

Τμήμα Χημείας ΑΠΘ Ολυμπιακή Χημεία

μεταφρασμένα θέματα

Π. Γιαννακουδάκης

Σ. Ασημέλλης

Διεθνής

Ολυμπιάδα

Χημείας

Washington, D.C. • USA



IChO 44





Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States
of America

Οδηγίες

- Γράψε το όνομα και τον κωδικό σου σε κάθε σελίδα
- Το φυλλάδιο εξέτασης αυτό περιλαμβάνει **8** προβλήματα, ένα Περιοδικό Πίνακα και έχει έκταση 49 σελίδων.
- Έχεις στη διάθεσή σου 5 ώρες για να ολοκληρώσεις την εξέταση. Θα ξεκινήσεις όταν σου δοθεί εντολή **START**.
- Χρησιμοποίησε μόνο το στυλό και την υπολογιστική μηχανή που σου δόθηκε.
- Όλα τα αποτελέσματα πρέπει να αναγράφονται στο αντίστοιχο κατάλληλο τετράγωνο. Οτιδήποτε γράφεται εκτός δε θα βαθμολογείται. Για πρόχειρο να χρησιμοποιείς τη πίσω σελίδα του κάθε φύλλου.
- Όπου χρειάζεται γράφε όλους τους σχετικούς υπολογισμούς στα αντίστοιχα τετράγωνα. Θα πέρνεις όλες τις μονάδες, για τις ορθές απαντήσεις, μόνο όταν φαίνεται ο τρόπος που εργάστηκες.
- Όταν τελειώσεις την εξέταση τοποθέτησε τα φυλλάδια στο φάκελο που δίνεται. Μη σφραγίσεις το φάκελο.
- Θα πρέπει να **σταματήσεις** να γράφεις μόλις δοθεί η εντολή **STOP**.
- Μη φύγεις από τη θέση σου πριν σου δοθεί η σχετική οδηγία από τους επιτηρητές.
- Η επίσημη Αγγλική Έκδοση της εξέτασης είναι στη διάθεσή σου, κατόπιν αιτήματος, μόνο για διευκρινήσεις.

Φυσικές σταθερές, Τύποι και Εξισώσεις

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

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

Παγκόσμια σταθερά των αερίων, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

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

Μάζα ηλεκτρονίου, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard πίεση, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Μηδέν της κλίμακας Celsius scale, 273.15 K

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

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

Εξίσωση κύκλου, $x^2 + y^2 = r^2$

Επιφάνεια κύκλου, πr^2

Περίμετρος κύκλου, $2\pi r$

Όγκος σφαίρας, $4\pi r^3/3$

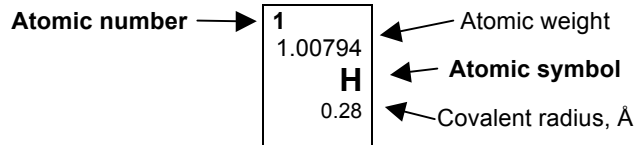
Επιφάνεια σφαίρας, $4\pi r^2$

Νόμος περίθλασης του Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name:

Code: GRC2

1	1 1.00794 H 0.28															18 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) Ff	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			



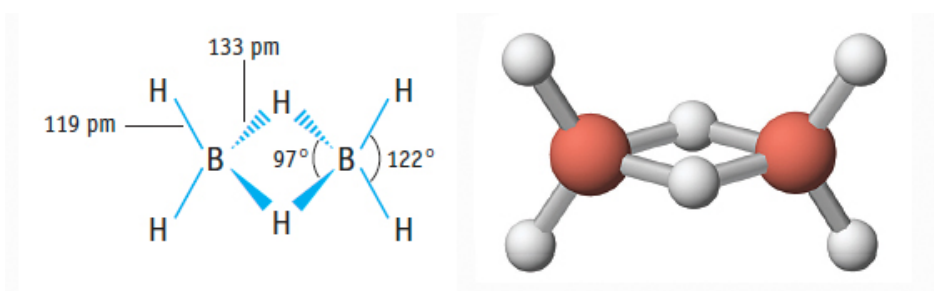
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1

7.5% του συνόλου.

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

a. Υδρίδια και άλλες ενώσεις του Βορίου.

Η Χημεία των υδριδίων του βορίου αναπτύχθηκε αρχικά από τον Alfred Stock (1876-1946). Περισσότερα από 20 ουδέτερα μόρια υδριδίων του βορίου με τον γενικό τύπο B_xH_y έχουν ήδη χαρακτηριστεί. Το απλούστερο υδρίδιο του βορίου είναι το διβοράνιο, B_2H_6 .



i. Χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα να βρεις το μοριακό τύπο δύο άλλων μελών της σειράς των υδριδίων του βορίου **A** και **B** (A και B)

Ουσία	Κατάσταση (25°C, 1 bar)	Περιεκτικότητα % κ.β. σε Βόριο	Μάζα ανα mol (g/mol)
A	Υγρή	83.1	65.1
B	Στερεά	88.5	122.2

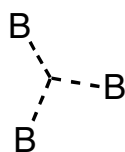
A = _____

B = _____

ii. Το βραβείο Nobel Χημείας απονεμήθηκε στον William Lipscomb το 1976 για τις «μελέτες επάνω στη δομή των υδριδίων του βορίου που διαφωτίζουν το πρόβλημα του χημικού δεσμού» στις ενώσεις αυτές. Ο Lipscomb διαπίστωσε ότι σε όλα τα υδρίδια του βορίου, κάθε άτομο βορίου συνδέεται με ένα κανονικό δεσμό 2 ηλεκτρονίων με τουλάχιστον ένα άτομο H (B-H). Ωστόσο, υπάρχουν και επιπλέον δεσμοί διαφόρων τύπων και έτσι ανέπτυξε ένα σχήμα για την περιγραφή της δομής των βορανίων επινοώντας τον αριθμό *styx*, όπου:

s: είναι ο αριθμός των B-H-B γεφυρών στο μόριο

t: είναι ο αριθμός των 3-κέντρων BBB δεσμών στο μόριο



y: είναι ο αριθμός των 2-κέντρων BB δεσμών στο μόριο

x: είναι ο αριθμός των BH₂ ομάδων στο μόριο

Ο αριθμός *styx* για το διβοράνιο B₂H₆ είναι 2002. Να προτείνεις μία δομή για το τετραβοράνιο B₄H₁₀, που έχει αριθμό *styx* 4012.

Name:

Code: GRC2

iii. Μία ένωση του Βορίου αποτελείται από Βόριο, Άνθρακα, Χλώριο και Οξυγόνο. (B_4CCl_6O). Φασματοσκοπικές μελέτες έδειξαν ότι το μόριο έχει 2 τύπους ατόμων Β, έναν με τετραεδρική και έναν με επίπεδη τριγωνική συμμετρία, με αναλογία των δύο τύπων Β 1:3, αντίστοιχα. Τα φάσματα αυτά συμφωνούν με την ύπαρξη τριπλού δεσμού CO στο μόριο. Θεωρώντας δεδομένο ότι ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι B_4CCl_6O , να προτείνεις μία δομή (συντακτικό τύπο) για το μόριο.

Δομή:

Name:

Code: GRC2

b. Θερμοχημεία των ενώσεων του Βορίου

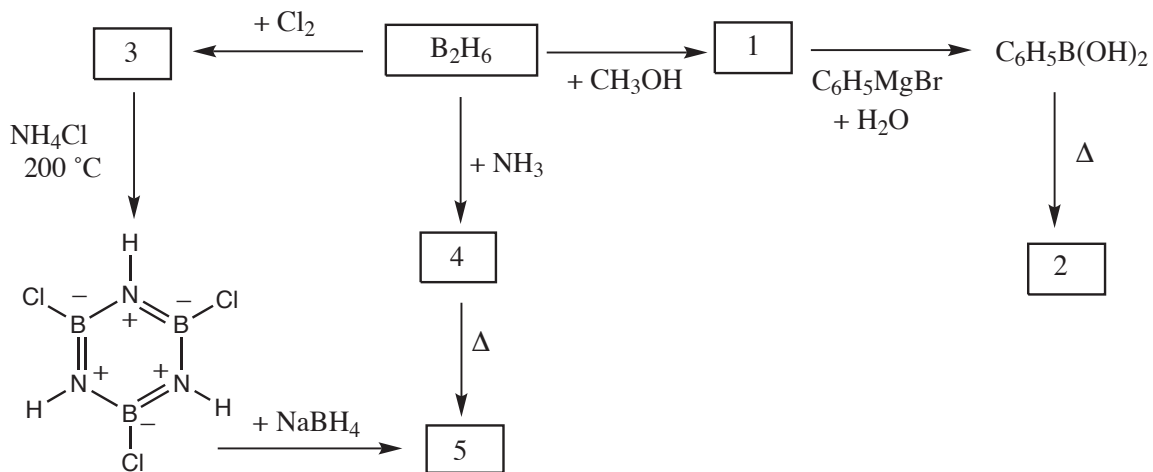
Υπολόγισε την ενθαλπία διάσπαση του απλού δεσμού B-B στο $B_2Cl_4(g)$, χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα.

