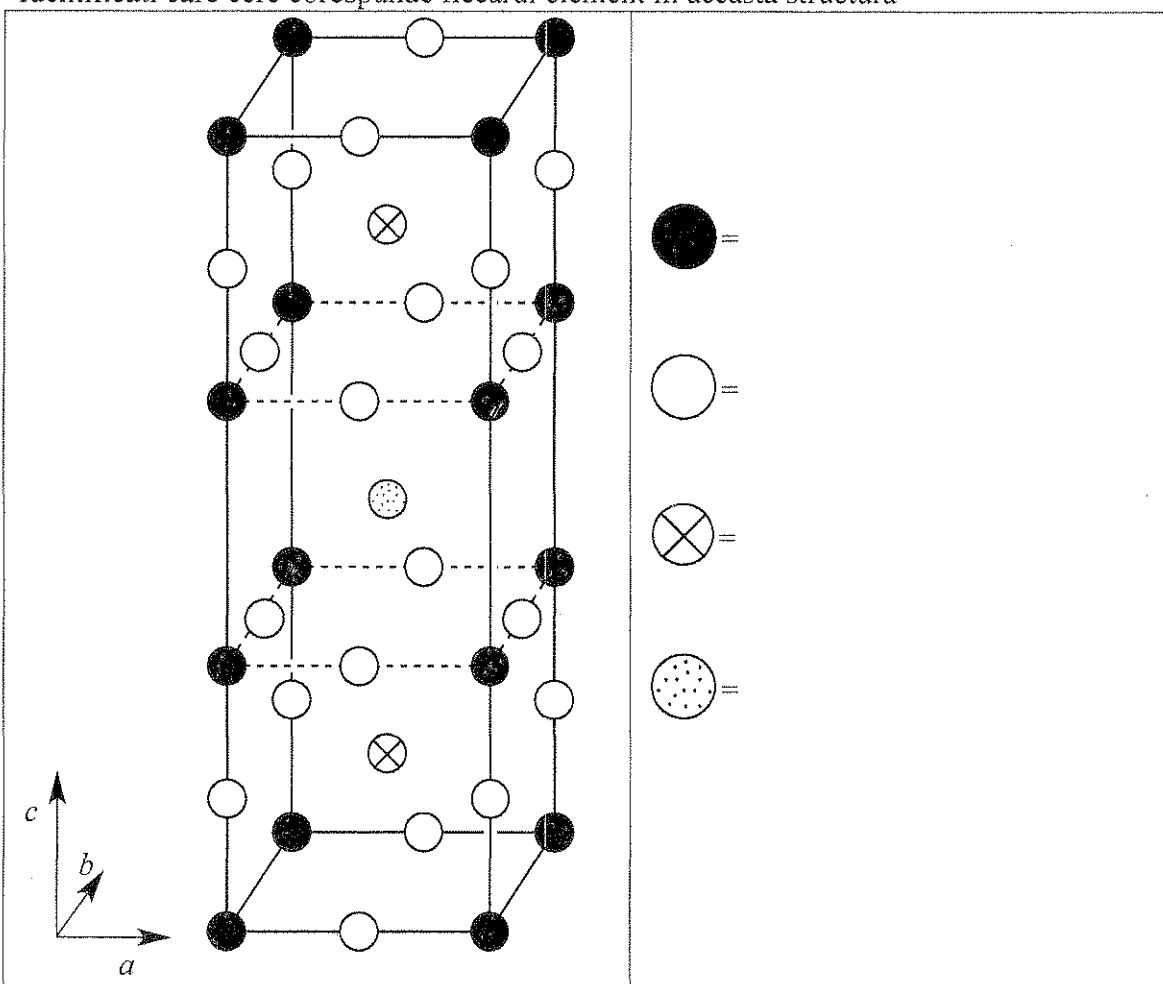
PROBLEMA 4

7,8% din Total

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

În 1980 s-a descoperit o clasă de materiale ceramice care prezintă supraconductivitate la temperaturi neobisnuit de mari (90 K). Un astfel de material conține ytriu, bariu, cupru și oxigen fiind denumit "YBCO". Acest material are compoziția nominală $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, dar, de fapt, el are o compoziție variabilă dată de formula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. O celulă elementară idealizată pentru structura cristalină a YBCO este aratăta mai jos. Identificați care cerc corespunde fiecărui element în această structură



Name:

Code: ROU

Structura reala este de fapt ortorombica ($a \neq b \neq c$), dar poate fi descrisa si ca tetragonala, cu $a \approx b \approx (c/3)$.

b. O proba de YBCO cu $\delta = 0,25$ a fost analizata prin difractie de raze X utilizand radiatia Cu $K\alpha$ ($\lambda = 154,2$ pm). Peak-ul de difractie la unghiul cel mai mic a fost observat la $2\theta = 7,450^\circ$. Presupunand ca $a = b = (c/3)$, calculeaza valorile lui a si c .

$a =$

$c =$

c. Estimeaza densitatea unei probe de YBCO (cu $\delta = 0,25$) in g cm^{-3} . Daca nu ai valorile pentru a si c de la punctul (b), atunci utilizeaza $a = 500,0$ pm, $c = 1500,0$ pm.

Densitatea =

d. Cand o proba YBCO este dizolvata in solutie apoasa de HCl 1,0 M, se observa degajarea de bule de gaz (identificat prin cromatografie de gaz ca fiind O_2). Dupa fierbere timp de 10 minute, pentru a indeparta gazele dizolvate, solutia reactioneaza cu exces de solutie de KI, culoarea solutiei rezulate fiind galben-brun. Aceasta solutie poate fi titrata cu solutie de tiosulfat utilizand amidonul ca indicator. Daca YBCO este adaugat direct, in atmosfera de Ar, unei solutii KI si HCl, ambii cu concentratia 1,0 M, culoarea solutiei se schimba la galben-brun, dar nu se mai observa degajare de bule de gaz.

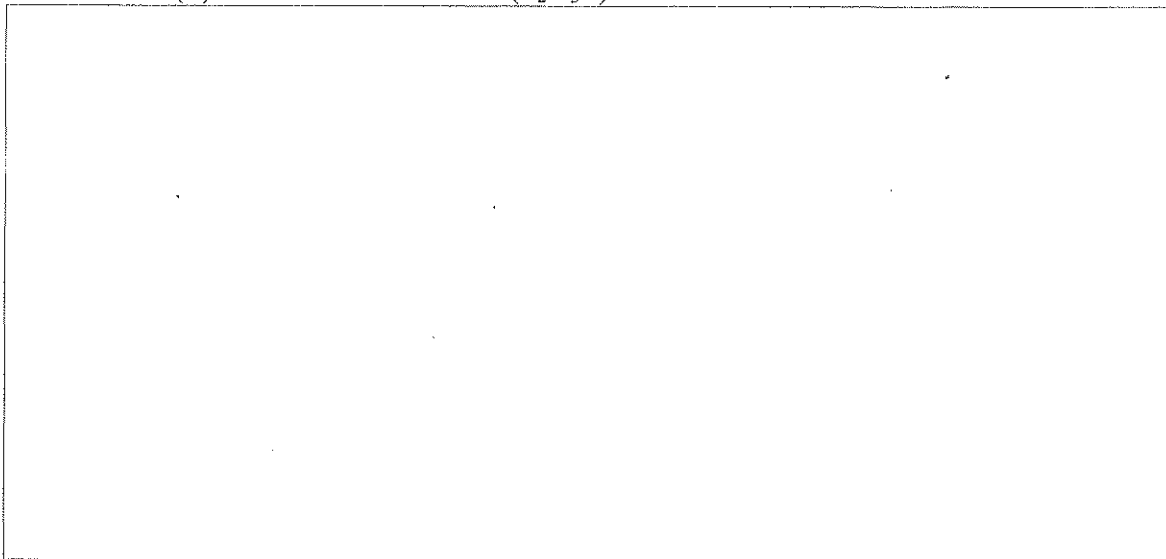
- i. Scrie ecuatia reactiei, in forma ionica, stabilind coeficientii, pentru dizolvarea $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in solutie apoasa de HCl, cu degajare de O_2 .

- ii. Scrie ecuatia reactiei, in forma ionica, stabilind coeficientii, atunci cand solutia de la (i) reactioneaza cu exces de KI in solutie acida, dupa indepartarea oxigenului dizolvat.

