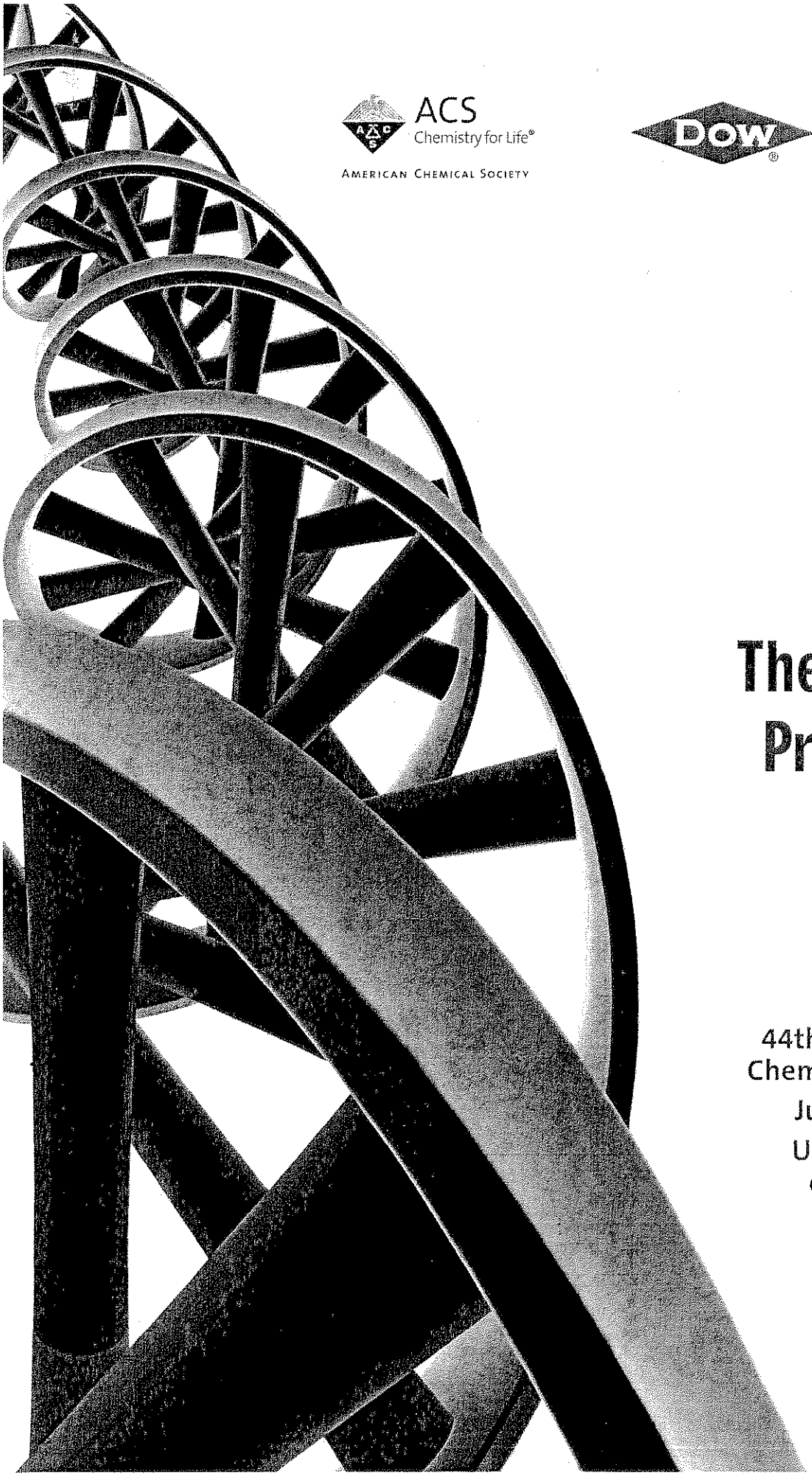


ACS Chemistry for Life®

American Chemical Society

DOW®

University of Maryland 1856

Washington, D.C. - USA

IChO 44

2012 International Chemistry Olympiad

Theoretical Problems

44th International Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States of America

Name: Code: SYR

Instructions التعليمات

- اكتب اسمك ورمزك في كل صفحة.
- هذا الامتحان يشمل 8 مسائل مع الجدول الدوري.
- لديك خمس ساعات للاختبار .**إبدأ** عند سماعك (**START**).
- استخدم القلم الجاف والآلة الحاسبة التي تم تزويدك بها فقط.
- يجب وضع جميع الإجابات في المربعات المخصصة لها. وأي شيء يكتب خارجها لن يتم تصحيحه. استخدم خلفية الورق كمسودة عند الحاجة لها.
- اكتب الحسابات المتعلقة بالمسألة في المربعات الصحيحة اذا كان ضرورياً. سيتم حصولك على الدرجات الكاملة عندما تكون إجاباتك صحيحة و طريقة الحل موضحة بشكل كامل.
- عندما تنتهي من الامتحان، ضع أوراق الامتحان في الظرف المعطى لك، لاتغلق الظرف.
- يجب عليك **التوقف** عند سماعك إشارة (**STOP**).
- لا تترك مقعدك حتى يسمح لك من قبل المشرفين.
- النسخة الأنجليزية الرسمية متوفرة عند الطلب فقط للتوضيح.

الثوابت الفيزيائية والقوانين والمعادلات

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

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

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

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

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

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

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

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

Zero of the Celsius scale, 273.15 K تدريجة الصفر المئوي

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

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

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

Area of a circle, πr^2 مساحة الدائرة

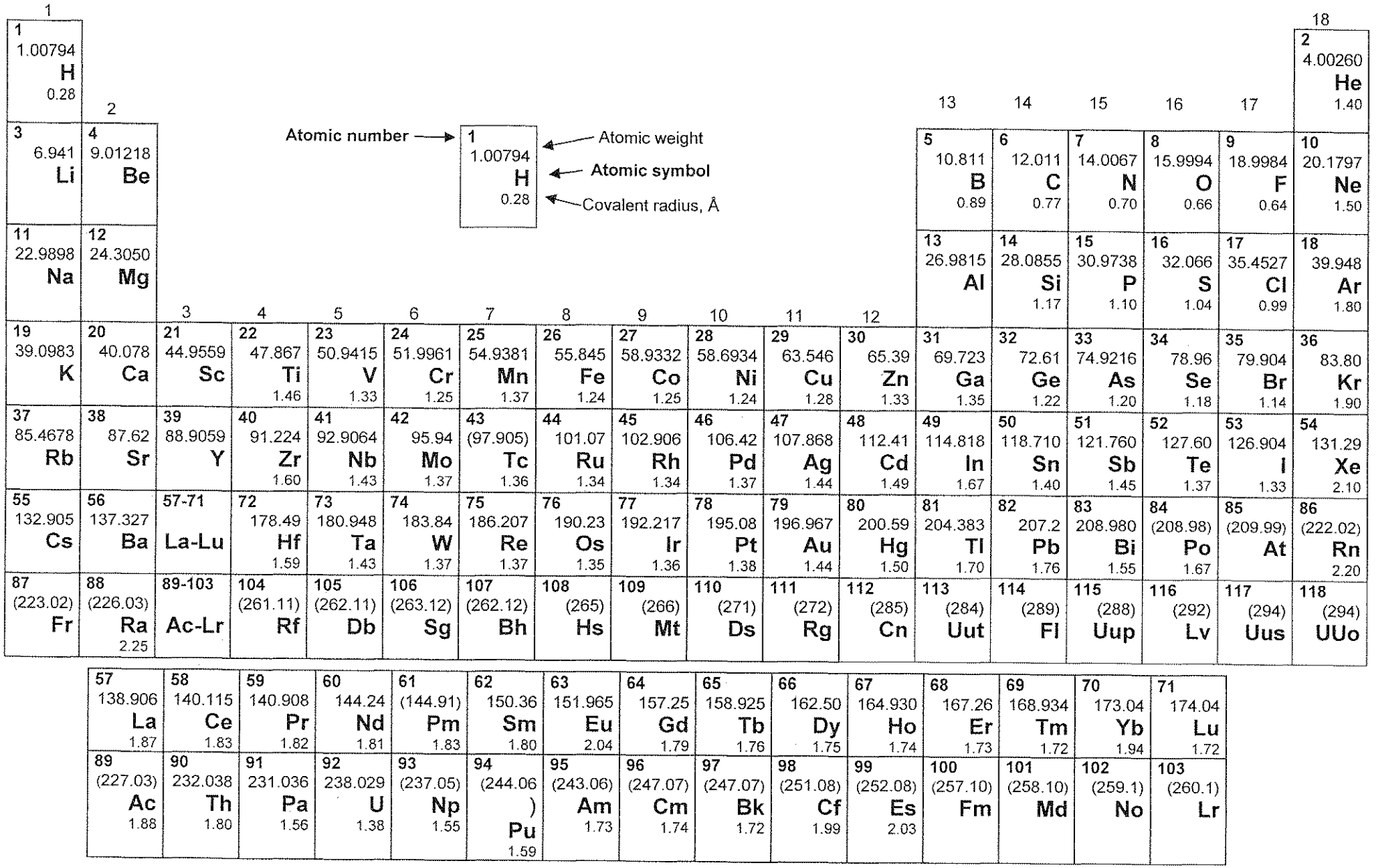
Perimeter of a circle, $2\pi r$ محيط الدائرة

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

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

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

Name: Code: SYR



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.00794 H 0.28																	2 4.00260 He 1.40
2	3 6.941 Li	4 9.01218 Be											5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50
3	11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg											13 26.9815 Al	14 28.0855 Si 1.17	15 30.9738 P 1.10	16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80
4	19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V 1.33	24 51.9961 Cr 1.25	25 54.9381 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.9332 Co 1.25	28 58.6934 Ni 1.24	29 63.546 Cu 1.28	30 65.39 Zn 1.33	31 69.723 Ga 1.35	32 72.61 Ge 1.22	33 74.9216 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90
5	37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.9064 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 (97.905) Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.906 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.868 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.818 In 1.67	50 118.710 Sn 1.40	51 121.760 Sb 1.45	52 127.60 Te 1.37	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10
6	55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf 1.59	73 180.948 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.207 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.217 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.967 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.383 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.980 Bi 1.55	84 (208.98) Po 1.67	85 (209.99) At	86 (222.02) Rn 2.20
7	87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) UUo

57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244.06) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

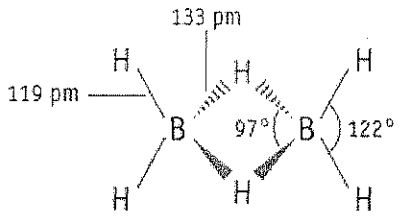
Name: Code: SYR

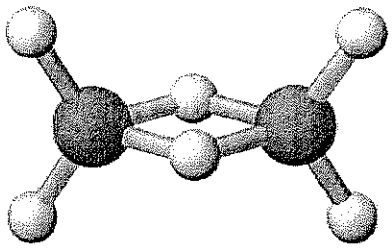
PROBLEM 1 **7.5% of the total**

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

a. **هيدريدات البورون و مركبات البورون الأخرى**

قام بتطوير كيمياء هيدريدات البورون العالم ألفريد ستوك (1876-1946).وقد جرى توصيف أكثر من 20 مركب معتدل من هيدريدات البورون الجزيئية والبورانات ذات الصيغة العامة B_XH_Y.وأبسط مركب لهيدريدات البورون هو B_2H_6 هيدريد البورون الثنائي (diborane).