Δεσμός	Ενθαλπία διάσπασης δεσμού (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Ένωση	ΔH_f° (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

c. Χημεία του διβορανίου

Δώσε το συντακτικό τύπο και τη δομή κάθε ένωσης που συμβολίζεται με αριθμό στο παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων. Όλες οι ενώσεις που συμβολίζονται με αριθμούς περιέχουν Βόριο.



Σημειώσεις:

- Το σημείο βρασμού της ένωσης **5** είναι $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- Σε όλες τις αντιδράσεις έχει χρησιμοποιηθεί περίσσεια αντιδραστηρίων.
- Η ελάττωση του σημείου πήξεως του διαλύματος που προκύπτει με διάλυση 0.312 g της **ένωσης 2** σε 25.0 g βενζολίου, είναι $0.205\text{ }^\circ\text{C}$. Η Κρυοσκοπική σταθερά (ελάττωσης του σημείου πήξεως) του βενζολίου είναι $5.12\text{ }^\circ\text{C/molality}$.

Name:

Code: GRC2

Αριθμός	Μοριακή Δομή της Ένωσης
1	
2	
3	
4	
5	

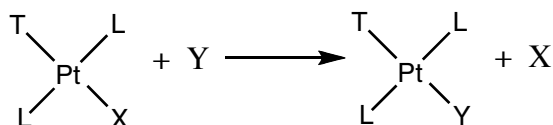
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2

7.8% του συνόλου.

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

Ενώσεις του Pt(II), Ισομερή και το *Trans* φαινόμενο.

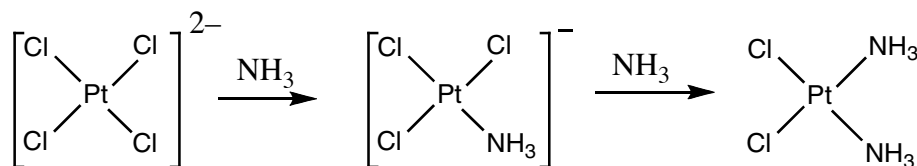
Ο λευκόχρυσος (Pt) και άλλα μέταλλα της Ομάδας 10 σχηματίζουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων των συμπλόκων αυτών έχει μελετηθεί διεξοδικά. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι κατά τις αντιδράσεις υποκατάστασης των συμπλόκων αυτών, διατηρείται η στερεοχημική δομή.



Είναι επίσης γνωστό ότι η ταχύτητα της αντίδρασης υποκατάστασης του υποκαταστάτη X από τον Y εξαρτάται από τη φύση του ligand που βρίσκεται στη θέση *trans* ως προς το X, δηλ. από τον ligand T (στο παραπάνω σχήμα). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως ***trans* φαινόμενο (*trans effect*)**. Όταν ο T είναι ένα από τα μόρια ή ιόντα της παρακάτω σειράς, η ταχύτητα της υποκατάστασης στην *trans* θέση ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.



Η παρασκευή των *cis*- και *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ εξαρτάται από το *trans* φαινόμενο. Η παρασκευή του *cis*-ισομερούς, (ένος αντικαρκινικού φαρμάκου χημειοθεραπείας, με κοινή ονομασία cisplatin) περιλαμβάνει την αντίδραση του K₂PtCl₄ με αμμωνία.



Name:

Code: GRC2

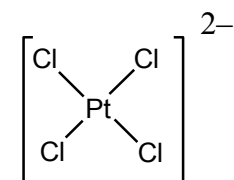
i. Σχεδιάσε όλα τα στερεοϊσομερή του τετραγωνικού επίπεδου συμπλόκου του Pt(II) που έχουν μοριακό τύπο Pt(py)(NH₃)BrCl (όπου py: πυριδίνη, pyridine, C₅H₅N).



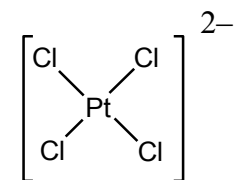
ii. Δώσε διαγραμματικά τη σειρά των αντιδράσεων που περιγράφουν, για κάθε ένα από τα στερεοϊσομερή του [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻, την παρασκευή του σε υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήρια PtCl₄²⁻, NH₃, και NO₂⁻. Να συμπεριλάβεις στο διάγραμμα το ή τα ενδιάμεσα σύμπλοκα (αν υπάρχουν).

Οι αντιδράσεις ελέγχονται κινητικά από το trans-φαινόμενο.

cis-isomer:

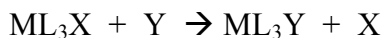


trans-isomer:



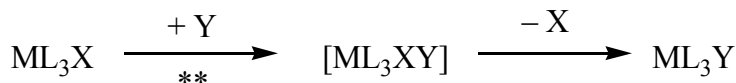
b. Κινητική Μελέτη των Αντιδράσεων Υποκατάστασης των Επίπεδων Τετραγωνικών Συμπλόκων.

Η υποκατάσταση του ligand X από τον Y στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα



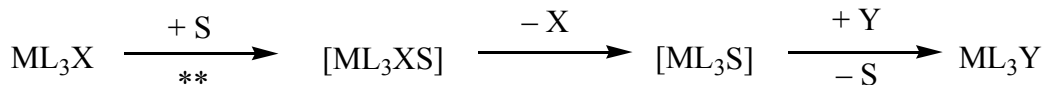
μπορεί να λάβει χώρα με τον έναν ή και με τους δύο παρακάτω τρόπους :

- *Άμεση υποκατάσταση:* Ο εισερχόμενος ligand συνδέεται στο κεντρικό άτομο, σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο με αριθμό συναρμογής 5, από το οποίο αποσπάται γρήγορα ο ligand X, δίνοντας το προϊόν ML_3Y .



** = το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, με σταθερά ταχύτητας = k_Y

- *Υποβοηθούμενη από το διαλύτη υποκατάσταση:* Ένα μόριο διαλύτη S συνδέεται στο κεντρικό άτομο και προκύπτει ML_3XS . Κατόπιν το X αποσπάται και προκύπτει το ML_3S . Η αντικατάσταση του S από το Y λαμβάνει χώρα γρήγορα και παράγεται το τελικό προϊόν ML_3Y .



** = το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, με σταθερά = k_S

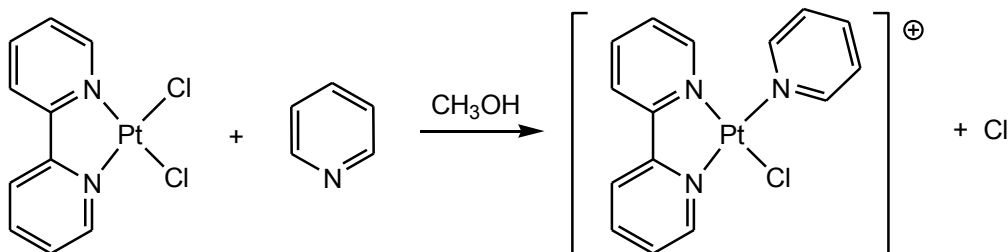
Ο νόμος της ταχύτητας για τέτοιες αντιδράσεις υποκατάστασης είναι

$$\text{Ταχύτητα (Rate)} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Όταν $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, τότε ταχύτητα (Rate) = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Οι τιμές των k_S και k_Y εξαρτώνται από τα αντιδρώντα συστατικά και τον διαλύτη.

Ένα παράδειγμα είναι η υποκατάσταση του ligand Cl^- σε ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο του Pt(II) του τύπου ML_2X_2 , από πυριδίνη ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Οι αντιδράσεις που δόθηκαν παραπάνω για τα ML_3X ισχύουν και για τα σύμπλοκα του τύπου ML_2X_2 .