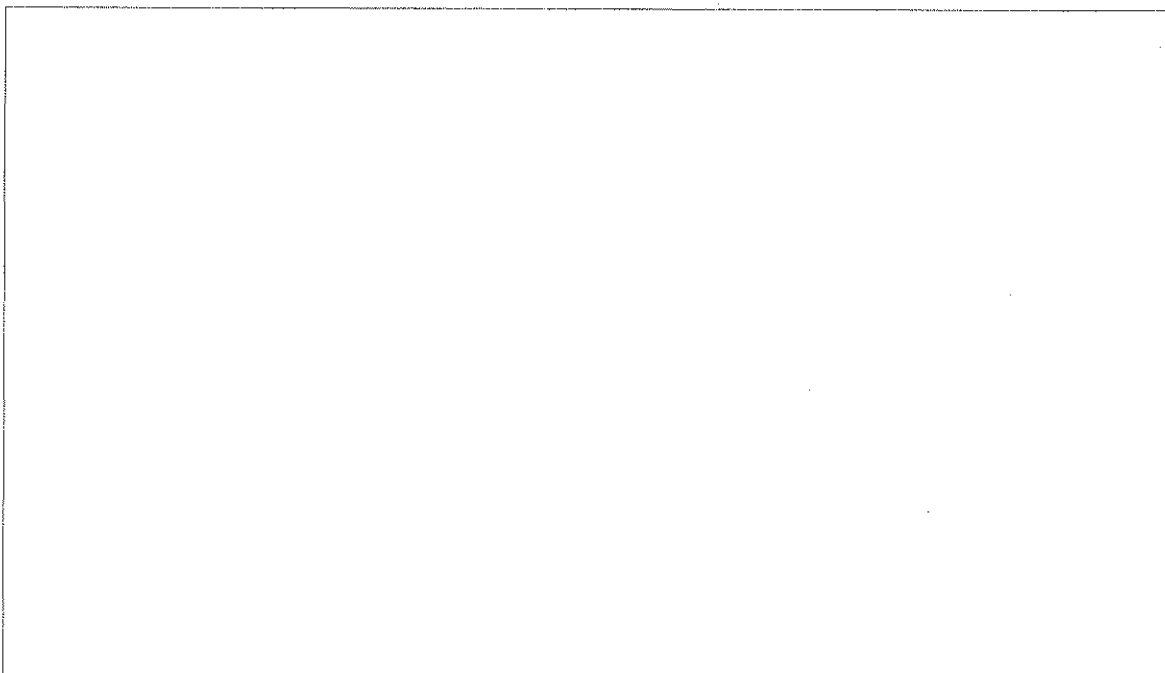
Name:

Code: ROU

iii. Scrie ecuatia reactiei, in forma ionica, stabilind coeficientii, pentru cazul in care solutia de la(ii) este titrata cu tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$).



iv. Scrie ecuatia reactiei, in forma ionica, stabilind coeficientii, pentru reactia de dizolvare a $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ solid in solutie apoasa de HCl, continand exces de KI in atmosfera de Ar.



Name:

Code: ROU

e. S-au obtinut doua probe identice de YBCO cu o valoare necunoscuta pentru δ . Prima proba s-a dizolvat in 5 mL solutie apoasa de HCl 1,0 M degajandu-se O_2 . Dupa fierbere pentru a indeparta gazele, racire si adaugare de 10 mL solutie KI 0,7 M, sub Ar, titrarea cu tiosulfat a necesitat, pana la punctul de echivalenta determinat utilizand amidon ca indicator, $1,542 \times 10^{-4}$ mol tiosulfat. A doua proba de YBCO s-a adaugat direct, in atmosfera de Ar, unei solutii cu volumul 7 mL care continea KI si HCl in concentratii de 1,0 M, respectiv 0,7 M; titrarea acestei solutii necesita $1,696 \times 10^{-4}$ mol de tiosulfat pentru atingerea punctului de echivalenta.

i. Calculati numarul de moli de Cu in fiecare din aceste probe de YBCO.

ii. Calculati valoarea lui δ pentru aceste probe de YBCO.

$\delta =$

PROBLEMA 5

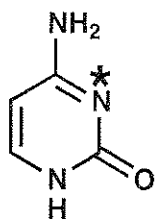
7.0% din total

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

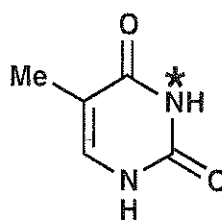
Acidul dezoxiribonucleic (ADN) este una dintre moleculele fundamentale ale vieții. În această problemă vei afla o metodă prin care poate fi modificată structura moleculei de ADN, atât pe cale naturală cât și prin sinteză în laborator.

a. Consideră bazele pirimidinice, citozina(**C**) și timina (**T**). Unul dintre atomii de azot al acestor baze N-3 (indicat prin *) este un centru nucleofil în alchilarea unui singur lanț de ADN, în timp ce celălalt nu este.

i. Selectează (încercuiește) care bază, **C** sau **T**, are atomul N-3 mai nucleofil.



C



T

(i)

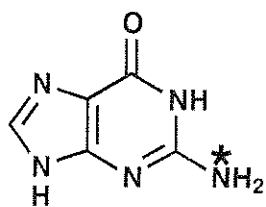
C

T

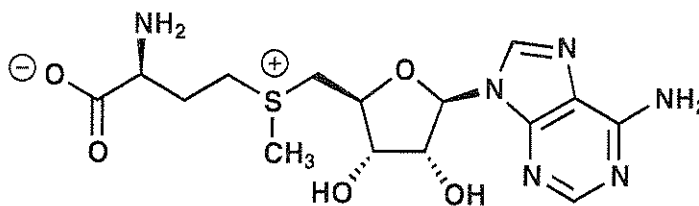
ii. Desenează alte două structuri de rezonanță ale moleculei selectate de tine, pentru a justifica răspunsul. Indică toate sarcinile formale ale atomilor din structurile de rezonanță pe care le-ai desenat.

(ii)

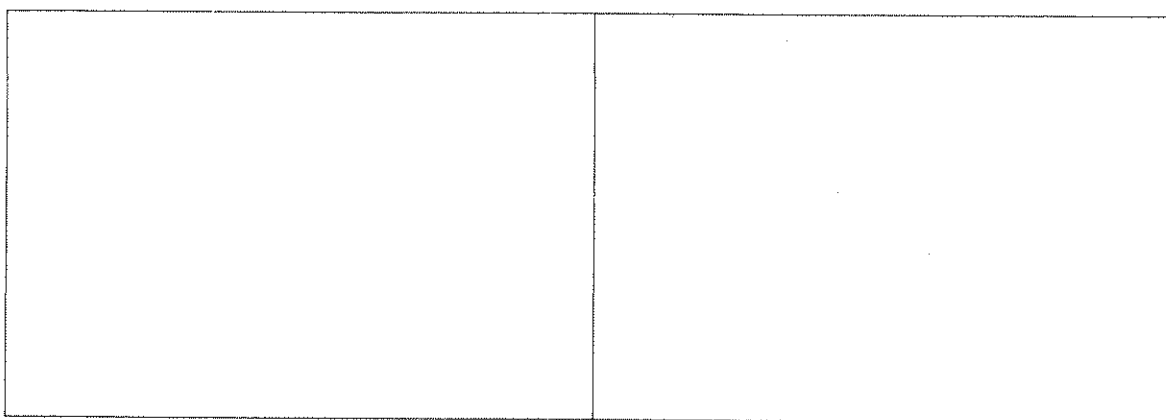
b. Una dintre modificările naturale obișnuite ale ADN-ului este metilarea guaninei (G) cu S-adenozilmetionină (SAM), în poziția indicată (*). **Desenează** structurile celor doi produși rezultați din reacția dintre guanină și SAM.



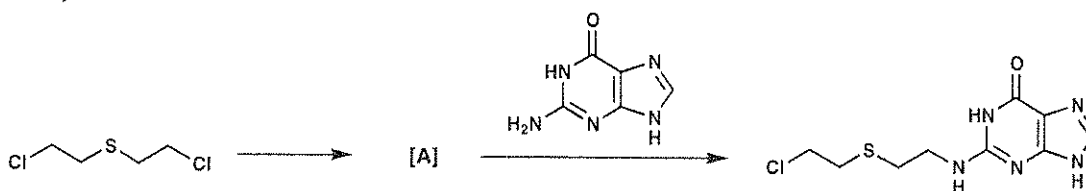
G



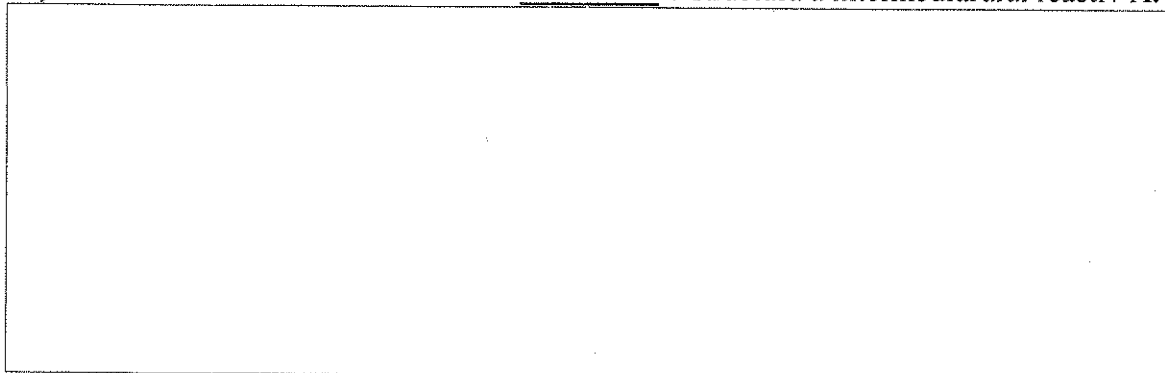
SAM



c. Unul dintre cei mai vechi agenți de alchilare ai ADN-ului, utilizați de om, a fost gazul de muștar.