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

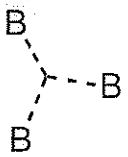
المادة	القياسية الحالة في الظروف **(25 °C, 1 bar)**	النسبة الكتلية للبورون	الكتلة المولارية **(g/mol)**
A	سائل	83.1	65.1
B	صلب	88.5	122.2

A = _____ **B** = _____

ii. حصل العالم وليم ليبسكومب على جائزة نوبل في الكيمياء في العام 1976 وذلك على دراساته لبنى هيدريدات البورون التي وضحت مشاكل الروابط الكيميائية. وقد وضح العالم ليبسكومب انه في جميع مركبات هيدريدات البورون يكون لكل ذرة بورون B رابطة عادية بإلكترونين مرتبطة بذرة هيدروجين على الأقل. لكن يمكن حدوث روابط إضافية بأنواع متعددة، وقد طور مصطلحاً لوصف بنية هيدريدات البورون بوضع عدد رمزي *styx* حيث تشير:

s = عدد روابط B-H-B في الجزيء.

t= عدد روابط BBB ثلاثية المركز في الجزيء



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

x= عدد مجموعات BH_2 في الجزيء.

فمثلاً العدد *styx* للمركب B_2H_6 هو 2002. اقترح بنية لمركب رباعي البوران B_4H_{10} الذي يتمتع *styx* يساوي 4012.

iii. لنعتبر المركب (B_4CCl_6O) من مركبات البورون الأساسية والذي يتكون من البورون والكربون والكلور والاكسجين .اثبتت الدراسات الطيفية ان للجزيء نوعان من ذرات البورون في بنيتين هندسيتين مختلفتين إحداهما على شكل الهرم الرباعي والثانية على شكل مثلث مستوي بنسبة واحد إلى ثلاثة على الترتيب. وهذه الطيوف متوافقة أيضاً مع وجود CO برابطة ثلاثية. فإذا كانت الصيغة الجزيئية للمركب هي B_4CCl_6O، اقترح بنية هذا للجزيء.

Structure: البنية

b. **الكيمياء الحرارية لمركبات البورون:**
عين حرارة التفكك للرابطة الأحادية B-B في المركب $B_2Cl_4(g)$ باستخدام المعلومات الآتية:

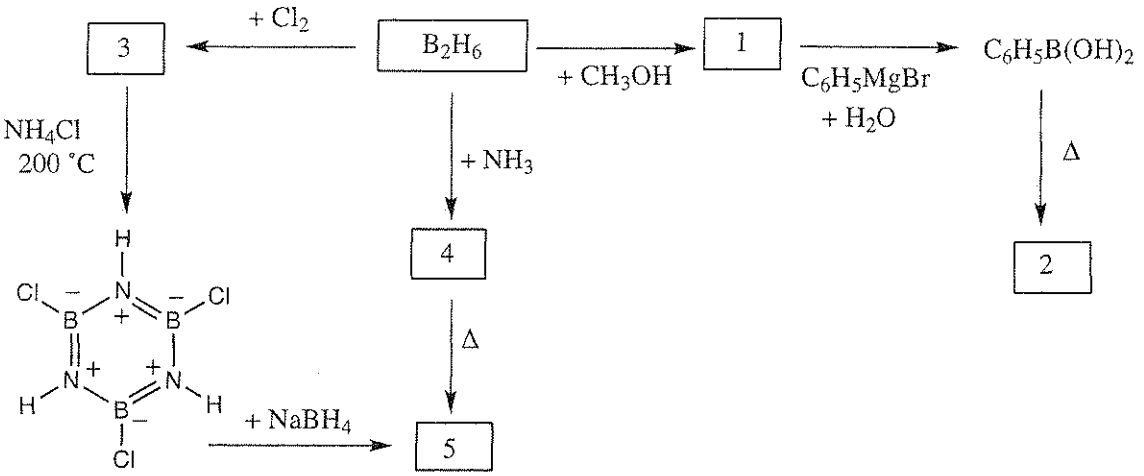
الرابطة	حرارة التفكك للرابطة **(kJ/mol)**
B–Cl	443
Cl–Cl	242

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

c. كيمياء ثنائي البوران:

اكتب بنية كل مركب مرقم في المخطط المرافق. كل مركب مرقم يحتوي على البورون .

ضع التركيب الجزيئ لكل مركب في الجدول التابع.



ملاحظات:

a. نقطة الغليان للمركب 5 هي 55 °C.

b. فائض من المواد المتفاعلة موجود في كل التفاعلات.

c. الانخفاض في نقطة تجمد 0.312 g من المركب 2 ضمن 25.0 g من البنزن هو 0.205 °C. كما أنّ ثابت انخفاض درجة التجمد هو 5.12 °C/molal.

Number	البنى الجزيئية للمركب
1	
2	
3	
4	
5	

Name: Code: SYR

PROBLEM 2 **7.8% of the total**

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

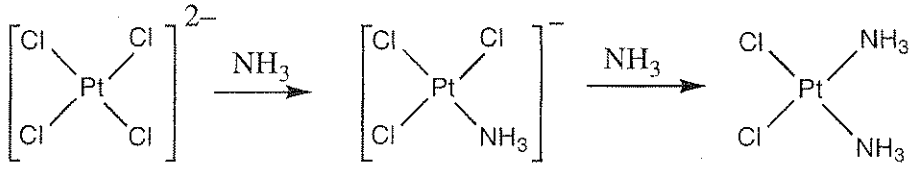
مركبات البلاتين(II) والمتماكبات (isomers) ومفعول الترانس(trans effect):

يكوّن البلاتين ومعادن المجموعة 10 معقدات مستوية مربعة (square planar complexes) ، وقد تمت دراسة آلية تفاعلاتها على نطاق واسع. فمثلاً من المعروف أن تفاعلات الاستبدال لهذه المعقدات تسير مع المحافظة على الكيمياء الفراغية (retention).

ومن المعروف كذلك أن معدل تفاعلات الاستبدال للربيطة X بالربيطة Y يعتمد على طبيعة الربيطة في الموقع ترانس(trans) بالنسبة إلى X ، أي طبيعة الربيطة T في الشكل السابق . وهذا يعرف بمفعول الترانس(trans effect). عندما يكون T هو احد الجزيئات أو الايونات في السلسلة التالية، فإن معدل الاستبدال يقل من اليسار إلي اليمين، كما هو موضح:

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

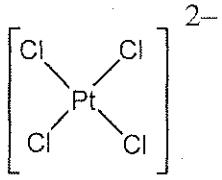
يعتمد تحضير كل من المتماكبين cis و trans لمركب $Pt(NH_3)_2Cl_2$ على المفعول ترانس (trans effect). يدخل في تحضير المتماكب cis ، وهو مركب معروف في العلاج الكيميائي للسرطان ويسمى (cisplatin) ، تفاعل كل من K_2PtCl_4 مع الامونيا.



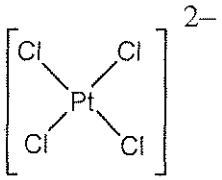
i. ارسم جميع المتماكبات الفراغية المحتملة لمركبات البلاتين(II) ذات الشكل الهندسي المربع المستوي والتي لها الصيغة $Pt(py)(NH_3)BrCl$ ، (حيث C_5H_5N ، py = pyridine)

ii. اكتب مخططات التفاعل (reaction schemes) والمشتملة على المركبات الوسطية إن وجدت، والتي توضح تحضير كل من المتماكبين الفراغيين cis وtrans للمركب $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ في وسط مائي باستخدام المواد المتفاعلة $PtCl_4^{2-}$, NH_3 وNO_2^- . علما بأن هذه التفاعلات يحكمها حركياً مفعول الترانس.

cis-isomer:



trans-isomer:



b. دراسة حركية تفاعلات الاستبدال في المعقدات المستوية المربعة.

فيما يلي تفاعلات استبدال الربيطة X (ligand X) بالربيطة Y (ligand Y) للمعقدات المستوية المربعة:

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

إنّ آلية هذه التفاعلات يمكن أن تحدث وفق إحدى الطريقتين التاليتين أو كليهما:

- **الاستبدال المباشر:** الربيطة Y تتصل بالمعدن المركزي مكونة معقداً خماسي التساند الذي يُحذف منه بسرعة الربيطة X لتعطي المركب(ML_3Y)

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

**=الخطوة المحددة للتفاعل وثابت التفاعل=k_Y

- **الاستبدال بمساعدة المذيب:** يرتبط جزيء المذيب S بالمعدن المركزي ليعطي(ML_3XS) الذي يطرد X ليعطي (ML_3S) . يزيحY بسرعة S ليعطي(ML_3Y)

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

**=الخطوة المحددة للتفاعل وثابت التفاعل = k_S

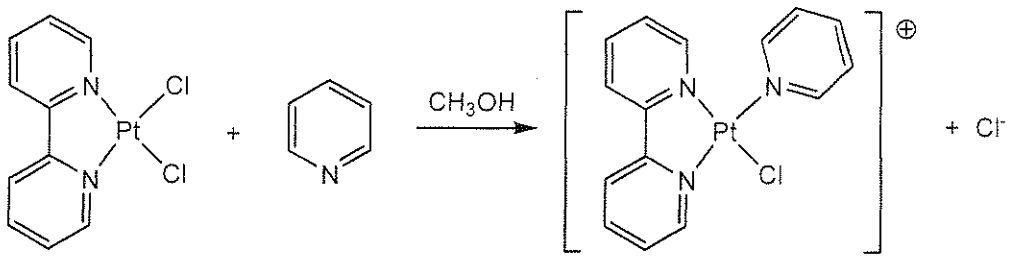
إنّ معدل التفاعل الإجمالي لهذا الاستبدال

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

عندما يكون $[Y] >> [ML_3X]$ فإنّ المعدل يصبح $\text{Rate} = k_{obs}[ML_3X]$.

تعتمد قيمة كل من ks وk_Y على المتفاعلات والمذيب المستخدم. كمثال على ذلك إزاحة ربيطة Cl^- في معقد البلاتين (II) (ML_2X_2) المستوي المربع بواسطة البيريدين(pyridine (C_5H_5N)).

(إنّ المخطط أعلاه الخاص باستبدال ML_3X ينطبق أيضاً على ML_2X)



يظهر الجدول التالي معطيات هذا لتفاعل في الميثانول عند 25 °C حيث يكون تركيز البيريدين أعلى بكثير من تركيز معقد البلاتين.