Δεδομένα για την αντίδραση σε μεθανόλη στους 25 °C, στην οποία ισχύει ότι $[\text{pyridine}] \gg [\text{συγκέντρωση συμπλόκου Pt}]$, δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Name:

Code: GRC2

Συγκέντρωση πυριδίνης, [pyridine] (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

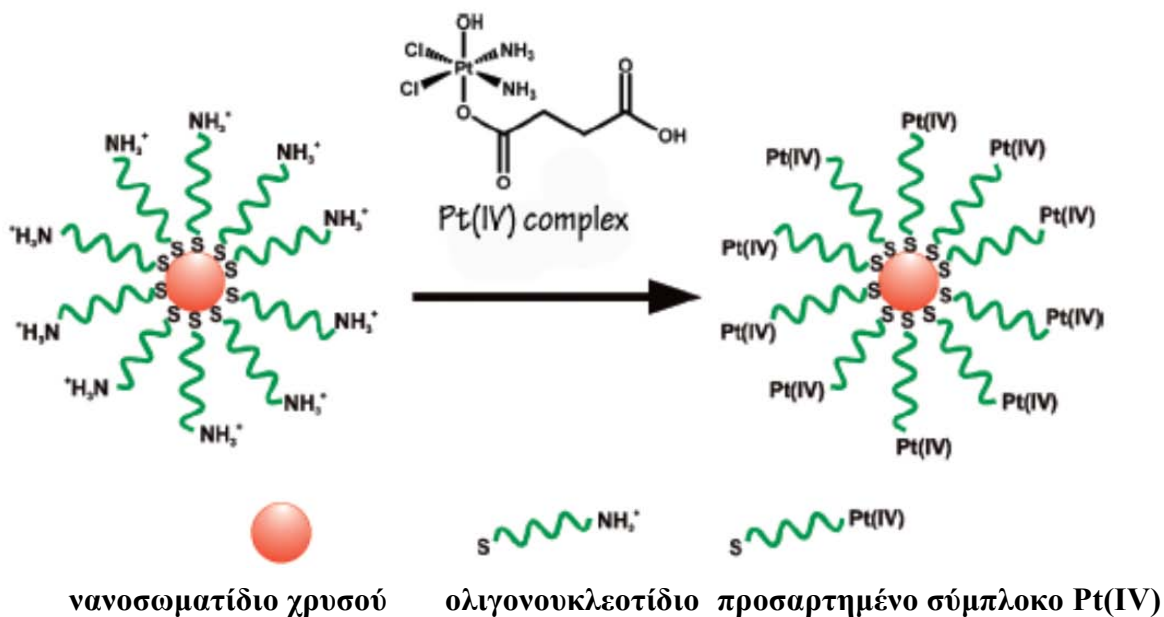
i. Υπολόγισε τις τιμές των k_S και k_Y . Δώσε τις κατάλληλες μονάδες μέτρησης για κάθε σταθερά ταχύτητας. Το πλέγμα γραμμών δίνεται, αν επιθυμείς να το χρησιμοποιήσεις ως σύστημα αξόνων.

- ii. Όταν $[\text{pyridine}] = 0.10 \text{ mol/L}$, ποιο από τα παρακάτω είναι αληθές;
(Βάλε \checkmark (Tick) στο κουτάκι δίπλα στη σωστή απάντηση.)

<input type="checkbox"/>	Το μεγαλύτερο μέρος του παραγώγου της πυριδίνης προέρχεται από τον μηχανισμό υποκατάστασης (k_s) που είναι υποβοηθούμενη από τον διαλύτη
<input type="checkbox"/>	Το μεγαλύτερο μέρος του παραγώγου της πυριδίνης προέρχεται από την άμεση υποκατάσταση (k_Y).
<input type="checkbox"/>	Οι δύο μηχανισμοί παράγουν συγκρίσιμες ποσότητες παραγώγου.
<input type="checkbox"/>	Δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα σχετικά με την αναλογία των παραγώγων των δύο μηχανισμών.

c. Ένας χημειοθεραπευτικός παράγοντας

Σε μία προσπάθεια να κατευθύνει αποτελεσματικότερα το cisplatin προς τα καρκινικά κύτταρα η ομάδα του καθηγητή Lippard από το MIT προσάρτησε σύμπλοκα του Pt(IV) στα ολιγονουκλεοτίδια που βρίσκονται δεσμευμένα επάνω σε νανοσωματίδια χρυσού.



Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια χρυσού με διάμετρο 13 nm.

Σε κάθε νανοσωματίδιο χρυσού βρίσκονται προσκολλημένες 90 ολιγονουκλεοτιδικές ομάδες, με το 98% από αυτές να έχουν προσαρτημένο το σύμπλοκο του Pt (IV).

Θεώρησε ότι το δοχείο αντίδρασης που χρησιμοποιείται για την κατεργασία κυττάρων με το αντιδραστήριο των νανοσωματιδίων-συμπλόκου του Pt(IV) έχει όγκο 1.0 mL και ότι το διάλυμα περιέχει Pt με συγκέντρωση $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. **Υπολόγισε τη μάζα του χρυσού και του λευκοχρυσού που χρησιμοποιείται στο πείραμα.** (Η πυκνότητα του χρυσού είναι 19.3 g/cm^3 .)

Name:

Code: GRC2

Μάζα λευκοχρύσου

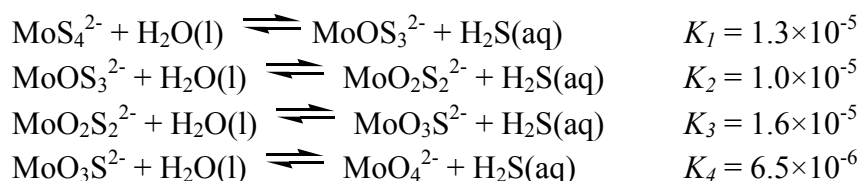
Μάζα χρυσού

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3**7.5 % του συνόλου**

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

Τα θειομολυβδαινικά ιόντα παράγονται από μολυβδαινικά ιόντα MoO_4^{2-} , με αντικατάσταση των ατόμων οξυγόνου με άτομα θείου. Στη φύση, τα θειομολυβδαινικά ιόντα βρίσκονται σε μέρη όπως στα βαθιά νερά της Μαύρης θάλασσας, όπου η βιολογική μείωση των θεικών, παράγει H_2S . Η μετατροπή του μολυβδαινικού σε θειομολυβδαινικό οδηγεί σε δραστική μείωση του διαλυμένου Mo, από το θαλασσινό νερό σε ιζήματα τα οποία καταβυθίζονται, εξαντλώντας τον ωκεανό από Mo, ενός απαραίτητου για τη ζωή ιχθυοστοιχείου.

Οι ακόλουθες αμφίδρομες αντιδράσεις περιγράφουν τις ισορροπίες που ρυθμίζουν τις σχετικές συγκεντρώσεις των μολυβδαινικών και θειομολυβδαινικών ιόντων σε αραιωμένο υδατικό διάλυμα.



a. Αν στην ισορροπία, ένα διάλυμα περιέχει $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$ και $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$, ποια θα έπρεπε να είναι η συγκέντρωση του MoS_4^{2-} ;

Διαλύματα που περιέχουν $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} και MoS_4^{2-} εμφανίζουν κορυφές απορρόφησης σε μήκη κύματος του ορατού, στα 395 και 468 nm. Τα άλλα ιόντα, όπως και το H_2S , απορροφούν αμελητέα σε μήκη κύματος του ορατού. Οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης (ϵ) σε αυτά τα δύο μήκη κύματος δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

	ϵ στα 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ στα 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. Ένα διάλυμα που δεν είναι σε ισορροπία, περιέχει ένα μίγμα από MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} και $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ και καμία άλλη ουσία που να περιέχει Mo. Η συνολική συγκέντρωση όλων των ουσιών που περιέχουν Mo είναι 6.0×10^{-6} M. Σε μια κυψελίδα απορρόφησης των 10.0 cm, η απορρόφηση του διαλύματος στα 468 nm είναι 0.365 και στα 395 nm είναι 0.213. Υπολόγισε τις συγκεντρώσεις και των τριών ανιόντων που περιέχουν Mo σε αυτό το μίγμα.

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

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

c. Ένα διάλυμα που αρχικά περιέχει $2.0 \times 10^{-7} \text{ M MoS}_4^{2-}$, υδρολύεται σε ένα κλειστό σύστημα. Το παραγόμενο H_2S , αυξάνεται μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία. Υπολόγισε την τελική συγκέντρωση ισορροπίας του $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, και των πέντε ανιόντων που περιέχουν Mo (τα οποία είναι τα MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} και MoS_4^{2-}). Αγνόησε την πιθανότητα το H_2S να έχει ιοντιστεί προς HS^- υπό αυτές τις συνθήκες pH. (Το ένα τρίτο της βαθμολογίας δίνεται για να γράψεις τις έξι ξεχωριστές αντιδράσεις που αναφέρονται στο πρόβλημα, και τα δύο τρίτα της βαθμολογίας δίνονται για τον υπολογισμό των σωστών συγκεντρώσεων).

i. Γράψε τις έξι ξεχωριστές αντιδράσεις που καθορίζουν το σύστημα.