Gazul de muștar acționează mai întâi printr-o reacție intramoleculară pentru a forma intermediarul A care alchilează direct ADN-ul, de unde rezultă ca produs un acid nucleic, așa cum reiese din schema de mai sus. **Desenează** o structură a intermediarului reactiv A.

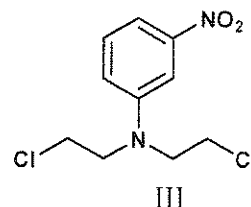
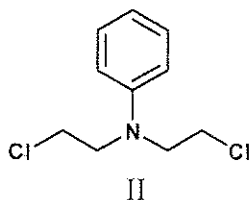
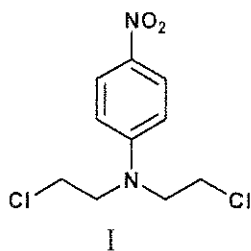


Name:

Code: ROU

d. Muștarul cu azot reacționează în mod asemănător cu muștarul cu sulf de la punctul c. Reactivitatea compusului poate fi modificată în funcție de al treilea substituent la atomul de azot. Reactivitatea muștarului cu azot crește cu creșterea caracterului nucleofil a atomului central de azot. **Selectează** din seria următoare de compuși pe cel mai reactiv și pe cel mai puțin reactiv muștar cu azot.

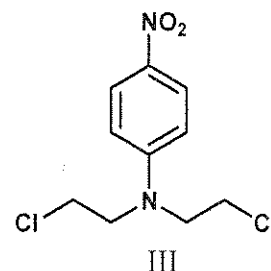
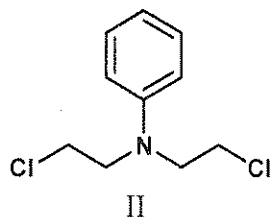
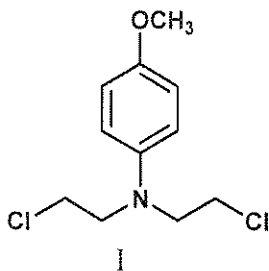
i.



MAI REACTIV:

MAI PUȚIN REACTIV:

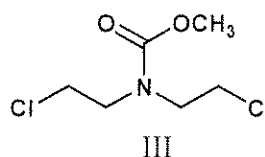
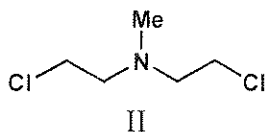
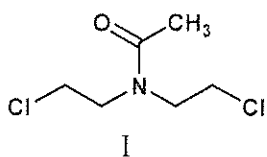
ii.



MAI REACTIV:

MAI PUȚIN REACTIV:

iii.

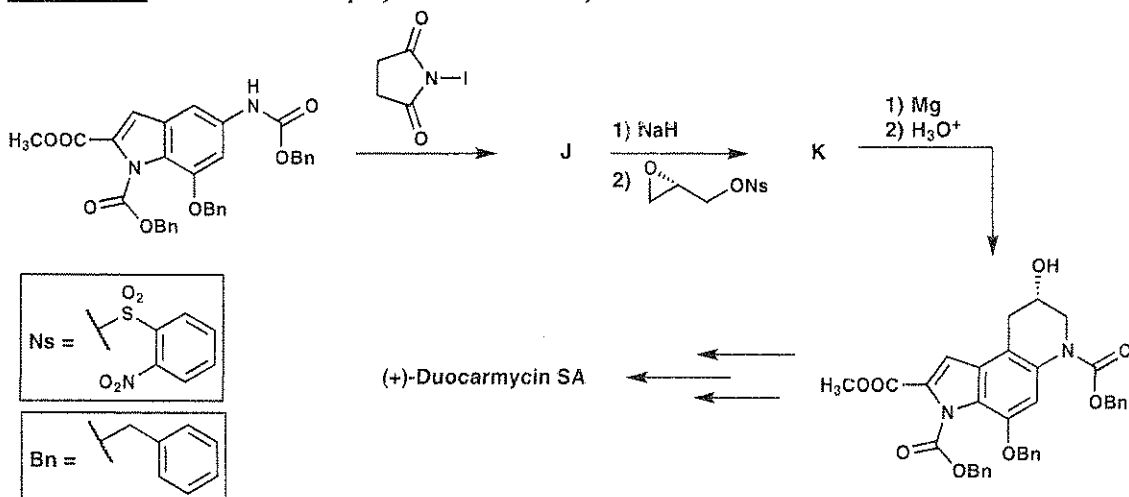


MAI REACTIV:

MAI PUȚIN REACTIV:

e. Unele clase de produși naturali sunt agenți de alchilare pentru ADN și, pe această cale, ei prezintă potențial pentru tratarea cancerului datorită activității antitumorale. O substanță dintr-o astfel de clasă este duocarmicina. Mai jos sunt arătați pașii pentru o sinteză total asimetrică a unui produs natural.

Desenează structurile compușilor izolabili **J** și **K**.

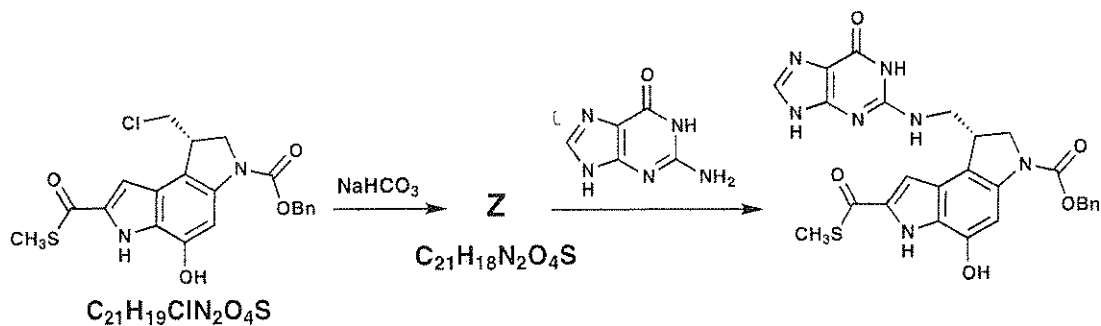


J	K
----------	----------

Name:

Code: ROU

f. Molecule mici înrudite au fost sintetizate pentru a studia calea de acțiune a duocarmicinei. Un astfel de exemplu este tioesterul dat mai jos. **Desenează** o structură a intermediarului reactiv **Z**.