تركيز البيريدين (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. احسب قيمة كل من k_S و k_Y . أعطِ الواحدة المناسبة لكل ثابت.
بإمكانك استعمال الشبكة التي أمامك إذا أردت.

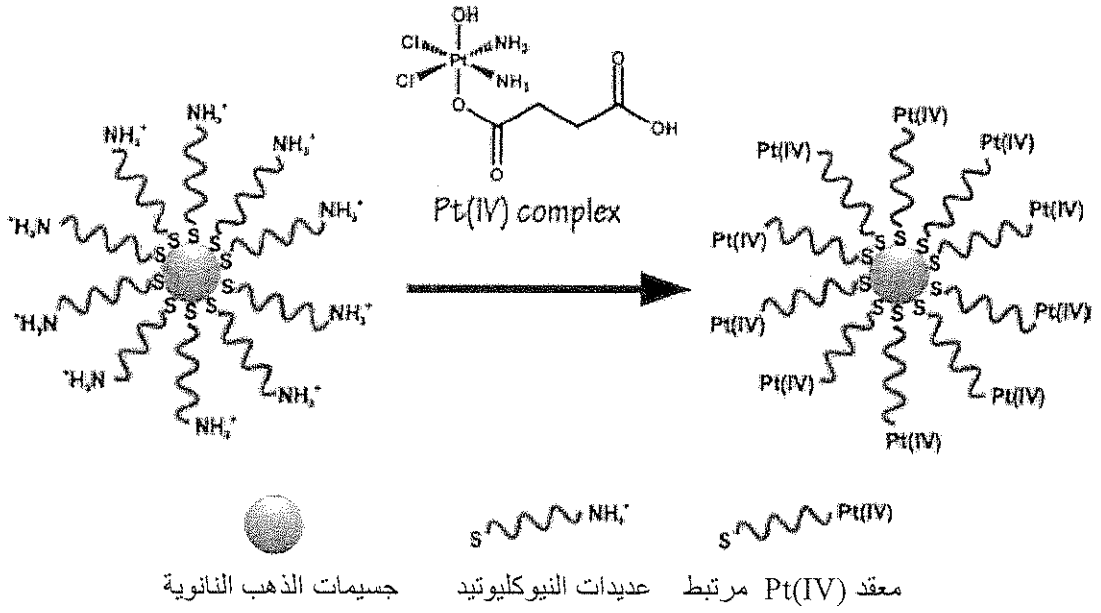
ii. إذا كان [pyridine] = 0.10 mol/L، أي من العبارات التالية صحيحة؟ (ضع إشارة صح بجوار الإجابة الصحيحة)

	يجري تكوين معظم ناتج البيريدين عن طريق مسار الاستبدال المساعد بالمذيب (k_S)
	يجري تكوين معظم البيريدين عن طريق مسار الاستبدال المباشر (k_Y)
	يجري تكوين كميات قابلة للمقارنة من الناتج عن طريق كلا المسارين

	لا يمكن القيام بأي استنتاج فيما يخصّ الكميات النسبية للناتج المتكونة عبر كلا المسارين.

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

في جهود تهدف لتحسين مركب(**cisplatin**) تجاه الخلايا السرطانية، قامت مجموعة العالم ليبيارد (**Lippard's group ,MIT**) بربط معقد البلاتين(**IV**) بعديدات النيوكليتدات المرتبطة بجسيمات الذهب النانونية(**gold nanoparticles**) .



استخدمت التجربة جسيمات الذهب النانونية قطرها (13nm). كل جزيء من الجزيئات النانوية يرتبط بـ 90 مجموعة من عديدات النيوكليوتيد (oligonucleotide groups) مع إرتباط 98% منها بمعقد البلاتين الرباعي Pt (IV). بافتراض أن وعاء التفاعل المستخدم في معالجة الخلايا بجزيئات النانوية حجمه 1.0mL وان تركيز البلاتين فيه يساوي 1.0×10^{-6}M . **أحسب كتلة كل من الذهب والبلاتين المستخدم في هذة التجربة.**

(كثافة الذهب$19.3g/cm^3$).

Mass of platinum كتلة البلاتين

Mass of gold كتلة الذهب

PROBLEM 3 **7.5 % of the Total**

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

يجري اشتقاق أيونات الثيوموليبيدات Thiomolybdate من أيونات الموليبيدات MoO_4^{2-} باستبدال ذرات الأكسجين بذرات الكبريت . في الطبيعة توجد أيونات الثيوموليبيدات في اماكن مثل أعماق البحار كالبحر الأسود ، حيث يولد إرجاع الكبريتات الحيوي غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S. إن تحول الموليبيدات إلى ثيوموليبيدات يؤدي إلى سرعة خسارة الموليبيديوم Mo المذاب من مياه البحر حيث ينضب من مياه المحيطات الموليبدن Mo ، الذي هو عنصر أثري (trace element) ضروري للحياة .

تتحكم التوازنات التالية بالتراكيز النسبية لكل من أيونات والموليبيدات molybdate والثيوموليبيدات thiomolybdate في المحاليل المائية الممددة.

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

a. إذا احتوى محلول في وضع التوازن على 1×10^{-7} M من MoO_4^{2-} و 1×10^{-6} M من $H_2S(aq)$ ، ما هو تركيز MoS_4^{2-} ؟

تظهر المحاليل التي تحتوي على $MoO_2S_2^{2-}$ ، $MoOS_3^{2-}$ ، MoS_4^{2-} قمم الامتصاص في مجال الضوء المرئي الذي يقع بين 395 nm و 468 .أما امتصاص الأيونات الأخرى وكذلك H_2S فيمكن إهماله في هذا المجال من الضوء المرئي. يظهر الجدول التالي قيمة معامل الامتصاص المولي (ε) عند هاتين القيمتين من الطول الموجي.

	ε at 468 nm $L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$	ε at 395 nm $L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
$MoOS_3^{2-}$	0	9030
$MoO_2S_2^{2-}$	0	3230

b. يحتوي محلول ليس في وضع التوازن على مزيج من MoS_4^{2-} و $MoOS_3^{2-}$ و $MoO_2S_2^{2-}$ ولا يوجد فيه مركبات أخرى تحتوي على Mo . إنّ التركيز الكلي لكل المكوّنات الحاوية على الموليبيديوم Mo يساوي 6.0×10^{-6} M. في خلية امتصاص سماكتها 10.0 cm، تكون قيمة امتصاص المحلول عند طول موجي 468 nm هو 0.365 وعند الطول الموجي 395 nm هي 0.213 . احسب تراكيز كل من الانيونات الثلاث المحتوية على الموليبيدينوم.

$MoO_2S_2^{2-}$: _____

$MoOS_3^{2-}$: _____

MoS_4^{2-}: _____

c. يتحلمه محلول يحتوي عند البداية على 2.0×10^{-7} M من MoS_4^{2-} في جملة مغلقة. ويتراكم ناتج H_2S حتى الوصول إلى حالة التوازن.احسب التراكيز النهائية عند التوازن لكل من $H_2S(aq)$ وكذلك الانيونات الخمس الأخرى المحتوية على Mo أي (MoO_4^{2-}, MoO_3S^{2-}, $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$, MoS_4^{2-}).
أهمل إمكانية تأين H_2S إلى HS^- تحت ظروف معينة من الـ pH .(سيتم *إعطاء ثلث الدرجة عند كتابة المعادلات الستة المستقلة المتعلقة بالمسأله،وثلثي الدرجة يعطى عند حساب التراكيز الصحيحة*).

i. اكتب المعادلات الستة المستقلة التي تسمح بتحديد تركيب الجملة المدروسة

ii. احسب التراكيز الستة مع قيامك بالتقريبات المناسبة، أعط إجابتك برقمين معنويين.

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

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

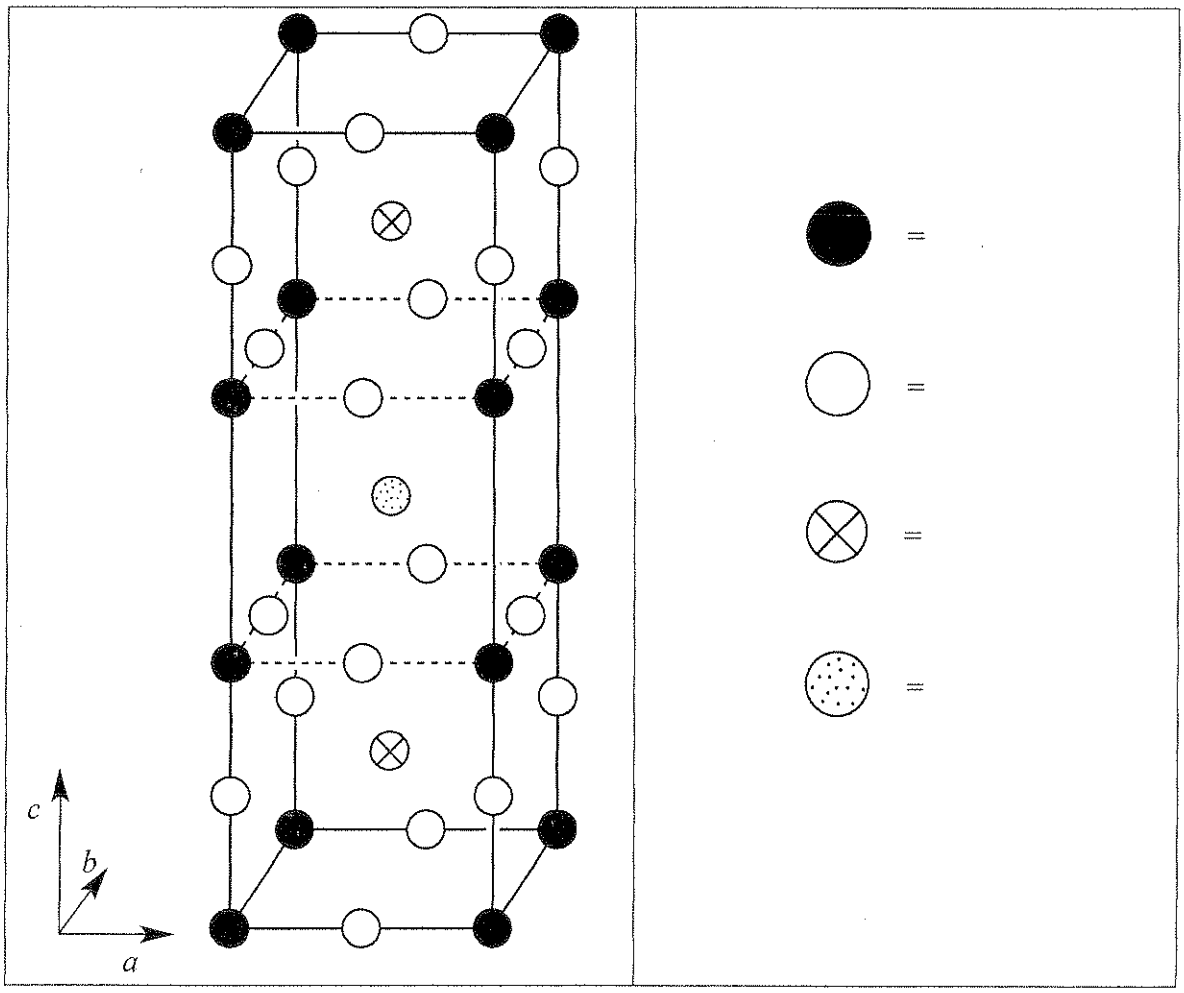
Name: Code: SYR

PROBLEM 4 **7.8% of the Total**

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

اكتشفت في الثمانينات مواد سيراميكية لها خواص فائقة الناقلية superconductivity عند درجات حرارة عالية على نحو غير معهود حوالي 90 كلفن . تحتوي هذه المواد على الإيتريوم والباريوم والنحاس والأوكسجين وتسمى "YBCO" . ولها التركيب الاسمي $YBa_2Cu_3O_7$ ولكن تركيبها الفعلي متغير بحسب الصيغة $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ حيث $(0 < \delta < 0.5)$.

a. يمثل الشكل التالي خلية واحدية لبلورة مثالية لها بنية YBCO الموضحة أدناه. حدّد لأي عنصر تعود كل من الدوائر الموجودة في البنية.