Name:

Code: GRC2

ii. Υπολόγισε τις έξι συγκεντρώσεις, πραγματοποιώντας λογικές προσεγγίσεις, δίνοντας τις απαντήσεις σου με δύο σημαντικά ψηφία.

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

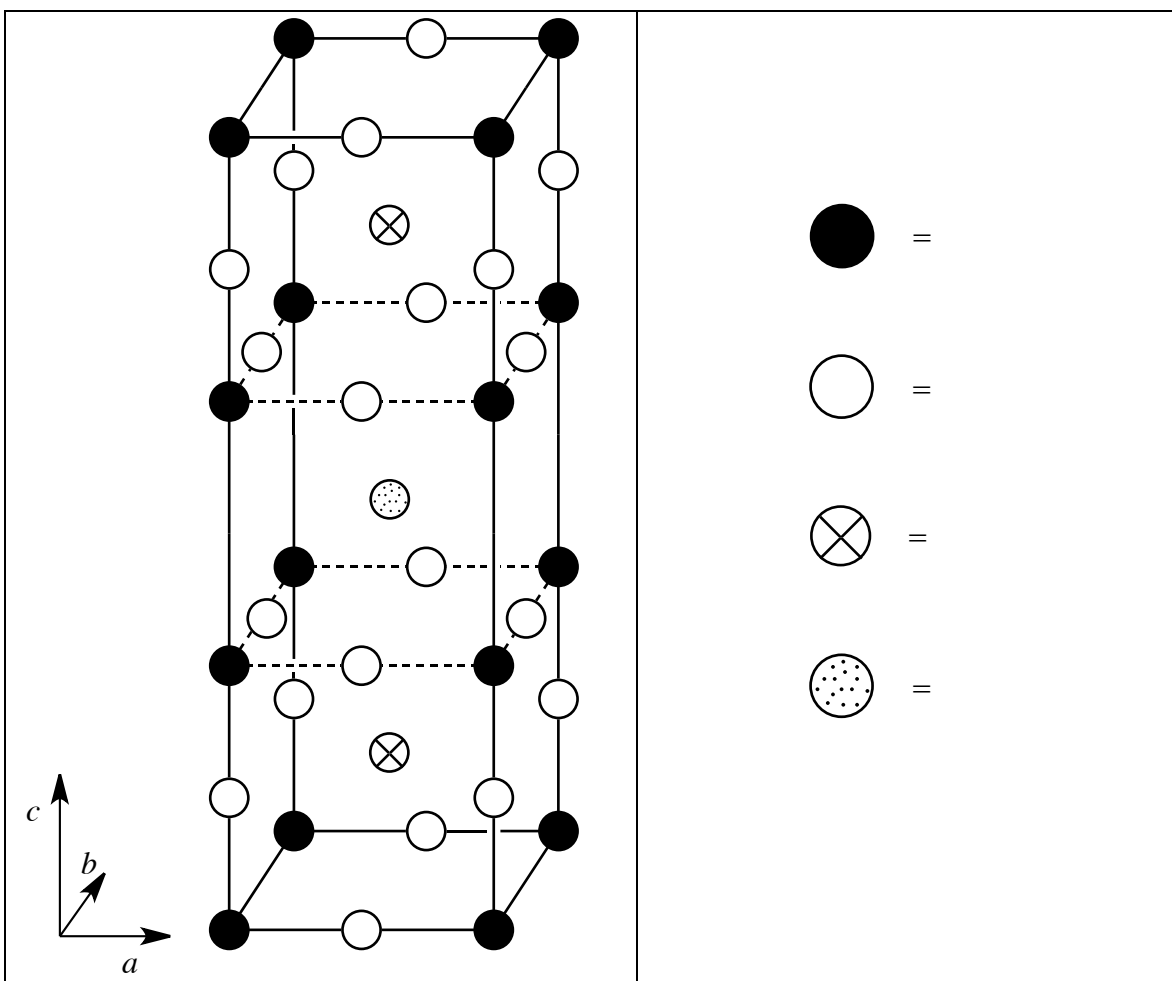
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 4

7.8% του συνόλου

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%

Στη δεκαετία του 1980, ανακαλύφθηκε μια κατηγορία κεραμικών υλικών, που παρουσίαζε υπεραγωγιμότητα στην ασυνήθιστα υψηλή θερμοκρασία των 90K. Ένα τέτοιο υλικό περιέχει Ύτριο, Βάριο, Χαλκό και Οξυγόνο και αποκαλείται “YBCO”. Έχει ονομαστική σύνθεση $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, αλλά η πραγματική του σύνθεση μεταβάλλεται σύμφωνα με το χημικό τύπο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

- a. Μια μοναδιαία κυψελίδα μιας ιδεατής κρυσταλλικής δομής του YBCO φαίνεται παρακάτω. Προσδιόρισε ποιο στοιχείο αντιπροσωπεύει κάθε κύκλος του σχήματος.



Name:

Code: GRC2

Στην πραγματικότητα η δομή είναι ορθορομβική ($a \neq b \neq c$), αλλά είναι κατά προσέγγιση τετραγωνική με $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Ένα δείγμα YBCO με $\delta=0.25$, μελετάται με περίθλαση ακτίνων X, χρησιμοποιώντας την K α ακτινοβολία του Cu ($\lambda=154.2$ pm). Η μικρότερη γωνία ανάκλασης (λόγω της ενισχυτικής συμβολής από περίθλαση) που παρατηρήθηκε είναι $2\theta=7.450^\circ$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $a = b = (c/3)$, υπολόγισε τις τιμές a και c .

$a =$

$c =$

c. Εκτίμησε την πυκνότητα αυτού του δείγματος YBCO (με $\delta=0.25$) σε g cm^{-3} . Αν δεν έχεις τις τιμές για τα a και c από το ερώτημα (b), τότε χρησιμοποίησε $a=500$. pm, $c=1500$. pm.

Πυκνότητα =

d. Όταν το YBCO διαλύεται σε 1.0M υδατικό διάλυμα HCl, παρατηρούνται φυσαλίδες αερίου (που προσδιορίστηκε με αέρια χρωματογραφία ότι είναι O₂). Μετά από βρασμό για 10 λεπτά για να απομακρυνθούν τα διαλυμένα αέρια, το διάλυμα αντιδρά με περίσσεια διαλύματος KI, και λαμβάνει ένα χρώμα κίτρινο-καφέ. Αυτό το διάλυμα μπορεί να ογκομετρηθεί με διάλυμα θειοθεικών με δείκτη αμύλου. Αν το YBCO προστεθεί απευθείας σε ένα διάλυμα KI 1.0M και HCl 1.0M, σε αδρανές περιβάλλον Ar, το διάλυμα μετατρέπεται σε κίτρινο-καφέ αλλά δεν εκλύεται αέριο.

i. Να γράψεις την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν στερεό YBa₂Cu₃O_{7-δ} διαλύεται σε υδατικό HCl με έκλυση O₂.

ii. Να γράψεις την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν το διάλυμα του ερωτήματος **(i)** αντιδρά με περίσσεια KI, σε όξινο διάλυμα μετά την απομάκρυνση του εκλυόμενου O₂.

Name:

Code: GRC2

iii. Γράψε την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν το διάλυμα του ερωτήματος **(ii)** ογκομετρείται με θειοθειικά ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Γράψε την ισοσταθμισμένη ιοντική εξίσωση της αντίδρασης, όταν στερεό $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ διαλύεται σε υδατικό HCl που περιέχει περίσσεια KI σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar.

Name:

Code: GRC2

e. Έχουν παρασκευαστεί δύο πρότυπα δείγματα του YBCO με άγνωστη τιμή του δ . Το πρώτο δείγμα διαλύθηκε σε 5mL υδατικού διαλύματος HCl, εκλύοντας O_2 . Μετά από βρασμό για την απομάκρυνση των αερίων, ψύχουμε και προσθέτουμε 10mL του διαλύματος KI 0.7M, σε αδρανές περιβάλλον Ar και ογκομετρούμε με θειοθειικά, με δείκτη αμύλου. Απαιτήθηκαν 1.542×10^{-4} mol θειοθειικών. Το δεύτερο δείγμα του YBCO προστέθηκε απευθείας σε 7mL ενός διαλύματος KI 1.0M και HCl 0.7M, σε αδρανές περιβάλλον Ar, και για την ογκομέτρησή του απαιτήθηκαν 1.696×10^{-4} mol θειοθειικών.

i. Υπολόγισε τον αριθμό των mol του Cu σε καθένα από τα δείγματα του YBCO.

ii. Υπολόγισε την τιμή του δ για αυτά τα δύο δείγματα του YBCO.