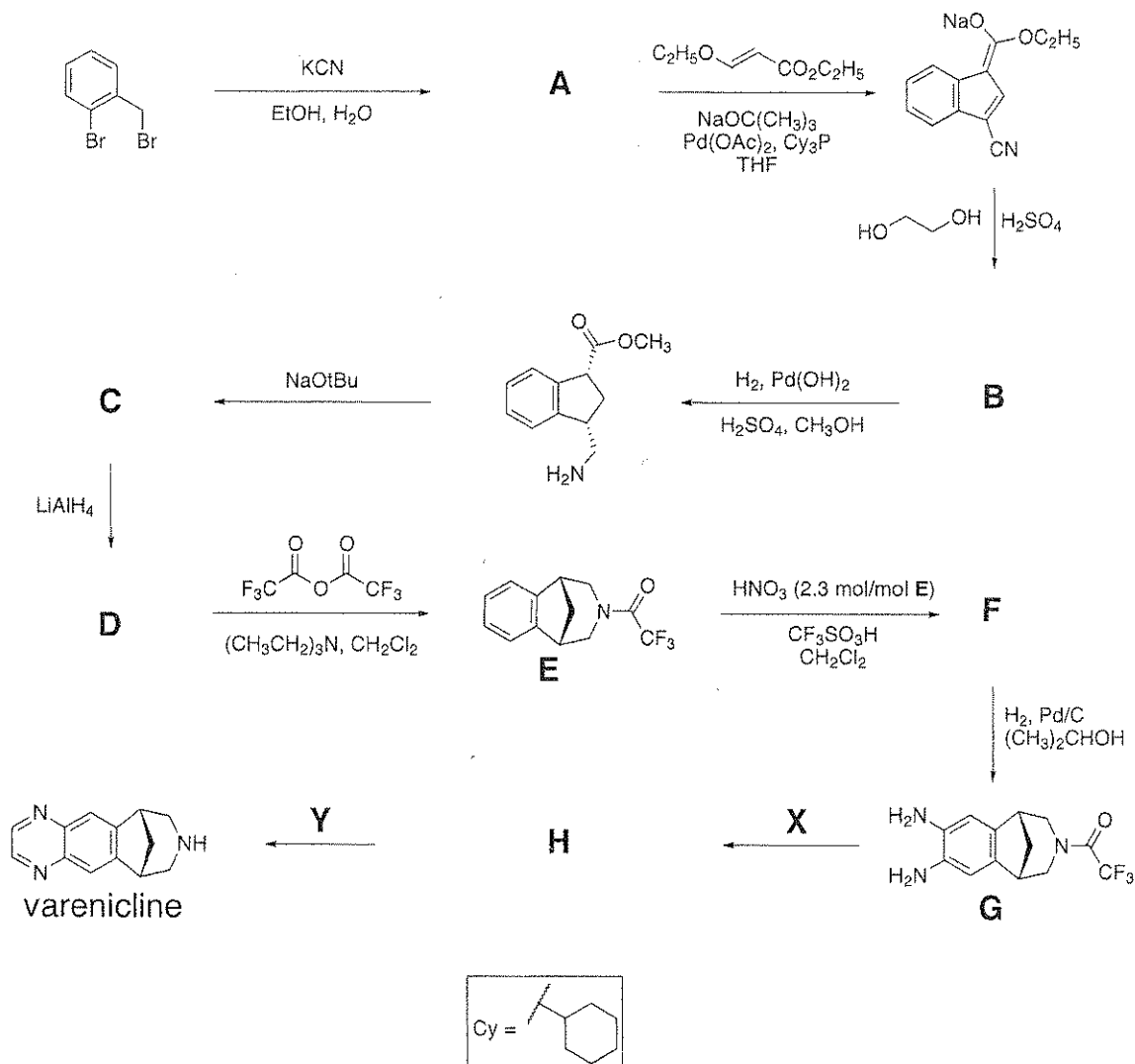


PROBLEMA 6

6,6% din total

a	b	c	d	Problema 6	6,6 %
2	4	6	8	20	

Vareniclina a fost dezvoltată pentru tratamentul oral al dependenței de fumat și poate fi sintetizată pe calea arătată mai jos. Toți compușii indicați prin litere (A – H) sunt fără sarcină, specii izolabile.

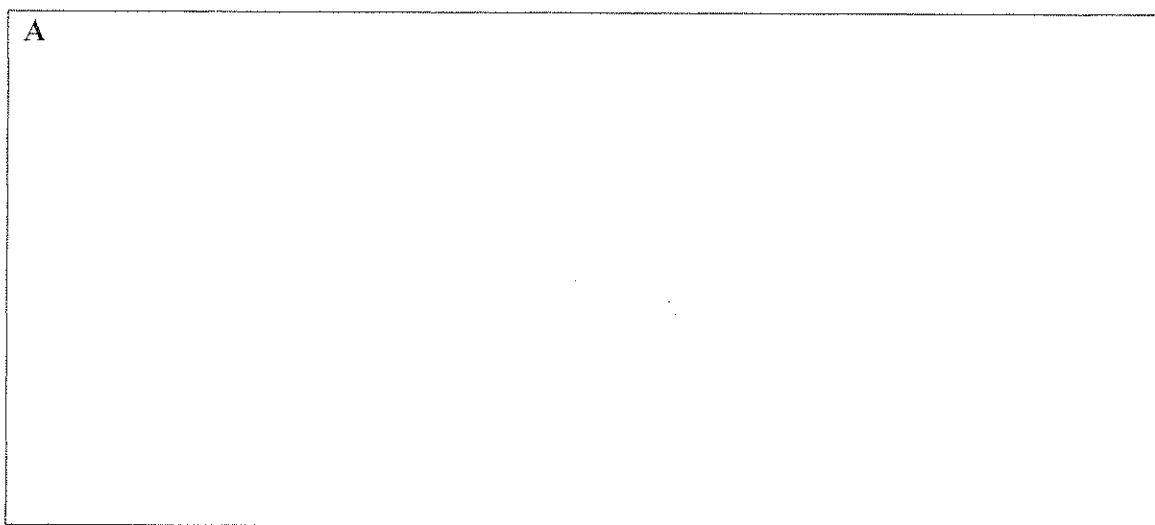


Name:

Code: ROU

a. Scrie o structură pentru compusul A.

A

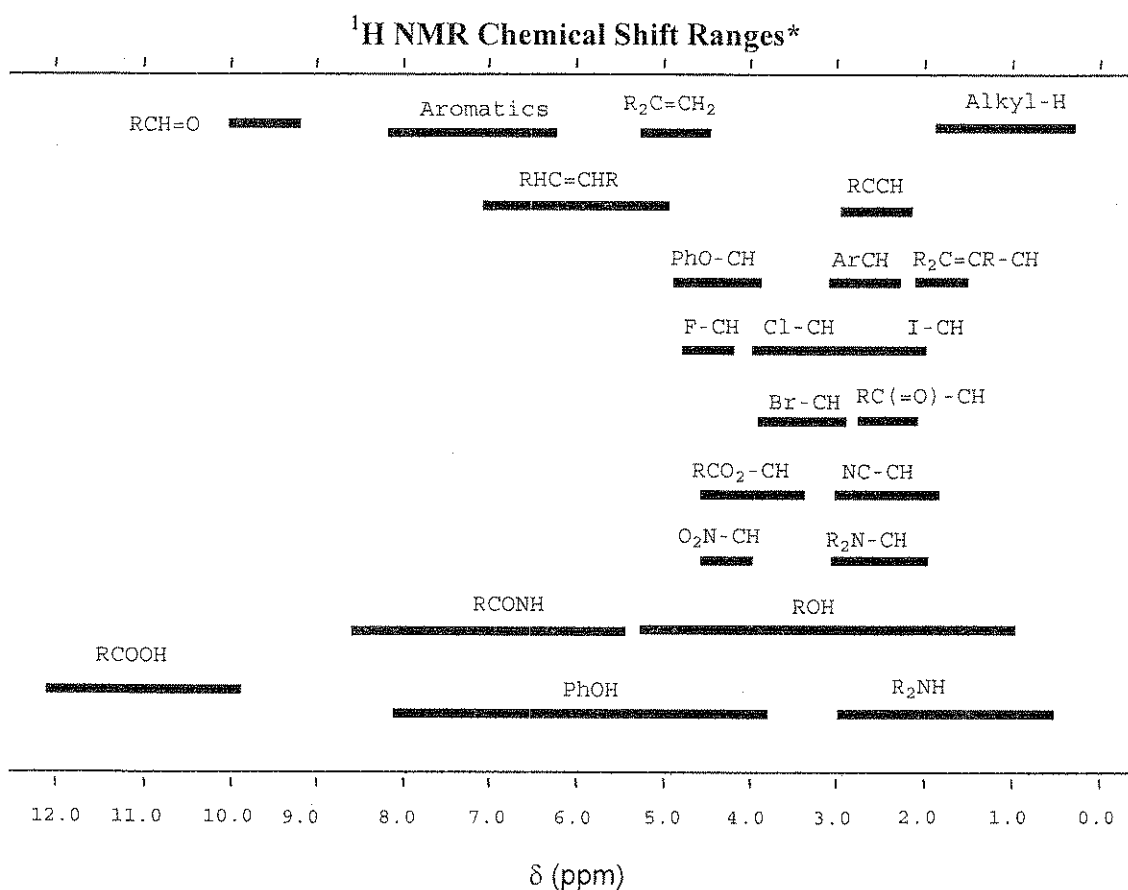


Name:

Code: ROU

b. Scrie o structură a compusului **B** considerând următoarele date $^1\text{H-NMR}$:
 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), 4.97 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz)

B



Name:

Code: ROU

c. Scrie o structură pentru compușii **C**, **D**, respectiv **F**.

C	D
F	

d. Scrie formulele pentru **X** și **Y** care să transforme compusul **G** în *vareniclină* și, de asemenea, formula intermediarului izolabil **H**, rezultat pe această cale.

X	Y
H	

PROBLEMA 7

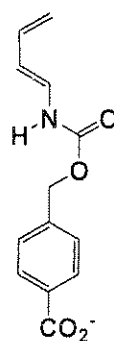
7,5 % din total

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

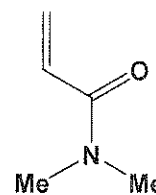
O enzimă artificială a fost proiectată să lege două molecule ale substratului, date mai jos, (diena și filodiena) și să catalizeze reacția dintre ele printr-o sinteză Diels-Alder.

a. Din reacția în care sunt implicate aceste două molecule rezultă opt potențiali produși de reacție Diels-Alder, fără nicio enzimă .

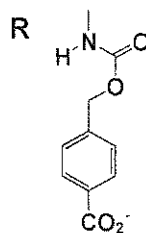
i. Desenează, în casuțele date mai jos, structurile oricăror doi potențiali produși care sunt **regioizomeri** unul cu celălalt. Utilizează pene (---) și linii (.....) pentru a răta stereochimia fiecărui produs pe care l-ai desenat. Utilizează **R** și **R'** pentru a reprezenta substituenții care nu sunt direct implicați în reacție, din moleculele date mai jos.