في الواقع، تكون البنية الحقيقية متوازية المستطيلات (orthorhombic ($a \neq b \neq c$) ولكن يمكن تقريبها إلى بنية رباعية tetragonal مع $a \approx b \approx (c/3)$.

b. جرى تعريض عينة من YBCO ذات القيمة $\delta = 0.25$ إلى انعراج الأشعة السينية باستعمال الإشعاع Cu Kα ذي طول الموجة ($\lambda = 154.2$ pm) . وقد كانت قمة الأنعراج ذات الزاوية الأخفض عند $2\theta = 7.450^{\circ}$. بافتراض أنّ $a = b = (c/3)$، احسب قيمتي c وa؟

$a =$

$c =$

c. قدّر كثافة هذه العينة من YBCO حيث $\delta = 0.25$ وذلك بواحدة $g\ cm^{-3}$. إذا لم يكن لديك قيم a وc من الجزء (b) يمكنك عندها استعمال $a = 500.$ pm و $c = 1500.$ pm.

الكثافة Density =

d. جرى إذابة **YBCO** في محلول مائي من حمض كلور الماء بتركيز **1.0 M**، وقد جرت ملاحظة ظهور فقاعات غازية (جرى التعرف عليها بالكروماتوغرافيا الغازية على أنها الأوكسجين **O_2**). وبعد الغليان لمدة عشر دقائق وذلك لطرد الغازات المنحلة، جرت مفاعلة المحلول مع فائض من محلول **KI**، فتعكّر المحلول وأصبح لونه أصفر-بني. يمكن معايرة هذا المحلول بمحلول الثيوكبريتات حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة بالاستعانة بالنشاء. إذا أضيف **YBCO** مباشرة إلى محلول تركيزه **1.0 M** من كل من **KI** و **HCl** تحت الأرغون ، يتحول لون المحلول إلى أصفر-بني ولكن من دون ملاحظة انطلاق غاز.

i. اكتب معادلة كيميائية صرفة وموزونة للتفاعل الحاصل عندما ينحل $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ في المحلول المائي من HCl مع انطلاق O_2.

ii. اكتب معادلة أيونية صرفة وموزونة للتفاعل الحاصل عند يتفاعل المحلول الناتج من **(i)** مع فائض من يوديد البوتاسيوم بعد طرد الأوكسجين المنحل.

iii. اكتب معادلة أيونية صرفة وموزونة للتفاعل الحاصل عند يتفاعل المحلول الناتج من **(ii)** مع الثيوكبريتات ($S_2O_3^{2-}$).

iv. اكتب معادلة أيونية صرفة وموزونة للتفاعل الحاصل عندما ينحل الصلب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ في المحلول المائي لـ HCl والحاوي فائضاً من KI في جو من الأرغون.

e. جرى تحضير عينتين متماثلتين من **YBCO** بقيمة δ غير معروفة. جرى إذابة العينة الأولى في 5 mL من محلول حمض كلور الماء 1.0 M، محرراً الأوكسجين. وبعد طرد الأوكسجين نتيجة الغليان والتبريد وإضافة 10 mL من محلول يوديد البوتاسيوم 0.7 M تحت الأرغون، تطلبت المعايرة بالثيوكبريتات للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة بالنشاء 1.542×10^{-4} mol من الثيوكبريتات. أما العينة الثانية من YBCO فقد أضيفت مباشرة إلى 7 mL من محلول KI بتركيز 1.0 M و HCl بتركيز 0.7 M في جو من الأرغون. تطلبت معايرة هذا المحلول بالثيوكبريتات للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة بالنشاء 1.696×10^{-4} mol من الثيوكبريتات.

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

ii. احسب قيمة δ لهاتين العينتين من YBCO.

$\delta =$

Name: Code: SYR

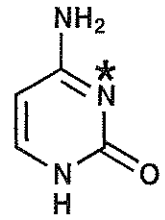
PROBLEM 5 **7.0 % of the Total**

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

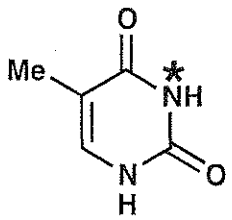
إن الحمض النووي الريبي المنقوص الأوكسجين Deoxyribonucleic Acid (DNA) هو أحد الجزيئات الأساسية للحياة. هذا السؤال سيأخذ بالاعتبار الطرق التي من الممكن من خلالها تعديل التركيب الجزيئي لـ (DNA)، سواء أكانت طبيعية أم ناتجة عن تدخل البشر.

a. اعتبر أسس البيريميدين pyrimidine ، والسيتوزين cytosine (**C**) والثايمين (**T**) thymine. الذرة N-3 (المشار اليها بالعلامة *) لإحدى هذه الأسس هي موقع نيوكليوفيلي معروف عند ألكلة شريط مفرد من DNA ، في حين أنّ الأسس الأخرى ليست كذلك.

i. **اختر** (ضع دائرة) أيّ أساس، **C** أم **T** يحوي الذرة الأعلى نيوكليوفيلية N-3؟



C



T

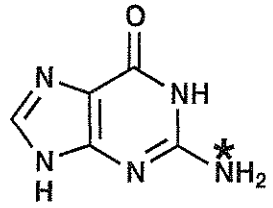
(i)

C **T**

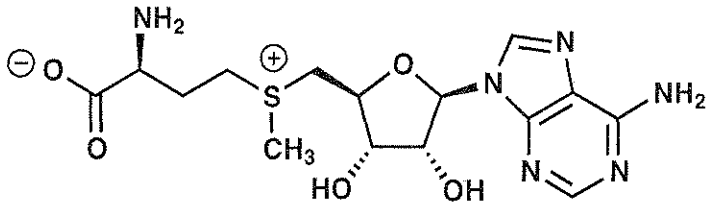
ii. **ارسم** صيغتين طنينيتين resonance structures للجزيء الذي اخترته لتأكيد إجابتك. حدد جميع الشحنات الموضعية formal charges غير الصفرية على الذرات في الصيغ الطنينية التي رسمتها.

(ii)

b . إحدى التعديلات الشائعة لـ DNA في الطبيعة هي تفاعل المتيلة (أي إضافة الميتيل) methylation للموقع المشار إليه (*) للغوانيين guanine (**G**) عن طريق مفاعلته مع ميثيونين S-أدينوسيل S-adenosyl methionine (SAM). ارسم بنية كلا الناتجين من تفاعل الغوانين مع SAM .

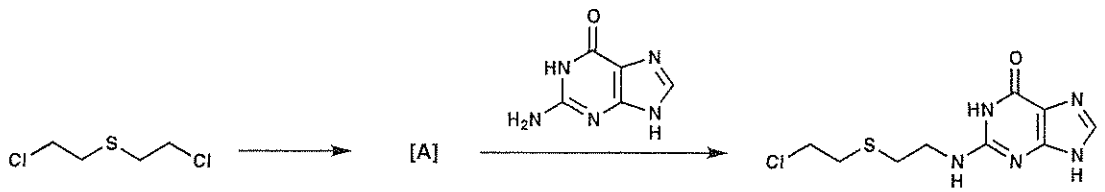


G



SAM

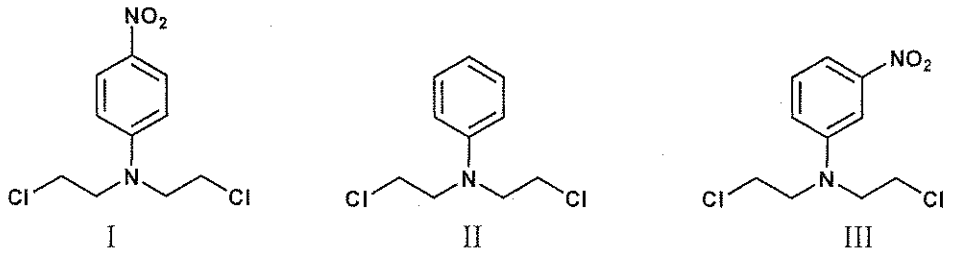
c. أحد المواد المستخدمة سابقاً في الألكلة alkylating agents المصنّعة من قبل الانسان كان غاز الخردل mustard gas.



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

d. تتفاعل مركبات نتروجين الخردل nitrogen mustards بطريقة مشابهة لكبريت الخردل كما هوموضح في الجزء c. من الممكن تعديل فعالية المركب اعتماداً على المستبدل الثالث على ذرة النتروجين. تزداد فعالية مركبات نتروجين الخردل بازدياد نيوكليوفيلية ذرة النتروجين المركزية. <u>اختر</u> المركب الأكثر والأقل فعالية في كل من المجموعات التالية من مركبات نتروجين الخردل.

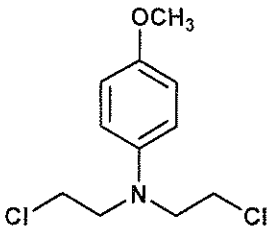
i.



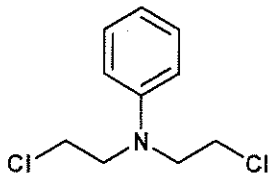
MOST REACTIVE: **الأكثر فعالية**

LEAST REACTIVE: **الأقل فعالية**

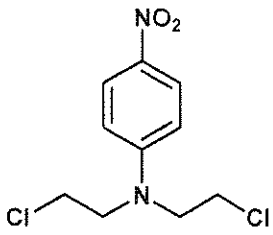
ii.



I



II

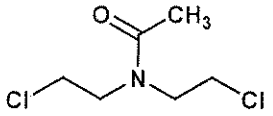


III

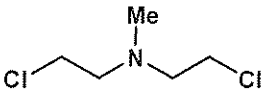
MOST REACTIVE: الأكثر فعالية

LEAST REACTIVE: الأقل فعالية

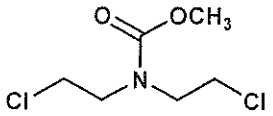
iii.