$\delta =$

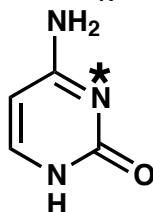
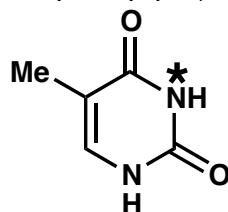
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 5**7.0 % του συνόλου**

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

Το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) είναι ένα από τα θεμελιώδη μόρια της ζωής. Αυτή η ερώτηση εξετάζει τρόπους με τους οποίους η μοριακή δομή του DNA μπορεί να τροποποιηθεί, τόσο στη φύση όσο και με τρόπους που μπορεί να επινοήσει ο άνθρωπος.

a. Σκεφτείτε τις βάσεις της πυριμιδίνης (Pyrimidine), κυτοσίνης (cytosine, **C**) και θυμίνης (Thymine, **T**). Στη μια από αυτές τις βάσεις το άτομο που ονομάζεται N-3 (σημειωμένο με *) αποτελεί μία κοινή πυρηνόφιλη θέση κατά την αλκυλίωση μονόκλωνου DNA (single strand DNA), ενώ στην άλλη βάση όχι.

i. Κύκλωσε τη βάση **C** ή **T** που έχει το περισσότερο πυρηνόφιλο N-3 άτομο.

**C****T**

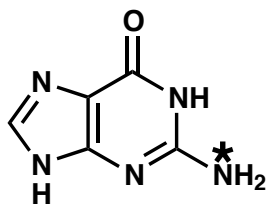
(i)

C**T**

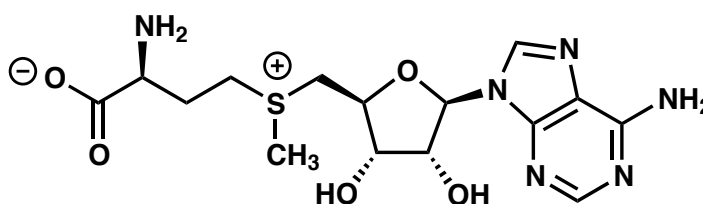
ii. Για το μόριο που επέλεξες σχεδίασε τις δύο δομές συντονισμού (resonance structure) για να δικαιολογήσεις την απάντησή σου. Γράψε το φορτίο σε όλα τα άτομα των δομών που σχεδίασες.

(ii)

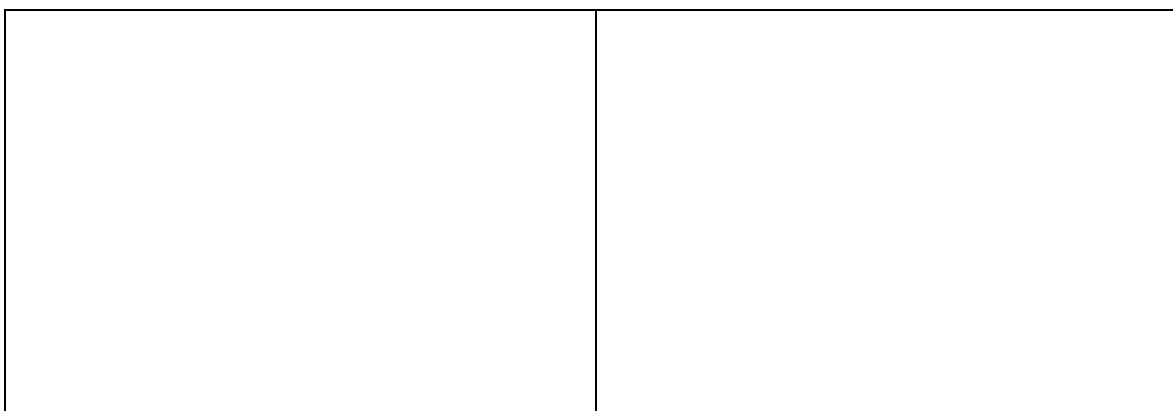
b. Μια συνηθισμένη τροποποίηση του DNA στη φύση είναι η μεθυλίωση της θέσης (που υποδεικνύεται με *) της γουανίνης (**G**) από τη S-adenosyl methionine (SAM). Να **σχεδιάσεις** τη δομή και των δύο προϊόντων της αντίδρασης μεταξύ της γουανίνης και της SAM.



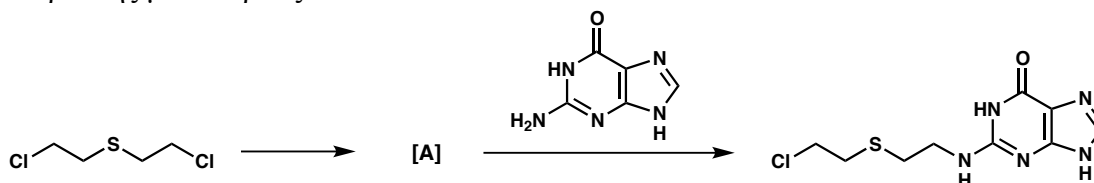
G



SAM

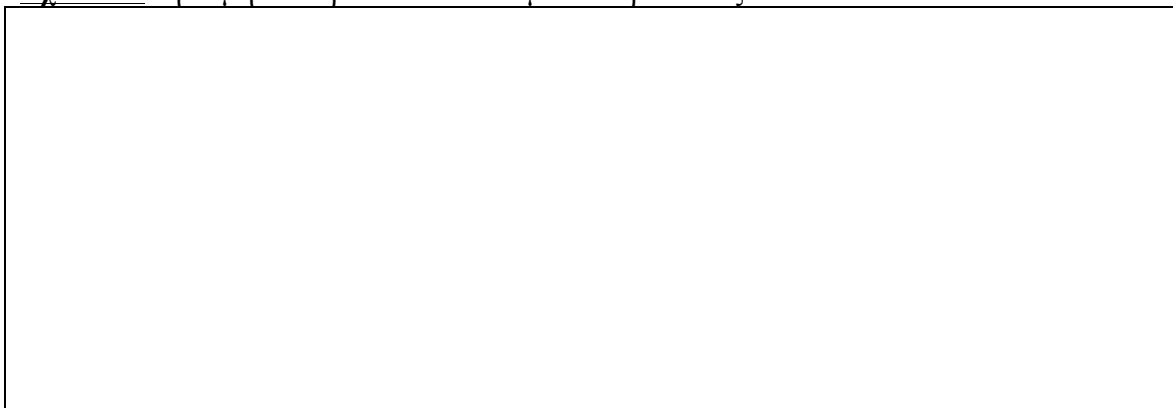


c. Μία από τις πρώτες ουσίες αλκυλίωσης του DNA που παρασκεύασε ο άνθρωπος ήταν το αέριο της μουστάρδας.



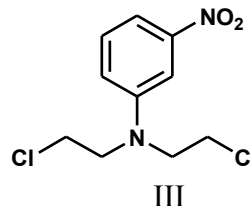
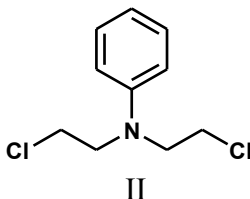
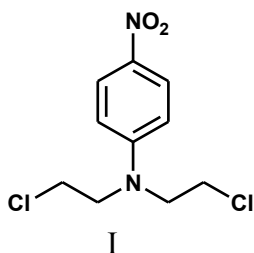
Το αέριο της μουστάρδας δρα αφού περάσει πρώτα από μια ενδομοριακή αντίδραση για να σχηματίσει το ενδιάμεσο προϊόν A, το οποίο αλκυλιώνει απευθείας το DNA για να δώσει ως προϊόν ένα νουκλεϊκό οξύ όπως αυτό που φαίνεται στην πιο πάνω εξίσωση.

Σχεδιάσε τη δομή του δραστικού ενδιάμεσου προϊόντος **A**.



d. Ο τρόπος με τον οποίο αντιδρά η «μουστάρδα» του αζώτου είναι ανάλογος με αυτό που ακολουθεί η «μουστάρδα» του θείου στο μέρος c. Η δραστηριότητα της ουσίας μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με το ποιος είναι ο τρίτος υποκαταστάτης στο άτομο του αζώτου. Η δραστηριότητα της «μουστάρδας» του αζώτου αυξάνεται με την αύξηση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του κεντρικού ατόμου του αζώτου. Σε καθεμιά από τις παρακάτω τριάδες (i, ii και iii) επίλεξε την περισσότερο και τη λιγότερο δραστική μορφή.

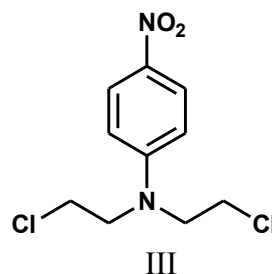
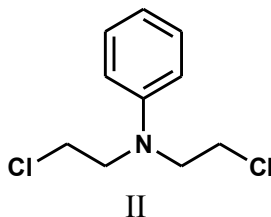
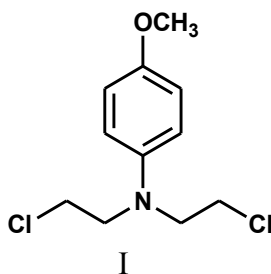
i.