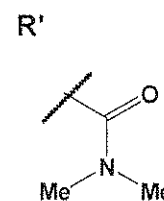
diene



dienophile



R



R'

--	--

Name:

Code: ROU

ii. Desenează, în casuțele date mai jos, structurile **oricăror** doi potențiali produși care sunt **enantiomeri** unul cu celălalt. Utilizează pene (—) și linii (.....) pentru a răta stereochemia fiecărui produs pe care l-ai desenat. Utilizează **R** și **R'** ca la punctul (i).

--	--

iii. Desenează, în casuțele date mai jos, structurile **oricăror** doi potențiali produși care sunt **diastereoizomeri** unul cu celălalt. Utilizează pene (—) și linii (.....) pentru a răta stereochemia fiecărui produs pe care l-ai desenat. Utilizează **R** și **R'** ca la punctul (i).

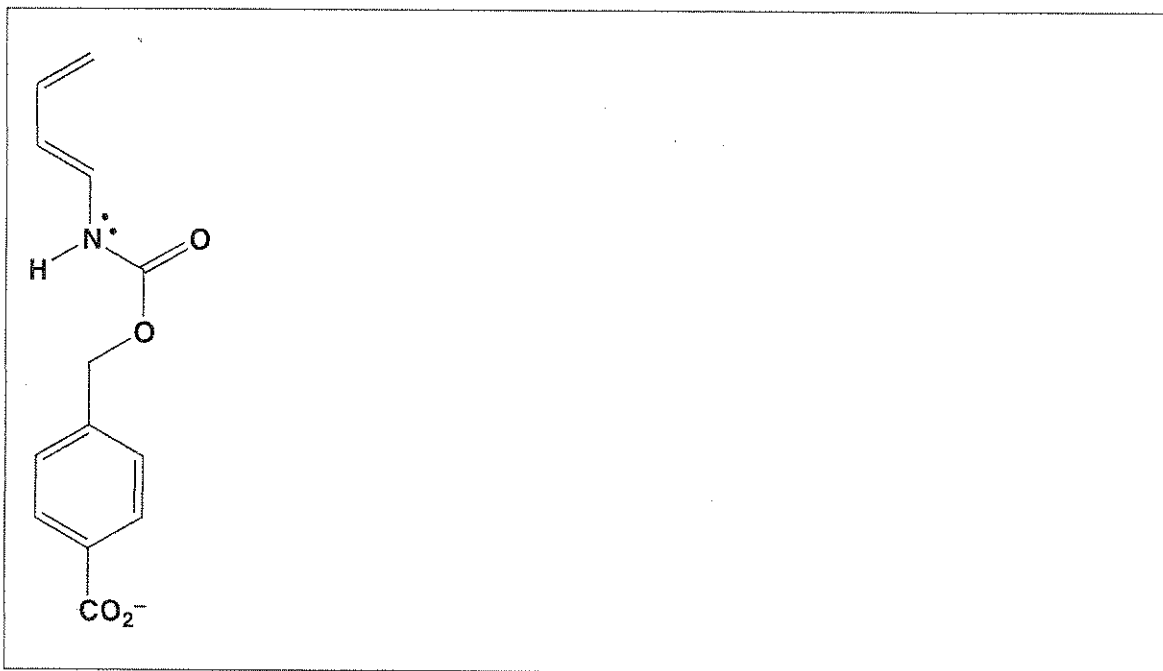
--	--

Name:

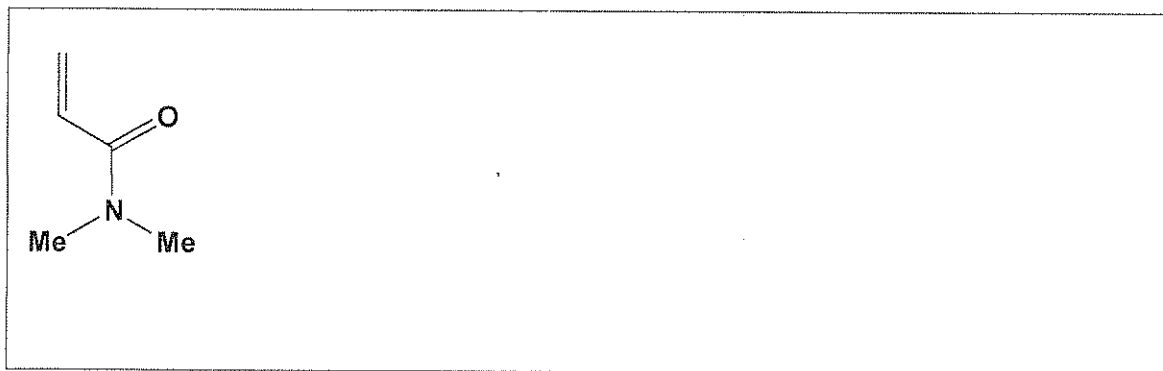
Code: ROU

b. Viteza și regioselectivitatea reacției Diels-Alder depind de gradul de complementaritate electronică dintre cei doi reactanți. Structurile dienei și filodienei din partea a sunt date mai jos.

i. Încercuiește atomul de carbon din dienă care densitate mărită de electroni și care acționează în timpul reacției ca donor de electron. Desenează o structură de rezonanță a dienei în căsuța destinată pentru răspuns. Indică toate sarcinile formale ale atomilor din structura de rezonanță pe care ai desenat-o.



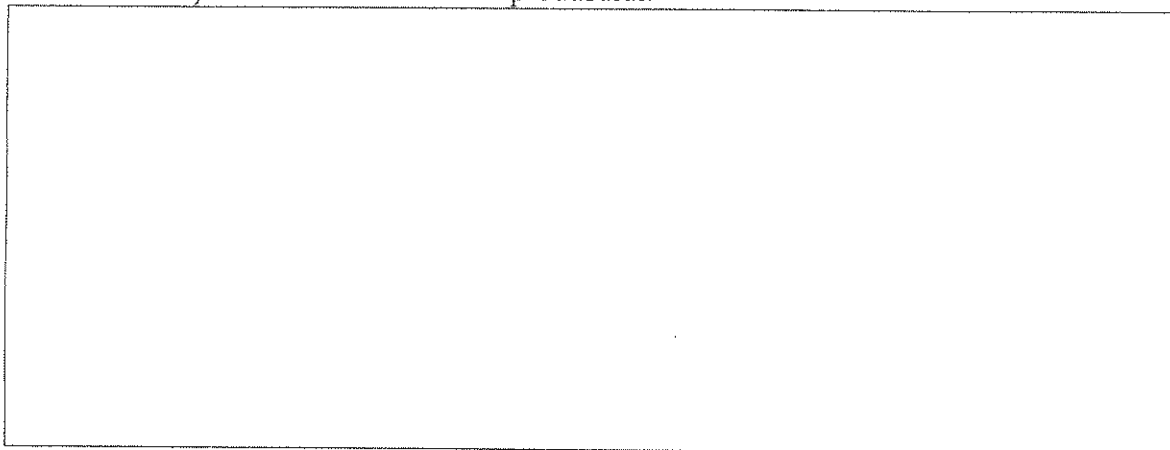
ii. Încercuiește atomul de carbon din filodienă care are densitate scăzută de electroni și care acționează în timpul reacției ca acceptor de electron. Desenează o structură de rezonanță a filodienei în căsuța destinată pentru răspuns. Indică toate sarcinile formale ale atomilor din structura de rezonanță pe care ai desenat-o.



Name:

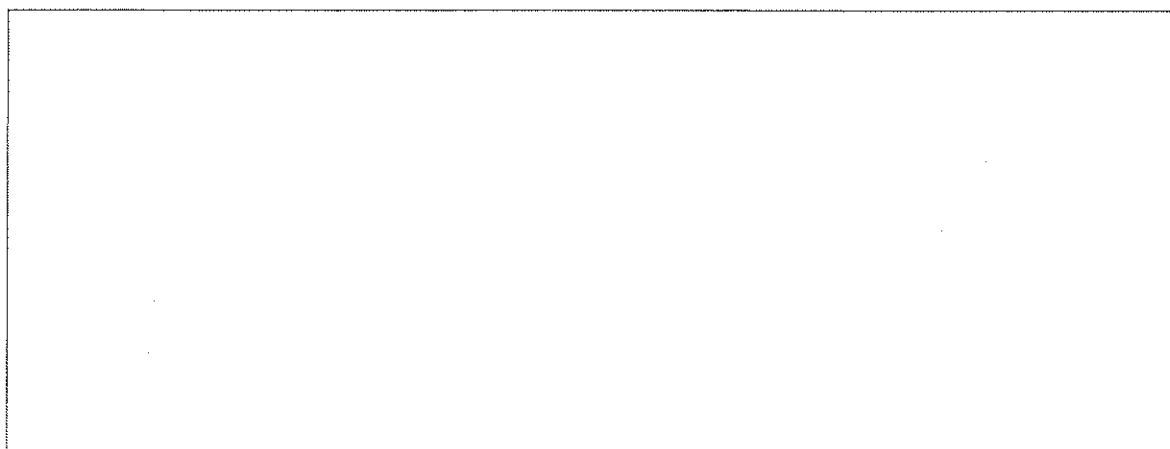
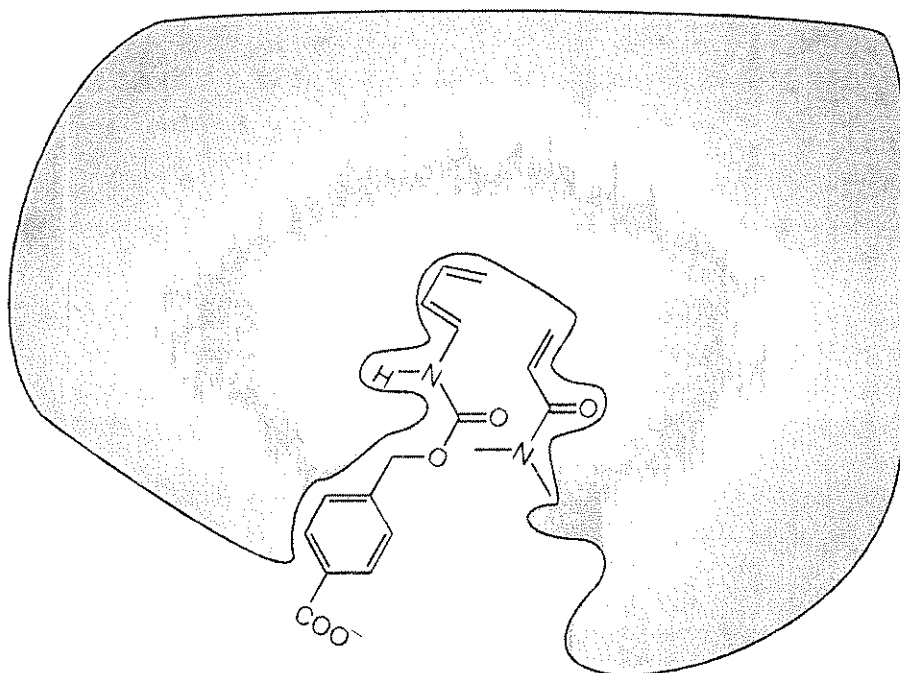
Code: ROU

iii. Bazându-te pe informațiile din părțile (i) și (ii), dă o predicție a regiochimiei reacției Diels-Alder necatalizate, dintre dienă și filodienă, desenând produsul majoritar. Nu trebuie să arăți în desen stereochemia produsului.



c. Figura de mai jos arată reacția Diels-Alder așa cum sunt legați înainte de a intra în starea de tranziție pentru formarea produsului în situsul activ al enzimei artificiale. Suprafața gri reprezintă o secțiune prin enzimă. În secțiunea plană, în care cele două molecule sunt legate în situsul activ, filodiena este mai jos, în timp ce diena se află deasupra.

Desenează, în casața dată mai jos, structura produsului de reacție al procesului catalizat enzimatic. Arată, în desen, stereochemia produsului utilizând **R** și **R'** așa cum ai procedat și la punctul a.



Name:

Code: ROU

d. Consideră următoarele propoziții despre enzimă (artificială sau naturală). Pentru fiecare propoziție, indică dacă este adevărată (True) sau falsă (False) (încercuiește "True" sau "False").

i. Enzimele sunt legate mult mai strâns de starea de tranziție decât de reactanți sau de produșii de reacție.

True

False

ii. Enzimele modifică constanta de echilibru a reacției pentru a favoriza obținerea produșilor.

True

False

iii. Cataliza enzimatică crește întotdeauna entropia de activare a reacției, comparativ cu reacția necatalizată.

True

False

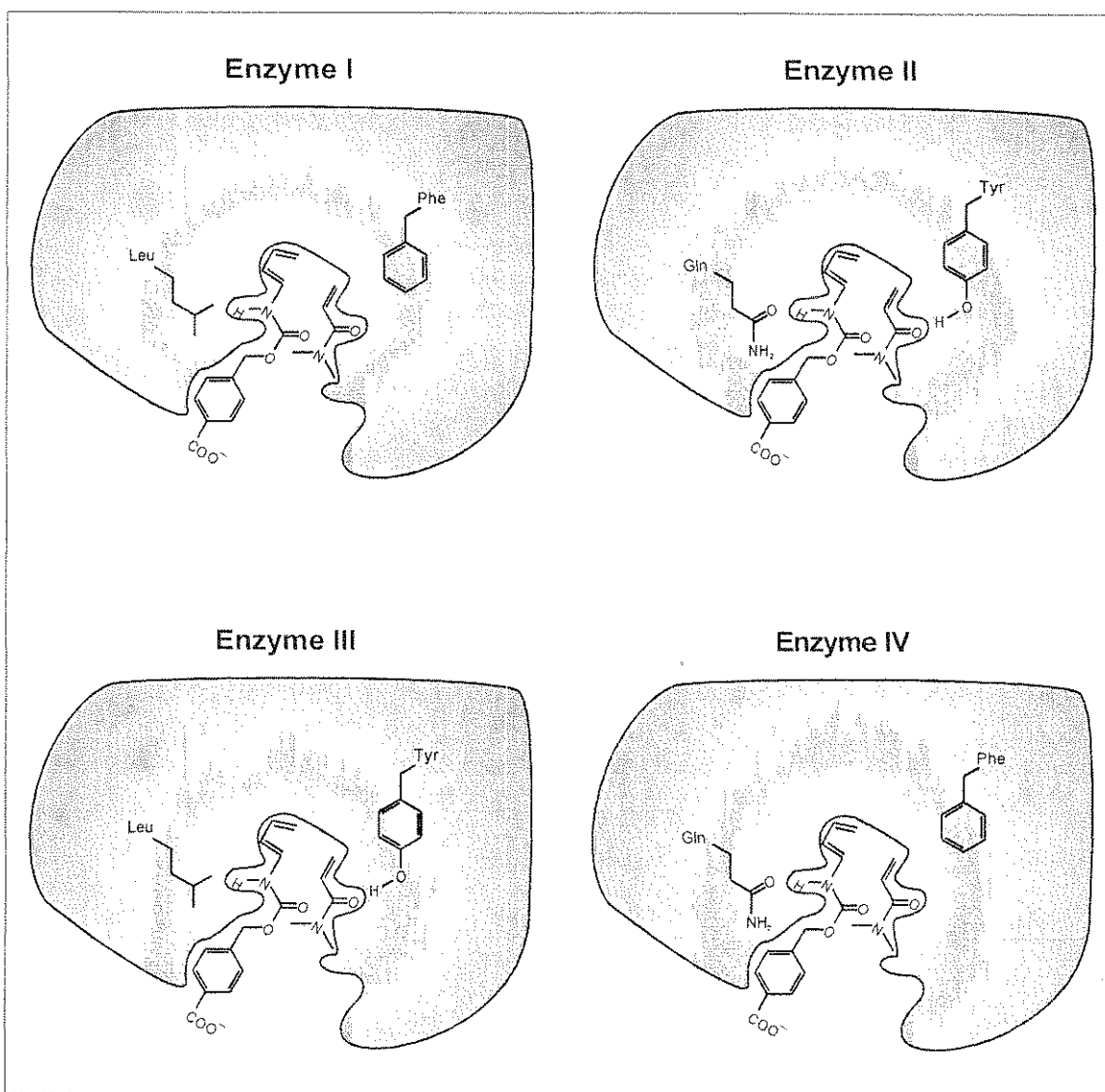
Name:

Code: ROU

e. Au fost preparate versiuni modificate ale unor enzime artificiale cu diferite activități catalitice (enzimele I, II, III și IV, date în figurile de mai jos). Sunt arătate două resturi de aminoacizi care diferă de la o enzimă la alta. Presupune că grupele funcționale ale enzimelor date sunt localizate în imediata apropiere ale fragmentelor potrivite de reactivi astfel încât să formeze starea de tranziție, în situsul activ al enzimei.

Care dintre cele patru enzime, ar putea determina creșterea cea mai mare a vitezei de reacție în reacția Diels-Alder, comparativ cu reacția necatalizată?