I



II

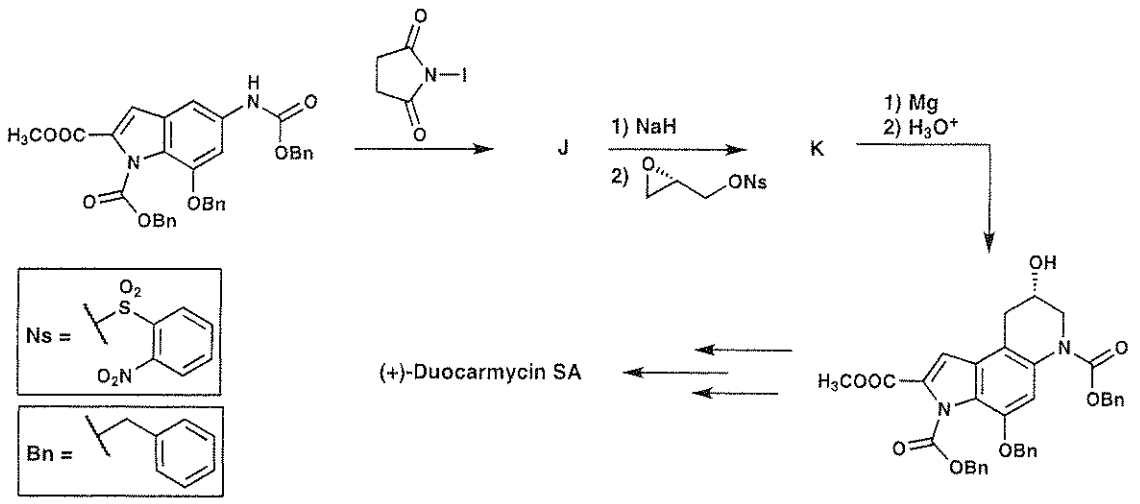


III

MOST REACTIVE: الأكثر فعالية

LEAST REACTIVE: الأقل فعالية

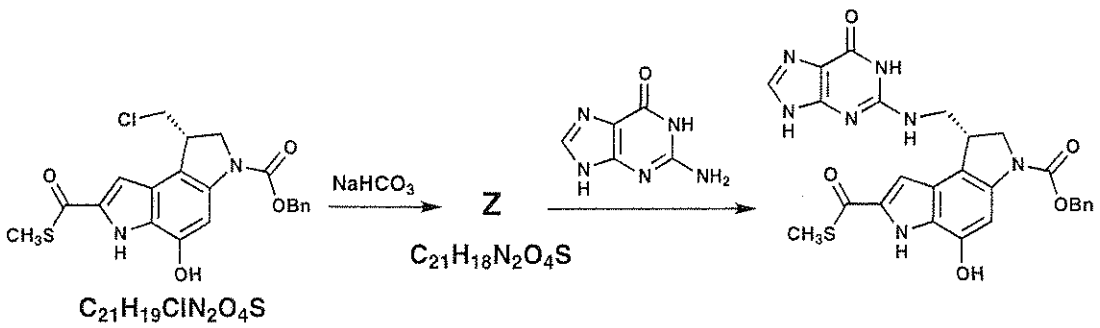
e. تعمل بعض أصناف المنتجات الطبيعية كمؤلكلات للـ DNA، وبهذه الطريقة، تكون لديها القدرة على القيام بدور كمعالج سرطاني وهذا يعود لفعاليتها كمضاد للورم. إحدى هذه الأصناف الدوكارميسينات duocarmysins. يوضح الشكل أدناه خطوات اصطناع كامل غير متناظر للمنتج الطبيعي. ارسم بنى المركبات القابلة للفصل **J** و **K**.



H3COOC
N
OBn
H
N
O
OBn
O
OBn
O
N—I
O
J
1) NaH
2)
O
ONs
K
1) Mg
2) H3O+
OH
N
O
OBn
H3COOC
N
O
OBn
OBn
(+)-Duocarmycin SA
Ns =
O2
S
O2N
Bn =

J	K

f. تم تحضير جزيئات صغيرة مشابهة من أجل دراسة الطريقة التي يعمل بها الدوكارميسين. أحد هذه الأمثلة هو الثيوإستر thioester الموضح أدناه. ارسم بنية المركب الوسطي الفعال (المرحلي) **Z**.

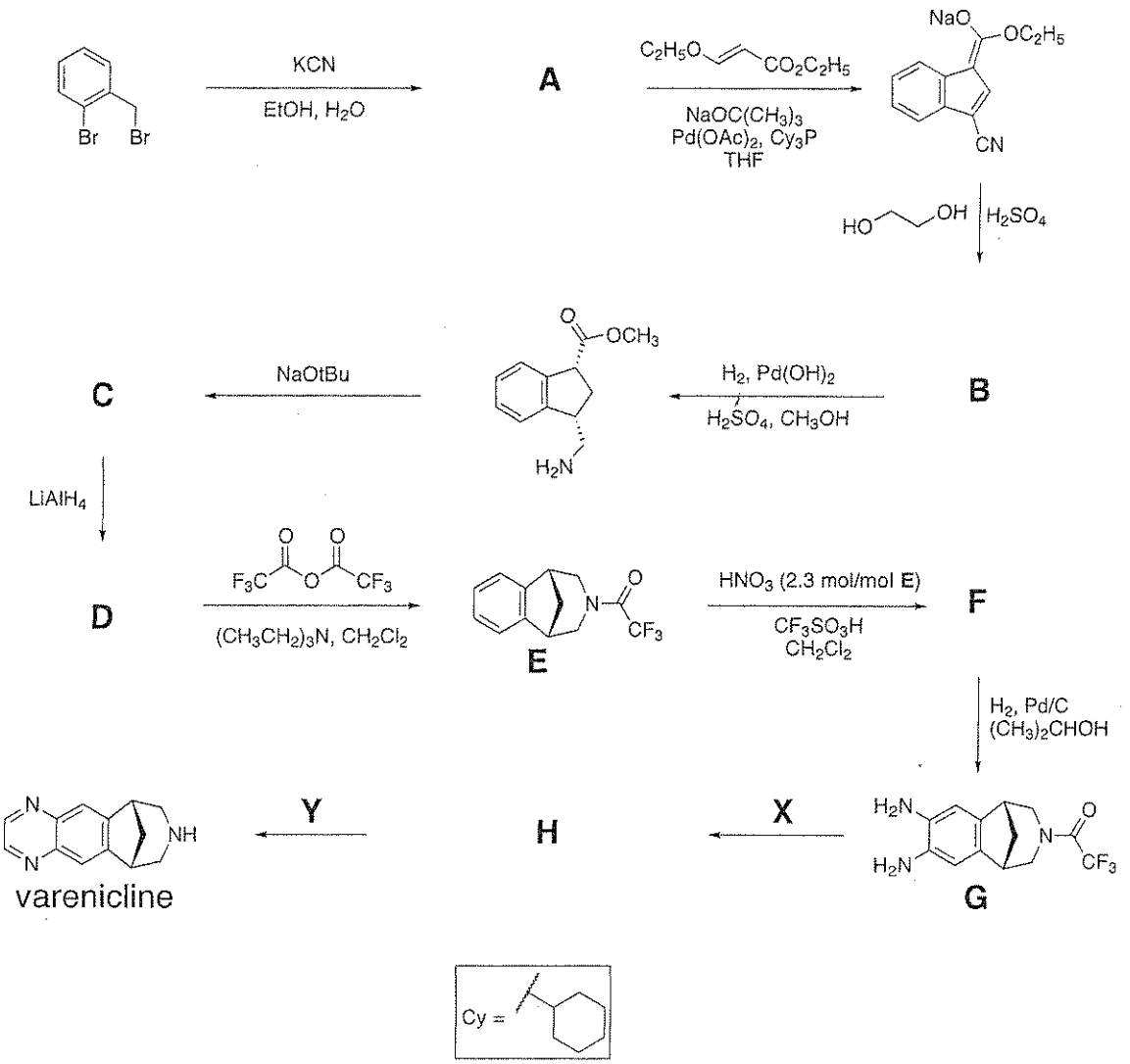


Name: Code: SYR

المسألة 6 6.6% من المجموع الكلي

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

جرى تطوير الفارينيكلين Varenicline على أنه علاج فموي للتغلب على الإدمان على التدخين، ويمكن أن يُصطنع بالطريقة الموضحة أدناه. جميع المركّبات المشار إليها بالحروف (A-H) هي أنواع غير مشحونة وقابلة للعزل.

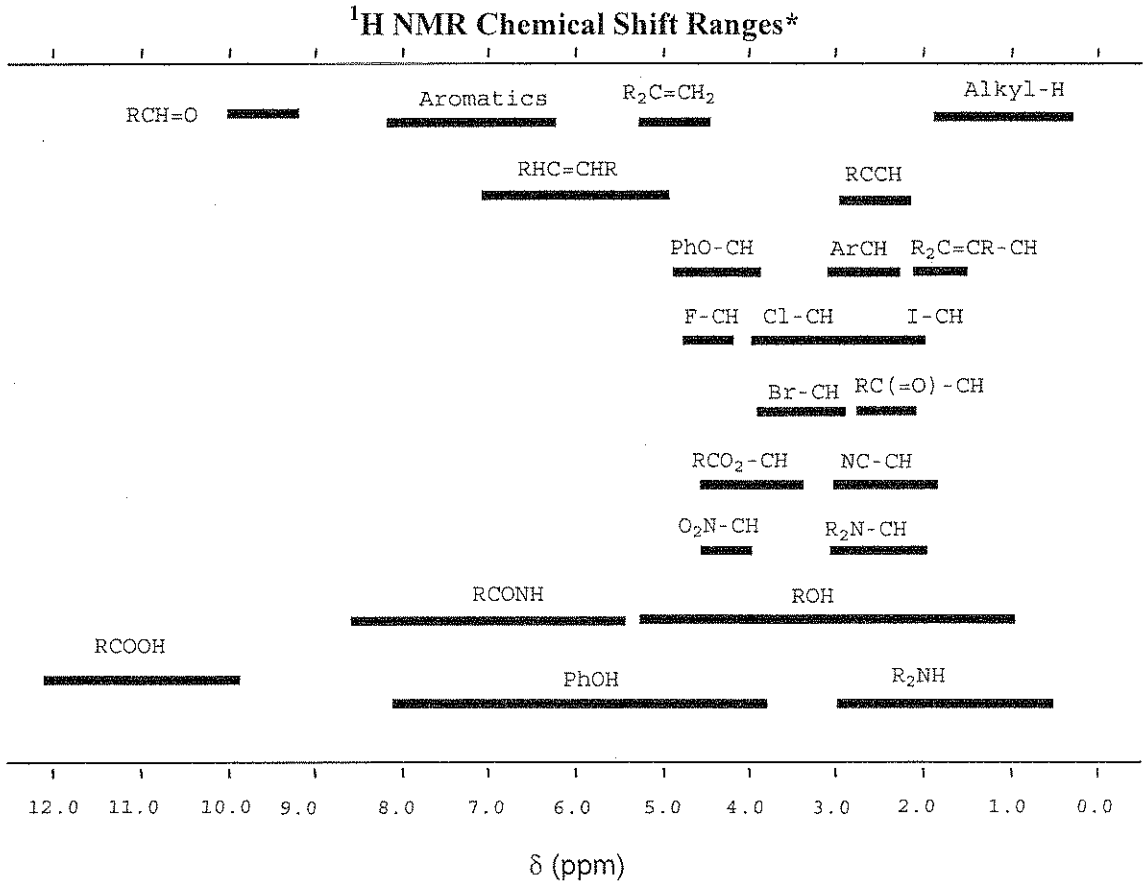


a. اقترح بنية للمركب **A**

A

b. اقترح بنية للمركب **B** متوافقة مع معطيات الـ ^{1}H-NMR التالية : انزياح كيميائي δ 7.75 (أحادية، 1H)، 7.74 (ثنائية، 1H ، J = 7.9 Hz) ، 7.5 (ثنائية، 1H ، J = 7.1 Hz) ، 7.22 (متعددة، ذرتا هيدروجين غير متكافئتين) ، 4.97 (ثلاثية، 2H ، J = 7.8 Hz) ، 4.85 (ثلاثية، 2H ، J = 7.8 Hz) .