MOST REACTIVE:

LEAST REACTIVE:

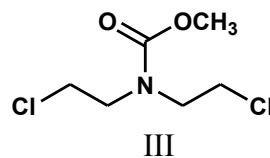
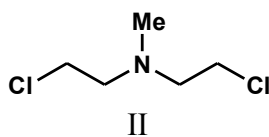
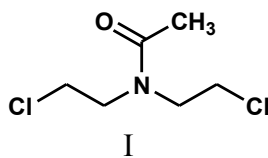
ii.



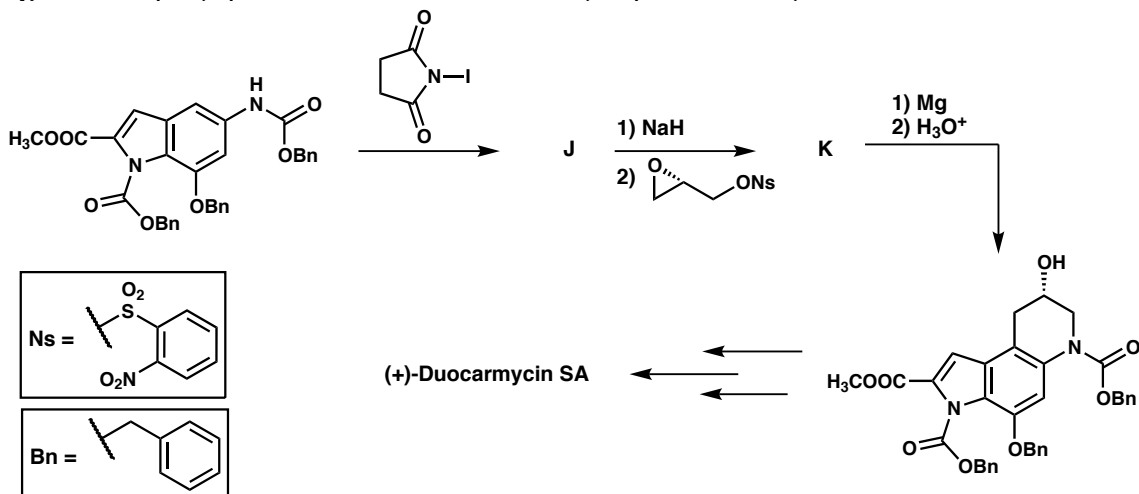
MOST REACTIVE:

LEAST REACTIVE:

iii.

**MOST REACTIVE:****LEAST REACTIVE:**

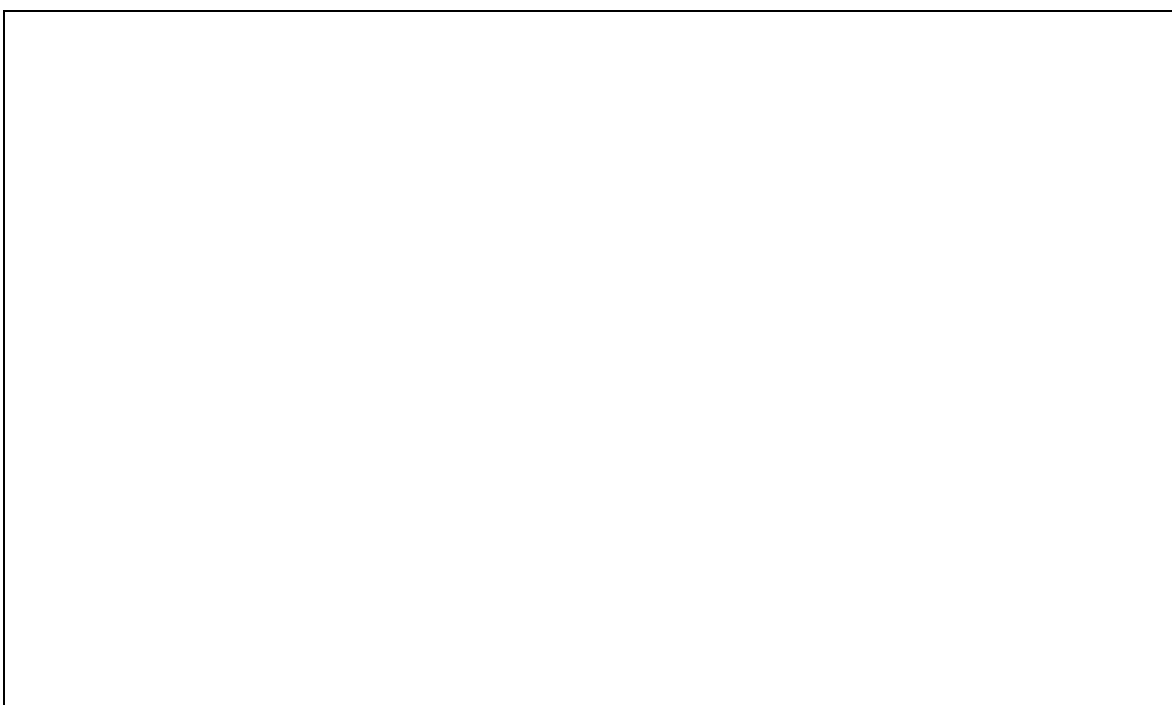
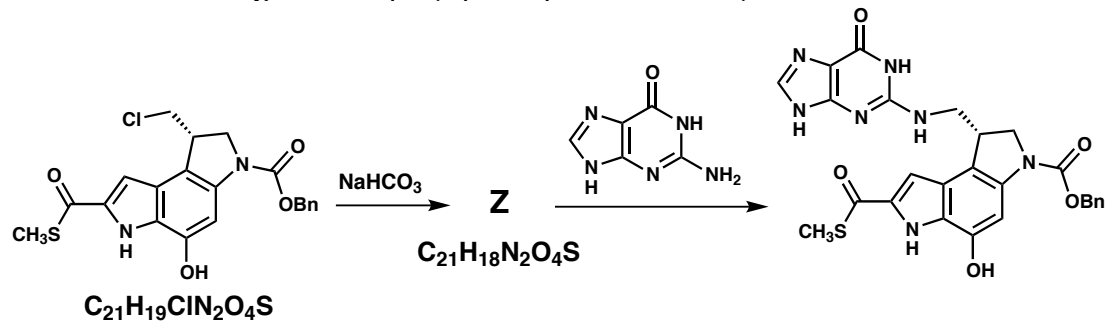
e. Μερικές τάξεις φυσικών προϊόντων δρουν ως αλκυλιωτές του DNA και με αυτό τον τρόπο έχουν τη δυναμική να δράσουν ως θεραπείες για το καρκίνο λόγω της αντιογκολογικής δράσης τους. Μια τέτοια τάξη είναι τα duocarmycins. Πιο κάτω φαίνονται τα στάδια από μια ασύμμετρη ολική σύνθεση του φυσικού προϊόντος. Σχεδιάσε τη δομή των ενώσεων **J** και **K** που μπορούν να απομονωθούν.

**J****K**

Name:

Code: GRC2

f. Για να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο λειτουργούν τα dyocarmycins έχει γίνει σύνθεση μικρών σχετικών μορίων. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο θειοεστέρας που δίνεται πιο κάτω. Σχεδιάσε τη δομή του δραστικού ενδιάμεσου **Z**.