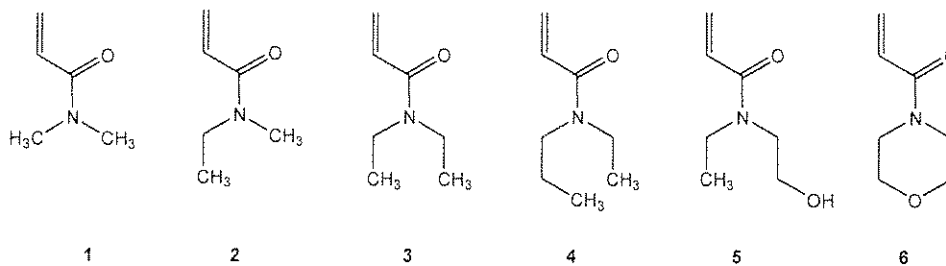
Enzyme #



Name:

Code: ROU

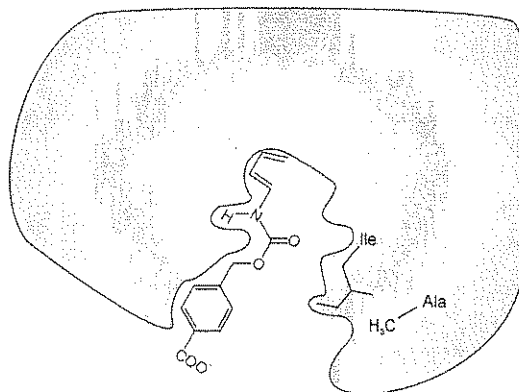
f. Specificitățile substratului enzimelor artificiale **V** și **VI** (vezi mai jos) au fost testate utilizând ca reactanți filodienele **1 - 6**, date mai jos.



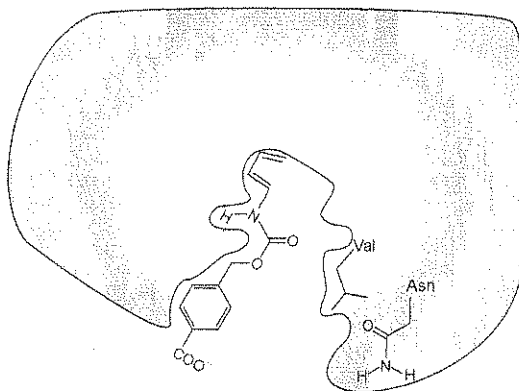
Filodienele #1 reacționează mai rapid în reacția catalizată de enzima artificială **enzyme V** (vezi mai jos). Cu toate acestea, enzima artificială **enzyme VI** a catalizat reacția mult mai rapid cu diferite filodiene. Care dintre cele șase filodiene, date mai sus, ar putea reacționa mai rapid în reacția Diels-Alder catalizată de **enzyme VI**?

Filodiene #

Enzyme V



Enzyme VI

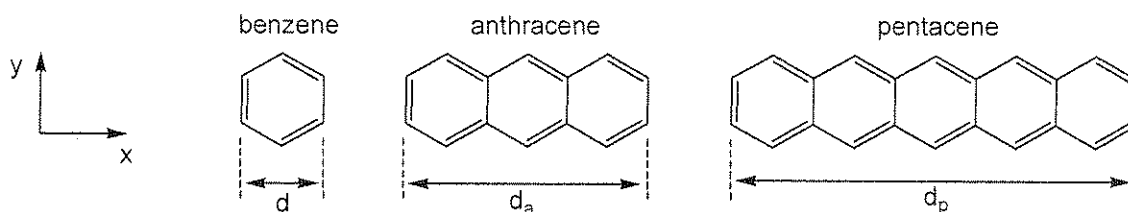


PROBLEMA 8

8,3% din total

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

Hidrocarburile aromatice policiclice (*Polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs) sunt poluanți atmosferici, componente ale diodelor emitatoare de lumina, precum și componente ale spațiului interstelar. Aceasta problemă tratează așa numitele PAHs liniare, adică acelea care au lățimea unui inel benzenic, în timp ce lungimea variază. Exemple specifice sunt benzenul, antracenu și pentacenu, ale căror structuri sunt arătate mai jos. Proprietățile lor fizice și chimice depind de măsura în care norul electronilor π este delocalizat pe moleculă.



a. Dimensiunea inelului benzenic este $d=240$ pm. Utilizează această informație pentru a estima distanța de-a lungul orizontalei (x) pentru antracenu și pentacenu, d_a și respectiv d_p .

Pentru antracenu, $d_a =$

Pentru pentacenu, $d_p =$

b. Pentru simplificare, presupune că electronii π ai benzenului pot fi modelați ca fiind închisi într-un patrat. În acest model, electronii π conjugați ai PAHs pot fi considerați ca particule libere într-o cutie rectangulară în planul x - y .

Pentru electronii în cutie bidimensională de-a lungul axelor x și y , energia stărilor energetice cuantificate este dată de:

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

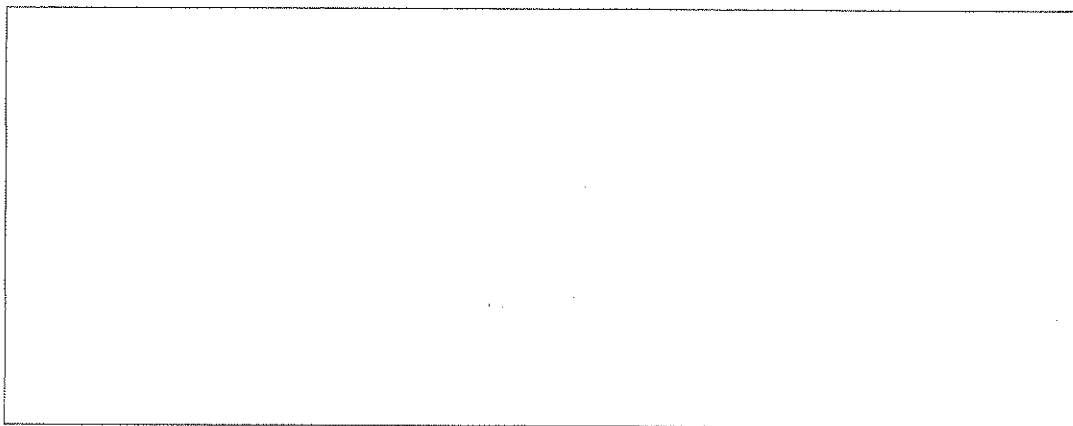
Name:

Code: ROU

In aceasta ecuatie, n_x si n_y sunt numerele cuantice pentru o stare energetica si au valori intregi cuprinse intre 1 and ∞ , h este constanta lui Planck, m_e este masa electronului, iar L_x si L_y sunt dimensiunile cutiei.

Pentru aceasta problema, trateaza electronii π ai PAHs ca particule intr-o cutie bidimensionala. In aceasta situatie, numerele cuantice n_x si n_y sunt **independente**.

i. In aceasta problema, presupune ca unitatea benzenica are dimensiuni x si y , fiecare de lungime d . Dedu o formula generala pentru energia starilor cuantice ale PAHs liniare, functie de numerele cuantice n_x si n_y , lungimea d , numarul de inele condensate w , si de constantele fundamentale h si m_e .



ii. Diagrama nivelelor energetice prezentata mai jos pentru pentacen arata calitativ energiile si numerele cuantice n_x, n_y , pentru toate nivelele ocupate de electroni π , precum si cel mai jos nivel de energie neocupat de electroni; electronii cu spin opus sunt reprezentati ca sageti orientate sus si jos. Nivelele sunt etichetate cu numerele cuantice $(n_x; n_y)$.

Pentacen:

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

Diagrama nivelelor energetice pentru antracen este reprezentata mai jos. Observa ca anumite nivele energetice pot avea aceeasi energie. Completeaza diagrama nivelelor energetice cu numarul corect de sageti sus-jos reprezentand electronii π in antracen. Spatiile libere dintre paranteze reprezinta numerele cuantice n_x, n_y , pe care trebuie sa le determini. Completeaza aceste spatii libere cu valorile corecte ale n_x, n_y pentru fiecare nivel ocupat cu electroni precum si pentru cel mai jos nivel sau cele mai joase nivele neocupat(e) cu electroni.

Antracen:

— (;)

— (;) — (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

iii. Utilizeaza acest model pentru a obtine diagrama nivelelor energetice pentru benzen si completeaza cu electroni nivelele energetice. Include nivele energetice astfel incat sa fie considerat si cel mai jos nivel neocupat cu electroni. Eticheteaza fiecare nivel energetic cu numerele cuantice corespunzatoare n_x, n_y . Nu trebuie sa presupui ca modelul “particula in cutie patrata” utilizat aici da aceleasi nivele de energie ca celelalte modele.

iv. Adesea reactivitatea PAHs se corelează invers cu separarea ΔE dintre cel mai înalt nivel ocupat cu electroni și cel mai jos nivel neocupat cu electroni. Calculează separarea energetică ΔE (în Joules) dintre cel mai înalt nivel ocupat cu electroni și cel mai jos nivel neocupat cu electroni pentru benzen, antracen și pentacen. Utilizează rezultatele tale de la punctele ii) și iii) pentru antracen și, respectiv benzen, sau utilizează (2,2) pentru cel mai înalt nivel energetic ocupat cu electroni și (3,2) pentru cel mai jos nivel energetic neocupat cu electroni pentru aceste molecule (acestea pot să nu fie valorile adevărate)

ΔE pentru benzen:

ΔE pentru antracen:

ΔE pentru pentacen:

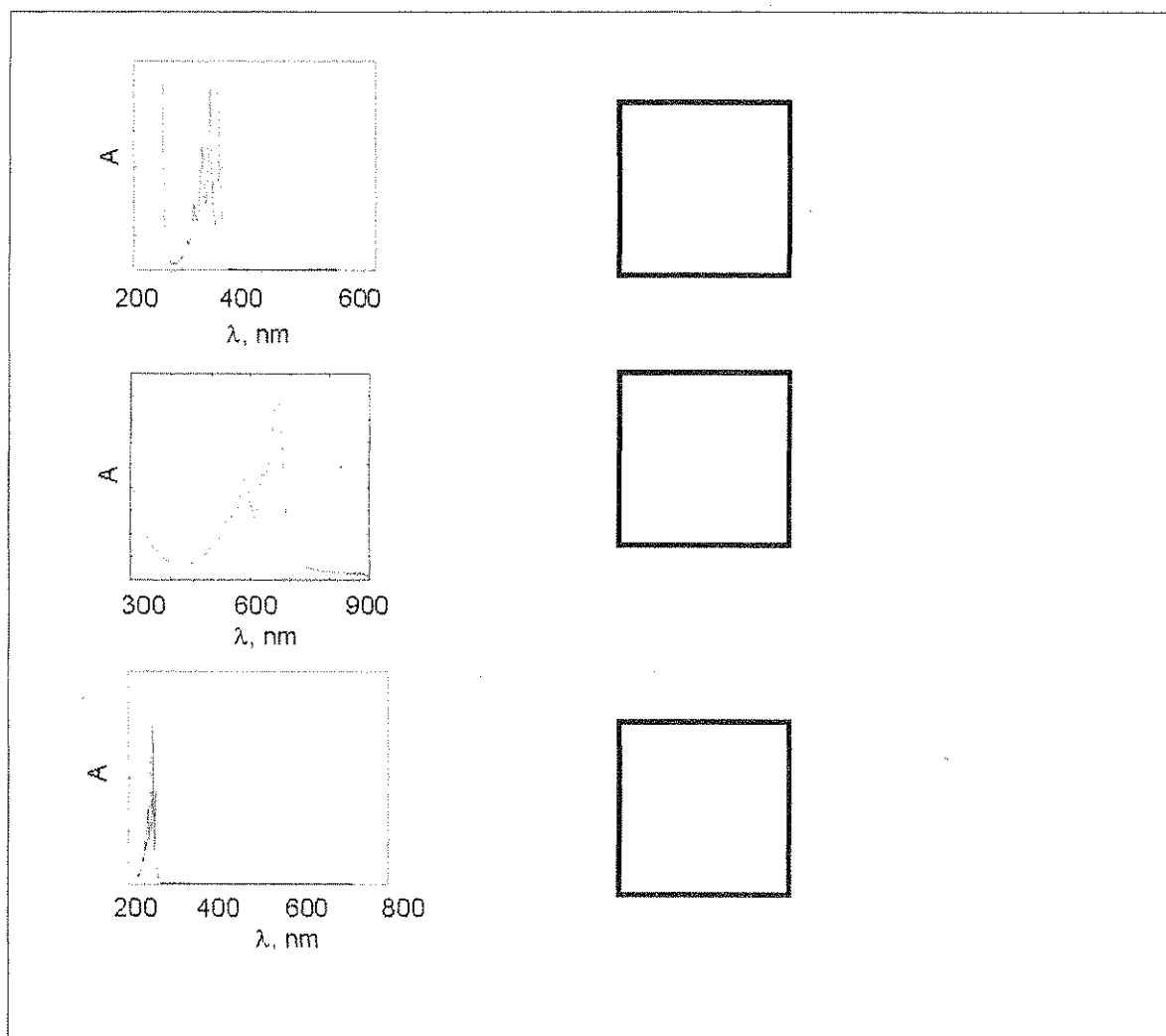
Name:

Code: ROU

Ordoneaza bezenul (**B**), antracenu (**A**), si pentacenu (**P**) in ordinea cresterii reactivitatii plasand literele corespunzatoare de la stanga la dreapta in casuta de mai jos

Cel mai putin reactiv ----->Cel mai reactiv

v. Spectrele electronice de absorbtie (absorbtivitatea molară functie de lungimea de unda) pentru benzen (**B**), antracenu (**A**) si pentacenu (**P**) sunt prezentate mai jos. Bazandu-te pe intelegerea calitativa a modelului particulelor in cutie, arata care molecula corespunde carui spectru, scriind litera corespunzatoare in casuta din dreapta a fiecarui spectru.

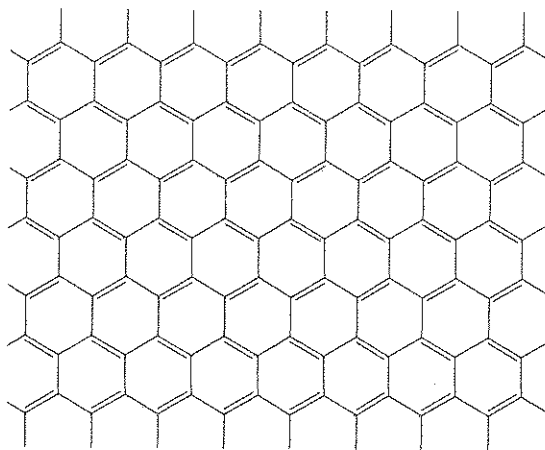


c. Grafena este un strat de atomi de carbon aranjati bidimensional sub forma unui fagure de albine. Ea poate fi considerată ca un caz extrem de hidrocarbura aromatica policiclica cu dimensiuni in plan infinite. Premiul Nobel pentru Fizica pe anul 2010 a fost acordat lui Andrei Geim si Konstantin Novoselov pentru experimentele lor cruciale asupra grafenei.

Name:

Code: ROU

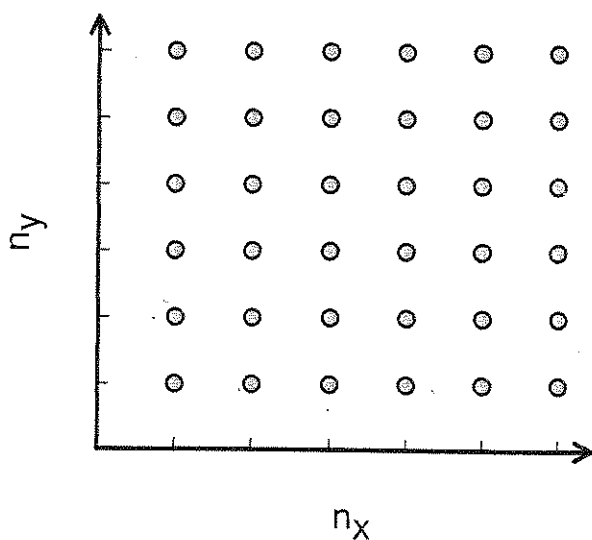
Considera un strat de grafena cu dimensiuni plane $L_x=25$ nm si $L_y=25$ nm. O sectiune a acestui strat este arata mai jos.



i. Aria unui hexagon format din 6 atomi de carbon este ~ 52400 pm². Calculeaza numarul de electroni π intr-un strat de $(25$ nm \times 25 nm) grafena. Pentru aceasta problema poti neglija electronii de la extremitatea stratului (adica aceia care se gasesc in afara hexagoanelor pline din desen).

ii. Putem considera electronii π din grafena ca fiind electroni liberi într-o cutie bidimensională.

În sisteme conținând un mare număr de electroni, nu există un singur nivel cel mai înalt ocupat cu electroni. În locul acestuia, există mai multe stări cu energie apropiată, deasupra cărora nivele rămase sunt neocupate. Aceste cele mai înalte stări ocupate cu electroni determină așa-numitul nivel Fermi. Nivelul Fermi în grafena constă în multiple combinații ale numerelor cuantice n_x and n_y . Determina energia nivelului Fermi pentru un pătrat de grafena cu dimensiunile $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ raportat la cel mai coborât nivel ocupat. Cel mai coborât nivel ocupat are o energie diferită de zero; cu toate acestea, ea este neglijabilă și poate fi considerată ca fiind zero. Pentru a rezolva această problemă, este util să se reprezinte stările cuantice (n_x, n_y) ca puncte într-o grila 2-D (așa cum este arătat mai jos) și să se considere cum nivelele energetice sunt ocupate cu perechi de electroni. Pentru numărul de electroni, utilizează rezultatul tău de la partea (i) sau utilizează valoarea 1000 (aceasta poate să nu fie cea adevărată).



Name:

Code: ROU

iii. Conductivitatea materialelor de tipul grafenei se corelează invers cu separarea energetică dintre cele mai coborâte nivele neocupate cu electroni și cele mai înalte nivele ocupate cu electroni. Utilizează analiza ta de la înțelegerea electronilor π în PAHs și grafena, și prezintă dacă conductivitatea unui pătrat de grafena cu dimensiunile $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ la o temperatură dată, este mai mică, egală sau mai mare decât conductivitatea unui pătrat de grafena cu $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (care este cel mai mare obținut până în prezent). Încercuiește răspunsul corect :

mai mică	egală	mai mare
----------	-------	----------