B



c. اقترح بنية للمركبات **C**، **D**، **F**

C	**D**
F	

d. اقترح مادتين متفاعلتين **X** و **Y** لتحويل المركب **G** إلى الفارينيكلين، واذكر وسيطاً قابلاً للعزل **H** أثناء هذا التحويل.

X	**Y**
H	

Name: Code: SYR

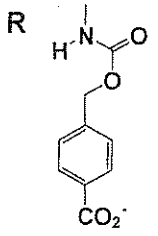
المسألة 7 7.5% من المجموع الكلي

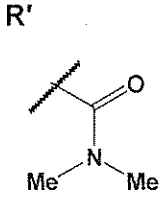
a	b	c	d	e	f	Problem 7	7.5%
9	15	8	6	8	6	52	

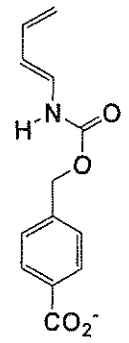
لقد جرى تصميم أنزيم صُنعي لربط الجزيئتين الركيزتين الموضحتين أدناه (ديئين Diene وديئينوفيل Dienophile) وتحفيز تفاعل ديلز-ألدر Diels-Alder بينهما.

a. يوجد ثمانية نواتج ممكنة من تفاعل ديلز-ألدر ابتداء من هاتين الجزيئتين عند غياب الأنزيم.

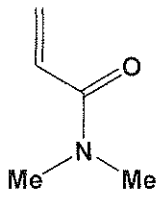
i. ارسم بنية أي ناتجين محتملين يشكلان متماكبين موضعيين فيما بينهما **regioisomers** في الصندوقين المعطيين أدناه. استعمل الإسفينات (—) والمنقطات (.....) لتحديد الكيمياء الفراغية لكل ناتج في رسومك. استعمل **R** و **R'** الموضحين أدناه لتمثيل المستبدلات في الجزيئتين والتي لا تدخل بصورة مباشرة في التفاعل.







diene



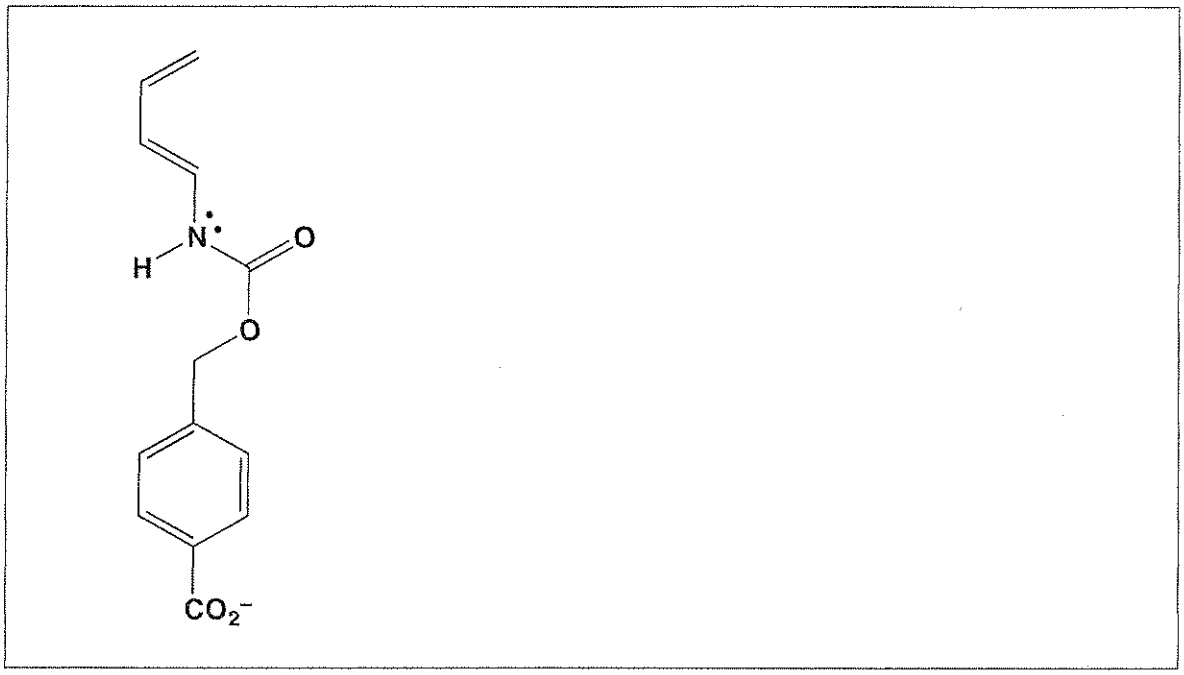
dienophile

ii . ارسم بنية أي ناتجين محتملين يشكلان إيناتيوميرين **enantiomers** لكل منهما في الصندوقين المعطيين أدناه. استعمل الإسفينات (—) والمنقطات (.....) لتحديد الكيمياء الفراغية لكل ناتج في رسومك. استعمل **R** و**R'** الموضحين حدّد الكيمياء الفراغية لكل مركب من رسومك. استعمل **R** و **R'** كما في الجزء (i).

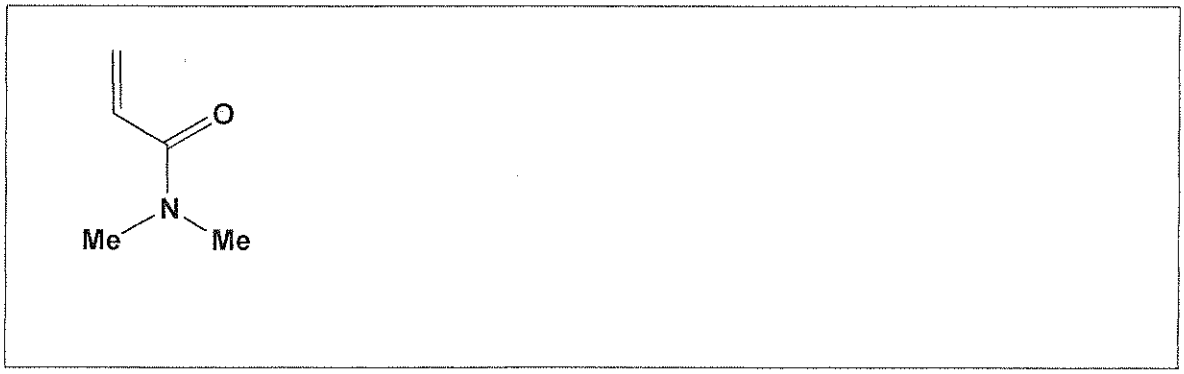
iii . ارسم بنية أي ناتجين محتملين يشكلان متماكبين دياستيري **diastereomers** لكل منهما في الصندوقين المعطيين أدناه. استعمل الإسفينات (—) والمنقطات (.....) لتحديد الكيمياء الفراغية لكل ناتج في رسومك. استعمل **R** و**R'** الموضحين حدّد الكيمياء الفراغية لكل مركب من رسومك. استعمل **R** و **R'** كما في الجزء (i).

b. يعتمد معدل تفاعل ديلز –ألدر وانتقائيته للموقع regioselectivity على درجة التكاملية الإلكترونية بين المادتين المتفاعلتين. إنّ بنيتي الديئين والديئينوفيل من الجزء **a** معطاتان أدناه.

i. ارسم دائرة حول ذرة الكربون من الديئين التي لها كثافة إلكترونية متزايدة ومن ثمّ يمكنها أن تؤدي دور مانح للإلكترونات أثناء التفاعل. ارسم بنية طنينية واحدة للديئين تدعم إجابتك في صندوق الإجابة أدناه. حدّد كل الشحنات الموضعية formal charges غير الصفرية على الذرات في البنية الطنينية التي رسمتها.



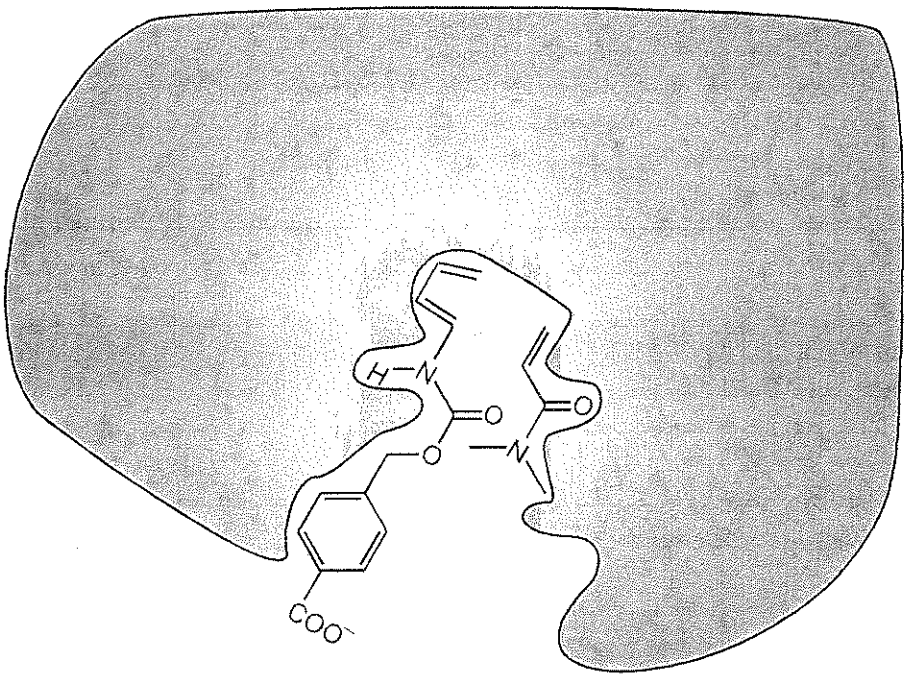
ii. ارسم دائرة حول ذرة الكربون من الديئينوفيل التي لها كثافة إلكترونية متناقصة ومن ثمّ يمكنها أن تؤدي دور آخذ للإلكترونات أثناء التفاعل. ارسم بنية طنينية واحدة للديئينوفيل تدعم إجابتك في صندوق الإجابة. حدّد كل الشحنات الموضعية formal charges غير الصفرية على الذرات في البنية الطنينية التي رسمتها.



iii. اعتماداً على تفسيراتك في الجزأين (i) و(ii) ، تنبّأ بالانتقائية الكيميائية regiochemistry لتفاعل ديلز-ألدر غير المحفّز بين كل من الديئين والديئينوفيل وذلك برسمك للناتج الرئيسي. لا يلزمك أن تظهر الكيمياء الفراغية للناتج في رسمتك.