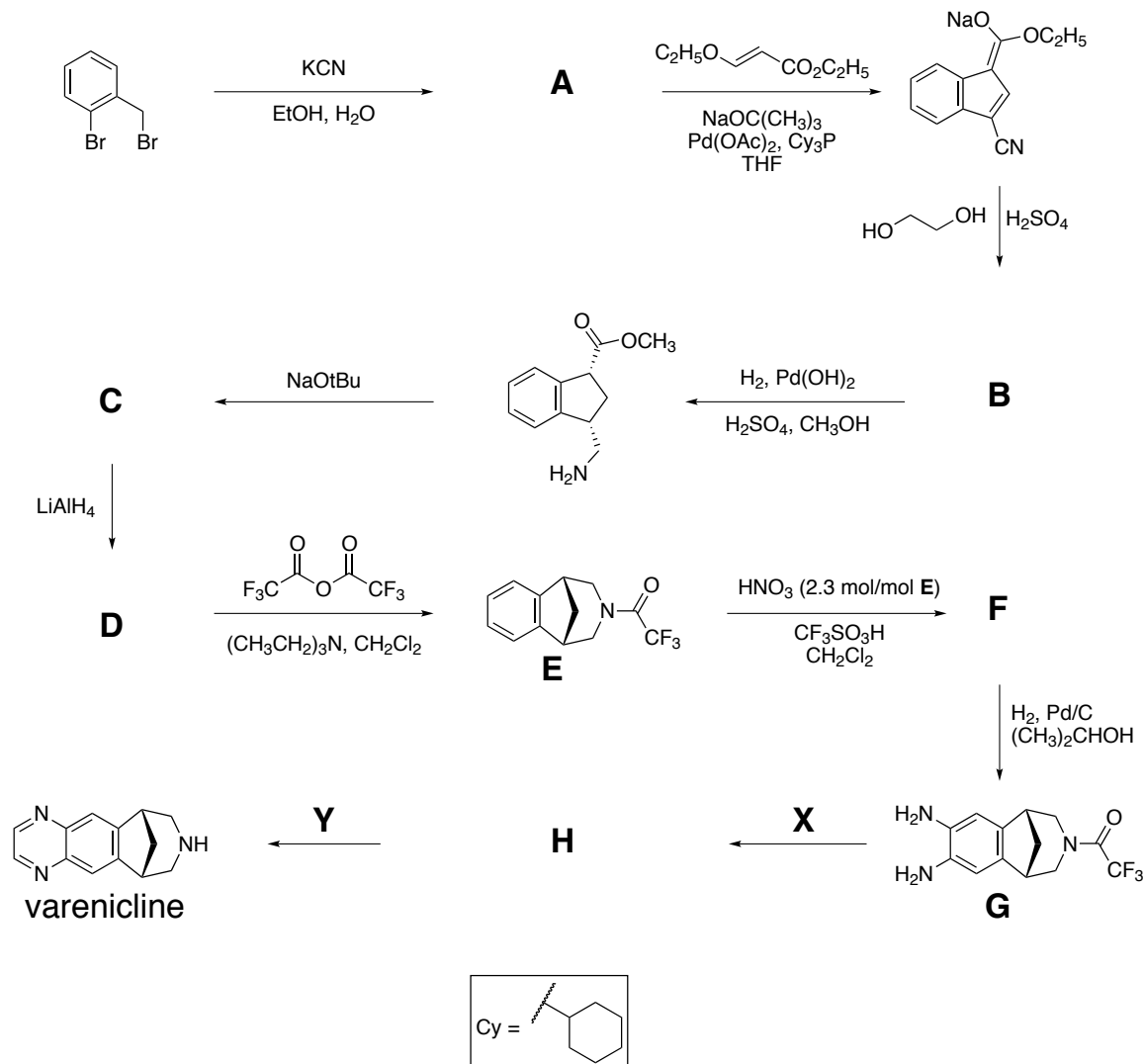


ΠΡΟΒΛΗΜΑ 6

6.6 % του συνόλου

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

Το Varenicline είναι μια ένωση που χρησιμοποιείται ως φάρμακο για την αντιμετώπιση του εθισμού στο κάπνισμα. Πιο κάτω φαίνεται η πορεία με την οποία μπορεί να γίνει η σύνθεση της Varenicline. Όλες οι ενώσεις που συμβολίζονται με τα γράμματα (A-H) είναι μη φορτισμένες, και μπορούν να απομονωθούν.



Name:

Code: GRC2

a. Πρότεινε μία δομή για την ένωση **A**.

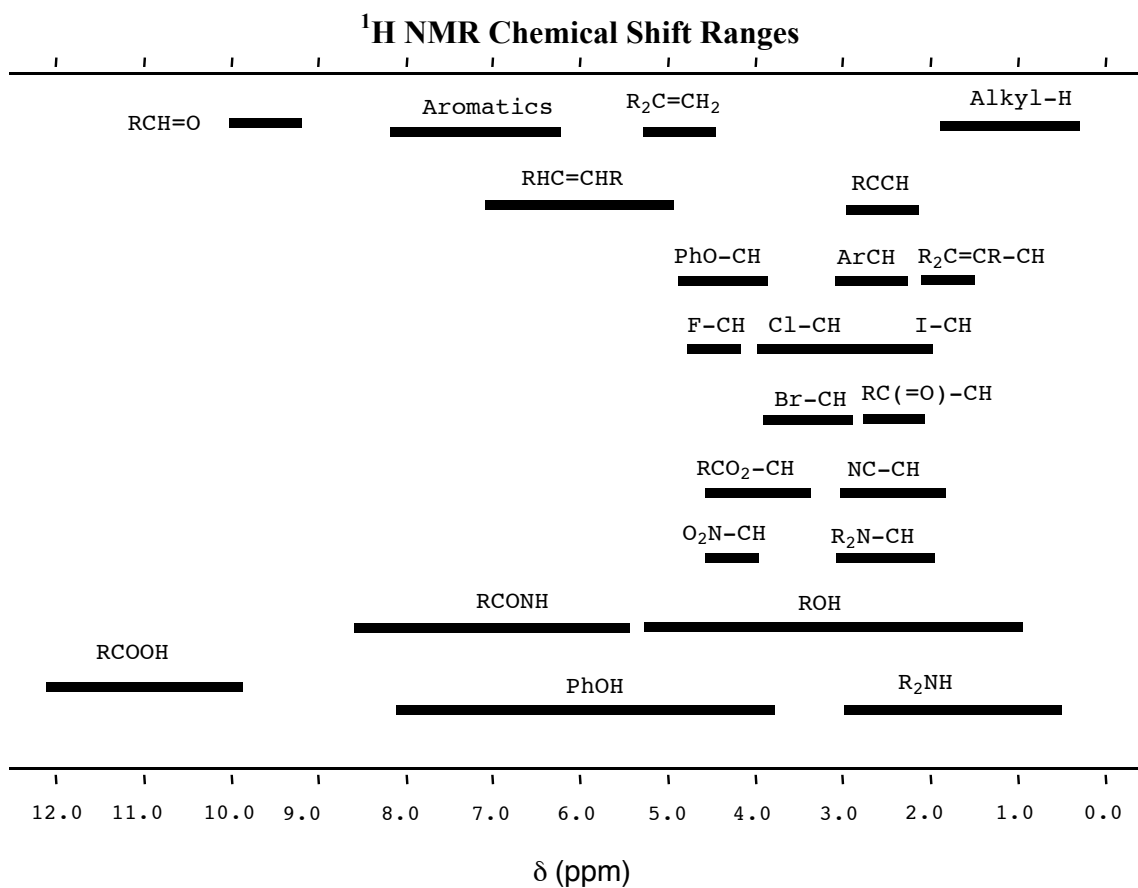
A



Name:

Code: GRC2

b. Πρότεινε μία δομή για την ένωση **B** που να συμφωνεί με τα ακόλουθα δεδομένα ^1H -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)



Name:

Code: GRC2

c. Πρότεινε μία δομή για καθεμιά από τις ενώσεις **C**, **D** και **F**.

C	D
F	

d. Πρότεινε τα αντιδραστήρια **X** και **Y** που απαιτούνται για τη μετατροπή της ένωσης **G** σε varenicline και να γράψεις το συντακτικό τύπο του απομονωμένου ενδιάμεσου προϊόντος **H**, της πορείας αυτής.

X	Y
H	

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 7

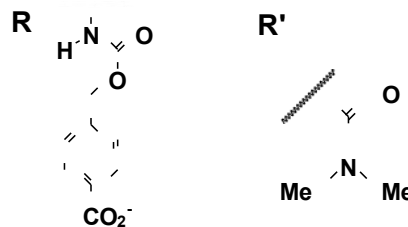
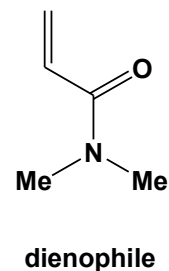
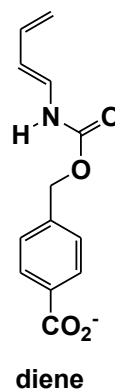
7.5 % του συνόλου

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

Ένα τεχνητό ένζυμο σχεδιάστηκε για να ενώνει τα δύο μόρια (υποστρώματα) που φαίνονται πιο κάτω (διένιο και διενιόφιλο) και να δρα ως καταλύτης για την Diels-Alder αντίδραση που γίνεται μεταξύ τους.

- a. Υπάρχουν οκτώ πιθανά προϊόντα από την αντίδραση Diels-Alder μεταξύ αυτών των δύο μορίων όταν δεν χρησιμοποιείται ένζυμο.

i. Στα τετράγωνα που δίνονται πιο κάτω να σχεδιάσετε τις δομές **οποιαδήποτε** δύο από τα πιθανά προϊόντα, τα οποία να είναι **τοποϊσομερή** (regioisomers) μεταξύ τους. Στις δομές που θα κάνετε να χρησιμοποιήσετε σφίγγες (—) και παύλες (.....) για να δείξετε την στερεοϊσομέρεια του κάθε προϊόντος. Να χρησιμοποιήσετε το **R** και το **R'** που δίνονται πιο κάτω για να δείξετε τους υποκαταστάτες των μορίων που δεν εμπλέκονται άμεσα στην αντίδραση.