C. يبيّن الشكل أدناه المادتين المتفاعلتين في تفاعل ديلز-ألدر كما هما مرتبطتان في الموقع الفعال من الأنزيم الصنعي وذلك قبل دخولهما الحالة الانتقالية لتكوين الناتج. تمثّل المنطقة الرمادية مقطعاً عرضياً من الأنزيم. يكون الديئينوفيل **تحت** مستوي المقطع العرضي في حين أنّ الديئين **فوق** مستوي المقطع العرضي، وذلك عندما تكون الجزيئتان مرتبطتين في الموقع الفعال الموضّح.

ارسم بنية ناتج التفاعل المحفّز بالأنزيم وذلك في الصندوق المعطى أدناه. حدّد الكيمياء الفراغية stereochemistry للناتج في رسمتك واستعمل **R** و **R'** كما فعلت في السؤال (a).



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

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

False **True**

ii. تغيّر الأنزيمات ثابت توازن التفاعل لتحبّذ تشكّل الناتج.

False **True**

iii. يزيد التحفيز الانزيمي دوماً أنتروبية تنشيط التفاعل بالمقارنة مع التفاعل غير المحفز.

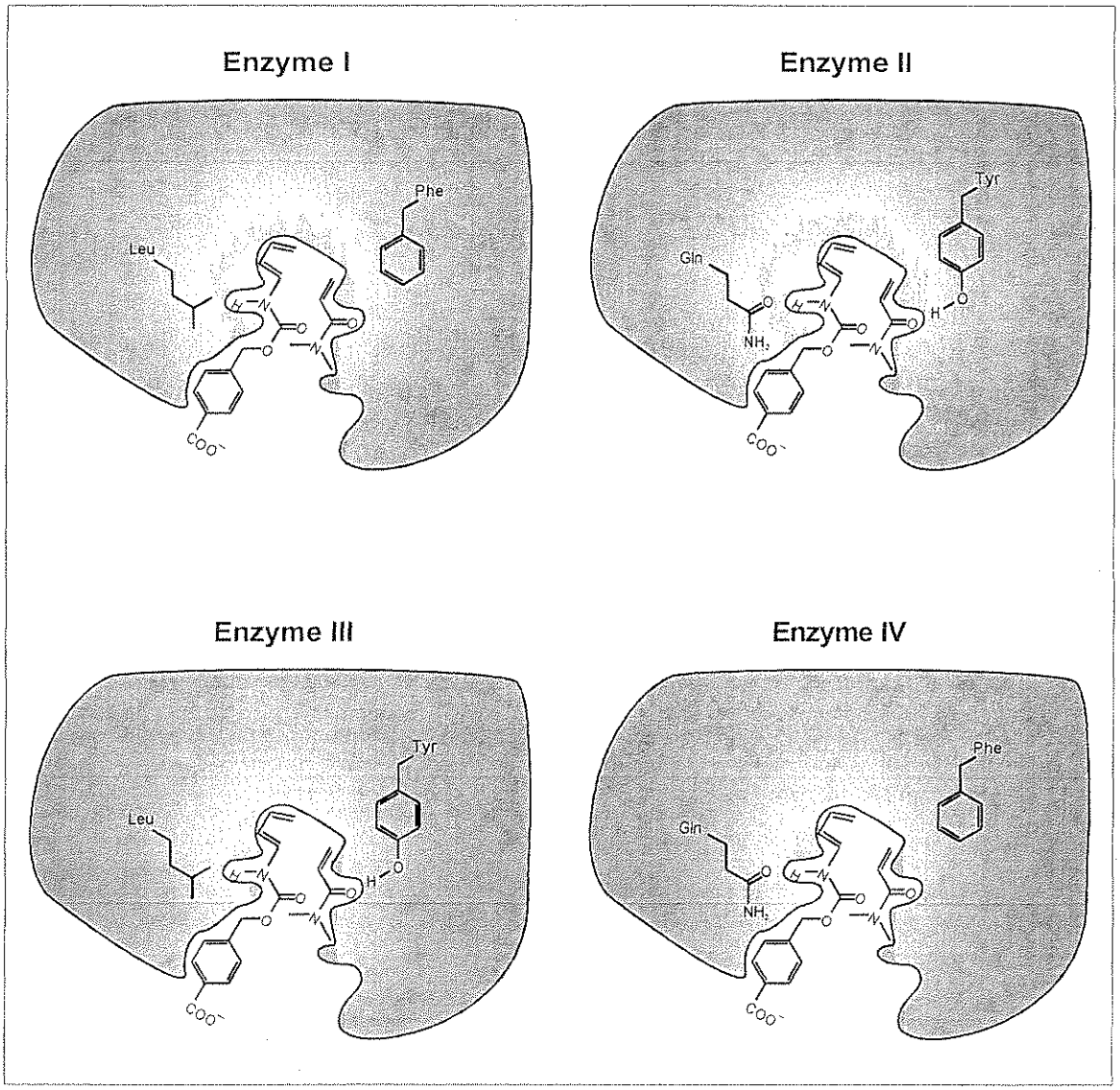
False **True**

True **False**

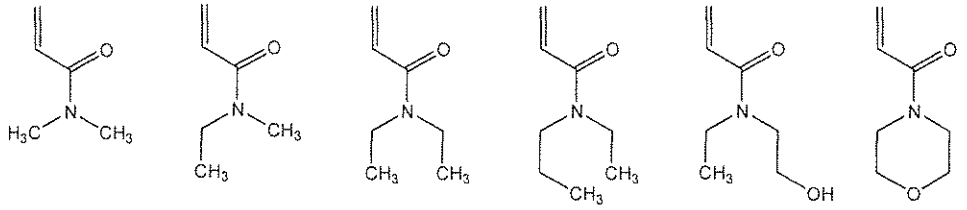
e. جرى تحضير صيغ معدّلة من الأنزيمات الصنعية ذات الفعاليات التحفيزية المختلفة (الأنزيمات I وII وIII و IV الموضحة في الشكل أدناه). يظهر أدناه متبقيان من حمضين أمينيين يختلفان بين مختلف الأنزيمات. مفترضاً أنّ الزمر الوظيفية للأنزيم متوضعة في مقربة من الأجزاء المتقابلة من المواد المتفاعلة عندما تشكل حالة انتقالية في الموقع الفعال من الأنزيم.

حدّد من بين هذه الأنزيمات الأربعة أيّها يسبّب الزيادة الأكبر في معدل تفاعل ديلز-ألدر بالمقارنة مع التفاعل غير المحفز.

Enzyme #



f. جرى اختبار الانتقائية النوعية للأنزيمين الصنعيين V و VI تجاه الركيزة (انظر أدناه) باستعمال المواد المتفاعلة الديئينوفيلية 1-6 الموضحة أدناه.

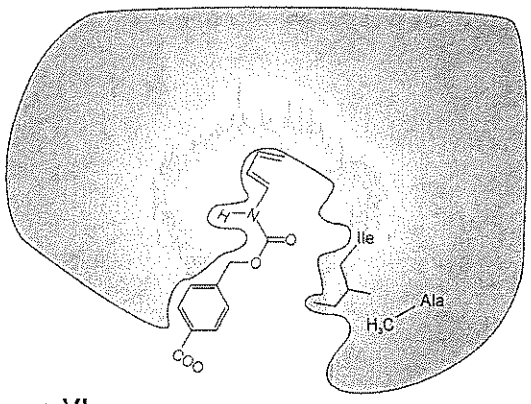


1 2 3 4 5 6

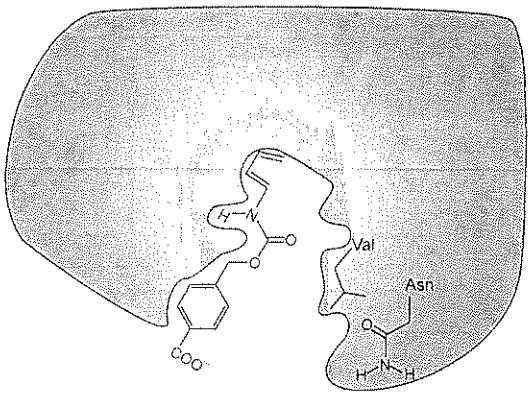
كان تفاعل الديئينوفيل 1# هو الأسرع في التفاعل المحفز من قبل **الأنزيم الصنعي V** (انظر أدناه). في حين أنّ **الأنزيم VI** حفّز التفاعل بصورة أسرع مع ديئينوفيل مختلف. من بين الديئينوفيلات الستة المعطاة أعلاه أيّها يمكنه أن يتفاعل بالشكل الأسرع وفق تفاعل ديلز-ألدر المحفز **باللأنزيم VI**؟

Dienophile #

Enzyme V



Enzyme VI

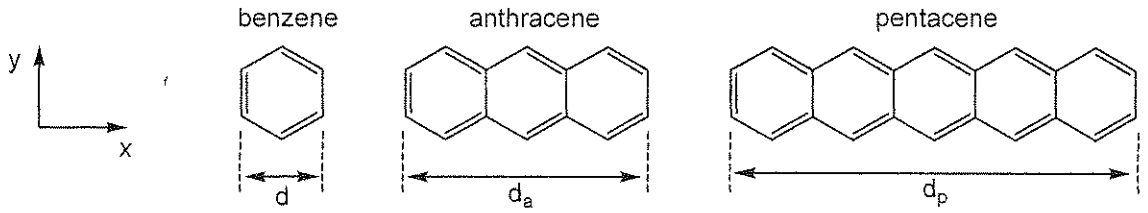


Name: Code: SYR

PROBLEM 8 **8.3% of the Total**

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

تعتبر الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات (PAHs) من الملوثات الجوية، ومن المكونات العضوية للديودات المشعة ضوئيا وكذلك هي من مكونات الوسط ما بين النجوم . تعالج هذه المسألة ما يسمى بالهيدروكربونات العطرية الخطية متعددة الحلقات (linear PAHs) وهي تلك التي يكون عرضها حلقة بنزين واحدة وتختلف في طولها. ومن الأمثلة المميزة لها البنزين (benzene), الأنثراسين (anthracene) والبنتاسين (pentacene) الموضحه بنيتها ادناه. إنّ خواصها الكيميائية والفيزيائية تعتمد على طول السلسلة ومدى عدم تمركز وانتشار سحابة إلكترونات π (delocalized) على الجزئ.



a) إنّ المسافة عبر حلقة البنزين تساوي d=240 pm . استخدم هذه المعلومة لتقدير المسافة خلال المحور الأفقي (x) لكل من الأنثراسين (d_a) والبنتاسين (d_p)

For anthracene, d_a =

For pentacene, d_p =

b) افترض للتسهيل أن إلكترونات π للبنزين يمكن أن تُمثّل على أنها محبوسة ضمن مربع.
ووفق هذا النموذج فإن إلكترونات π المتناوبة لمركبات PAH يمكن اعتبارها كجسيمات حرة تتحرك في صندوق مستطيل ذي بعدين في المستوى x-y

تُعطى الحالات الطاقية المكممة للإلكترونات في صندوق ذي بعدين وفق المحور x والمحور y بالعلاقة:

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

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

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

i) لهذا المسألة, إفترض أن لوحدة البنزين البعدين x و y وكل منهما طوله d. اشتق صيغة عامة للطاقات المكممة لهذه الجزيئات الخطية (linear PAHs) كدالة لأعداد الكم n_x و n_y, والطول d, وعدد الحلقات المندمجة (fused rings) w والثابت الأساسي h و m_e

ii) يوضح مخطط الطاقة أدناه الخاص بالبنتاسين Pentacene بصورة كيفية الطاقات وأعداد الكم n_x و n_y لجميع المستويات التي تشغلها إلكترونات π وأدنى مستوى طاقي فارغ, وكذلك الإلكترونات ذات السبين المتعاكس موضحة بأسهم تشير للأعلى أو للأسفل.
تجري الإشارة إلى المستويات بأعداد الكم $(n_x; n_y)$.

البنتاسين:

$\underline{\quad}$ (3; 2)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (9; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (2; 2)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (1; 2)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (8; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (7; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (6; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (5; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (4; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (3; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (2; 1)
$\underline{\uparrow\downarrow}$ (1; 1)

إنّ مخطط الطاقة للأنثراسين موضح أدناه. لاحظ ان بعض المستويات قد تكون متساوية في الطاقة. املأ مخطط مستويات الطاقة بالعدد الصحيح من الأسهم المشيرة للأعلى والأسفل لتمثيل إلكترونات π في جزئ الأنثراسين. كذلك املأ الفراغات بين القوسين ضمن هذا المخطط بأعداد الكم n_x , n_y التي يُطلب منك تحديدها أيضا. املأ هذه الفراغات بقيم تختارها بعناية لـ n_x , n_y لكل مستويات الطاقة الممتلئة ولأدنى مستوى طاقة فارغ.

الأنثراسين Anthracene:

__(__;__)

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

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

__(__;__)

iii) استخدم هذا النموذج لتولد مخطط طاقة للبنزين واملأ مستويات الطاقة المناسبة بالإلكترونات. ضمّن مستويات الطاقة تلك منها المملوءة وحتى أخفض مستوى طاقة فارغ. سمّ كل مستوي طاقي على مخططك الطاقي بقيم n_y , n_x.

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

iv) عادة ما تتناسب عكسيا فعالية مركبات (PAHs) مع الفرق بين مستويي الطاقة ΔE بين أعلى مستوى طاقة ممتلئ بإلكترونات π وأدنى مستوى طاقة فارغ.

إحسب الفرق بين مستويي الطاقة ΔE بواحدة الجول (in Joules) بين أعلى مستوى طاقة ممتلئ وأدنى مستوى طاقة فارغ لكل من البنزين والانثراسين و البنتاسين. استخدم نتائجك من الأجزاء (ii و iii) للأنثراسين أو البنزين على التوالي, أو استخدم (2, 2) لأعلى مستوى طاقة ممتلئ و(3, 2) لأخفض مستوى طاقة فارغ لهذين الجزيئين (يحتمل ألا تكون هذه القيم هي القيم الحقيقية)

ΔE for benzene: الفرق الطاقي للبنزين

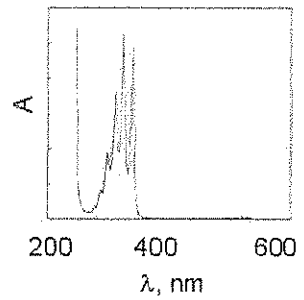
ΔE for anthracene: الفرق الطاقي للأنثراسين

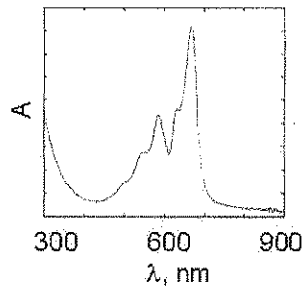
ΔE for pentacene: الفرق الطاقي للبنتاسين

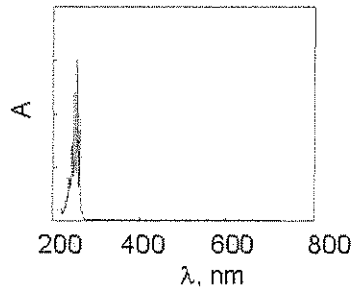
رتب جزيئات البنزين benzene (**B**) , والأنثراسين anthracene (**A**) والبنتاسين pentacene (**P**) تصاعديا وفقاً لزيادة الفعالية وذلك بوضع الحروف المقابلة للجزيئات من اليسار إلى اليمين في المربع أدناه.

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

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

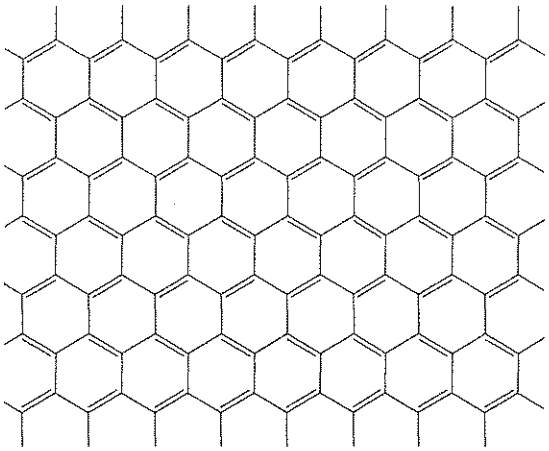






c) الغرافين (**Graphene**) عبارة عن شريحة من ذرات الكربون مرتبة على نمط خلية نحل ذات بعدين. يمكن اعتباره على أنح حالة حدية من الهيدروكربونات المتعددة العطرية (**polyaromatic hydrocarbon**) ذات الطول اللانهائي في كلا البعدين. تم منح جائزة نوبل في الفيزياء في عام 2010 لكل من Andrei Geim وKonstantin Novoselov على تجاربهما الرائدة على الغرافين.

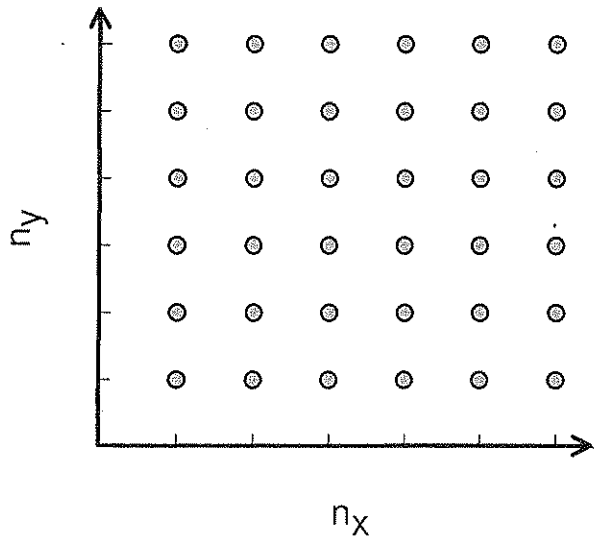
افترض شريحة من الغرافين ذات أبعاد في المستوي L_x=25 nm × L_y=25 nm
إنّ جزءاً من هذه الشريحة موضح أدناه.



i . إنّ مساحة وحدة سداسية وحيدة من من 6 ذرات كربون تساوي ~52400 pm^2 . احسب عدد إلكترونات π في شريحة من الجرافين أبعادها (25 nm × 25 nm) . لهذا السؤال يمكنك إهمال الإلكترونات الطرفية (أي تلك الواقعة خارج المسدسات المكتملة في الرسم)

ii . يمكن أن نفكر في إلكترونات π في الغرافين على أنها إلكترونات حرة في صندوق ذو بعدين.

في الأنظمة المحتوية على عدد كبير من الإلكترونات, لا يوجد مستوى أعلى وحيد ممتلئ بالإلكترونات. بدلا من ذلك توجد عدة مستويات ذات طاقة متساوية تقريبا وفوقها تأتي المستويات المتبقية الفارغة. هذه المستويات الممتلئة العلوية هي التي تحدد ما يسمى بمستوى فرمي (Fermi level) . يتكون مستوى Fermi في الغرافين من تراكيب من أعداد الكم n_x و n_y . عين طاقة مستوى فرمي لشريحة الغرافين المربعة 25 nm × 25 nm بالنسبة لأدنى مستوى طاقة ممتلئ. إنّ طاقة المستوى الممتلئ الأدنى لا تساوي الصفر, ولكنها مهملة ويمكن اعتبارها مساوية للصفر. لحل هذه المسألة سيكون من المناسب للتسهيل تمثيل حالات الكم (n_x,n_y) كنقاط على المخطط الشبكي في بعدين 2-D (كما هو موضح أدناه) واعتبر كيف أنّ مستويات الطاقة مملوءة بأزواج الإلكترونات . من أجل أعداد الإلكترونات استعمل النتيجة من الجزء (i) أو استعمل قيمة 1000 (يمكن لهذه القيمة ألا تكون القيمة الصحيحة).



iii . إنّ ناقلية المواد المشابهة للغرافين تتناسب عكسيا مع الفرق الطاقي بين مستويات الطاقة لأدنى مستوى طاقة فارغ وأعلى مستوى طاقة ممتلئ بإلكترونات π. استخدم تحليلك وفهمك لإلكترونات π في مركبات PAHs والغرافين لإستنتاج فيما إذا كانت ناقلية شريحة مربعة من الغرافين (25 nm × 25 nm) عند درجة حرارة معينة, أقل أو تساوي أو أكبر من ناقلية شريحة مربعة (1 m × 1 m) من الغرافين (وهذه هي أكبر شريحة تم الحصول عليها). ضع دائرة حول الإجابة الصحيحة.

less أصغر	equal يساوي	greater أكبر