--	--

ii. Στα τετράγωνα που δίνονται πιο κάτω να σχεδιάσετε τις δομές **οποιαδήποτε** δύο από τα πιθανά προϊόντα, τα οποία να είναι **εναντιομερή** μεταξύ τους. Στις δομές αυτές να χρησιμοποιήσετε σφήνες (—) και παύλες (.....) για να δείξετε τη στερεοϊσομέρεια του κάθε προϊόντος. Να χρησιμοποιήσετε το **R** και **R'** όπως στο μέρος (i).

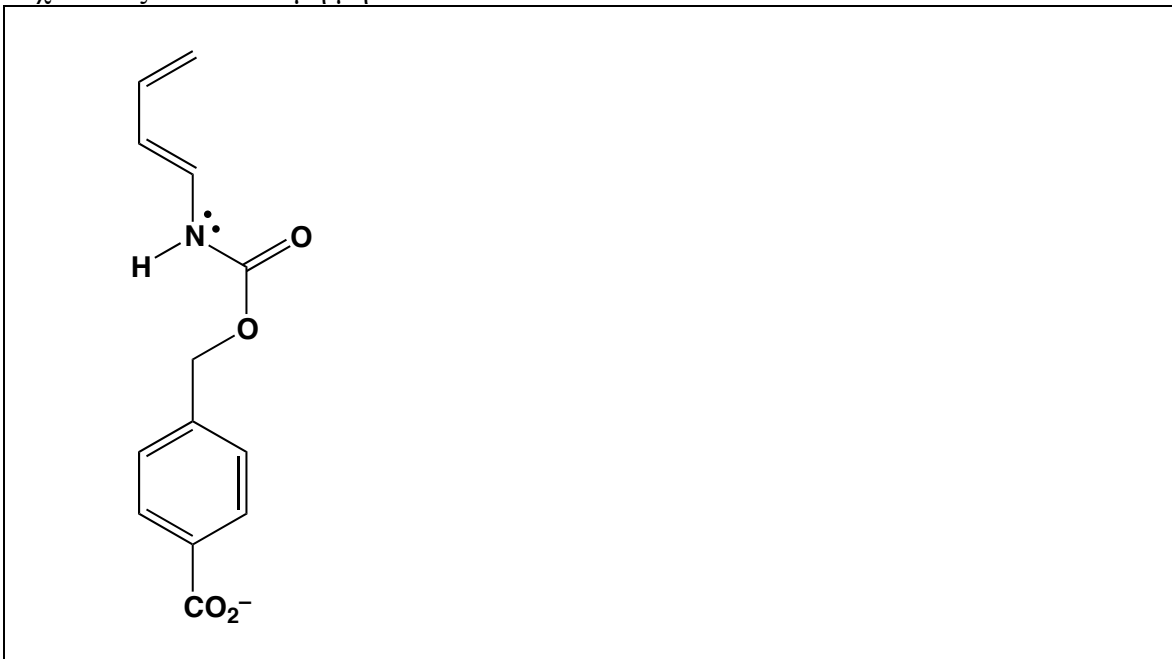
--	--

iii. Στα τετράγωνα που δίνονται πιο κάτω να σχεδιάσετε τις δομές **οποιαδήποτε** δύο από τα πιθανά προϊόντα, τα οποία να είναι **διαστερεοϊσομερή** μεταξύ τους. Στις δομές που θα κάνετε να χρησιμοποιήσετε σφήνες (—) και παύλες (.....) για να δείξετε τη στερεοϊσομέρεια του κάθε προϊόντος. Να χρησιμοποιήσετε το **R** και **R'** όπως στο μέρος (i).

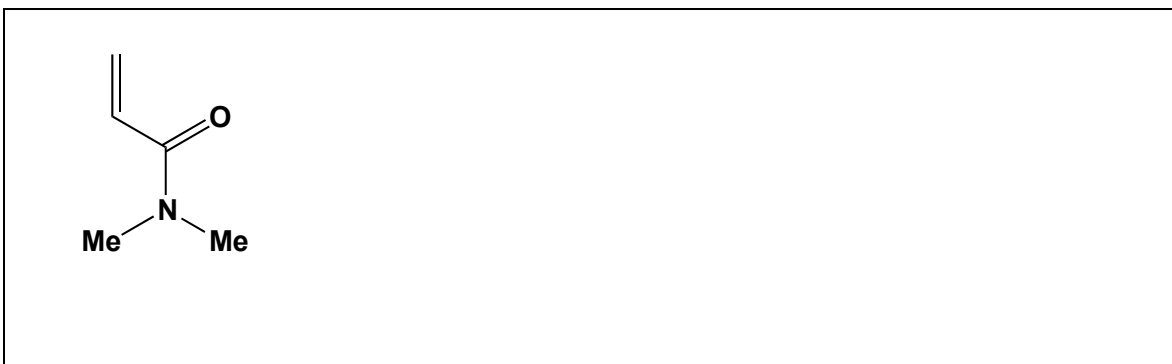
--	--

b. Η ταχύτητα και η τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης Diels-Alder εξαρτάται από το βαθμό της ηλεκτρονιακής συμπληρωματικότητας (electronic complementarity) μεταξύ των δύο αντιδρώντων. Πιο κάτω δίνεται η δομή του διένιου και του διενόφιλου από το μέρος **a**.

i. Κύκλωσε το άτομο του άνθρακα στο διένιο που έχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και γι αυτό μπορεί να δράσει ως δότης ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση. Για να υποστηρίξεις την απάντησή σου, σχεδίασε μια δομή συντονισμού του διένιου στο τετράγωνο που δίνεται. Δείξε το φορτίο σε όλα τα άτομα της δομής συντονισμού που σχεδίασες όταν είναι μη μηδενικό.



ii. Κύκλωσε το άτομο του άνθρακα στο διενόφιλο που έχει μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και γι αυτό μπορεί να δράσει ως δέκτης ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση. Για να υποστηρίξεις την απάντησή σου, σχεδίασε μια δομή συντονισμού του διενόφιλου στο τετράγωνο που δίνεται. Δείξε το φορτίο σε όλα τα άτομα της δομής συντονισμού που σχεδίασες όταν είναι μη μηδενικό.



Name:

Code: GRC2

iii. Με βάση τη δουλειά σου στο μέρος **(i)** και **(ii)** να προβλέψεις την τοποχημεία της αντίδρασης Diels-Alder, χωρίς τη χρήση καταλύτη, μεταξύ του διενίου και του διενόφιλου, σχεδιάζοντας το κύριο προϊόν. Δε χρειάζεται να δείξεις τη στερεοχημεία του προϊόντος στο σχέδιό σου.

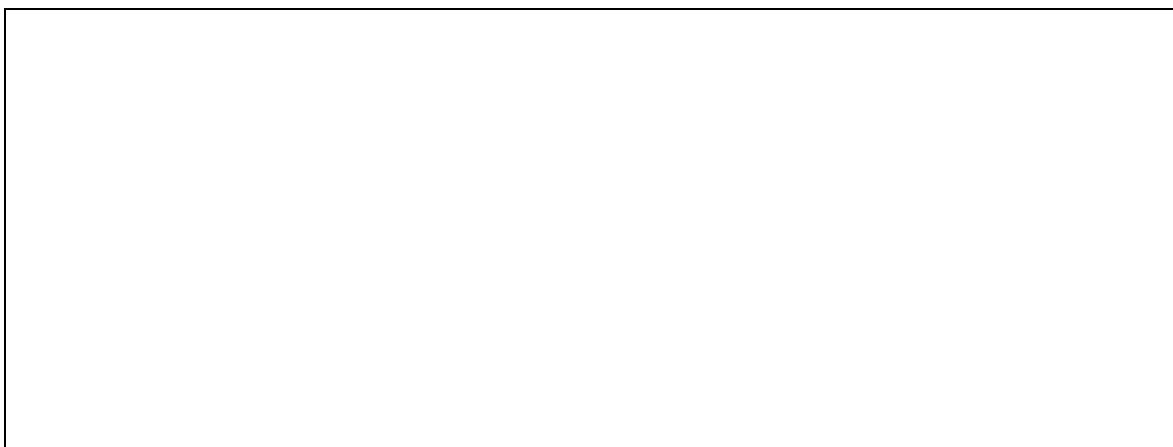
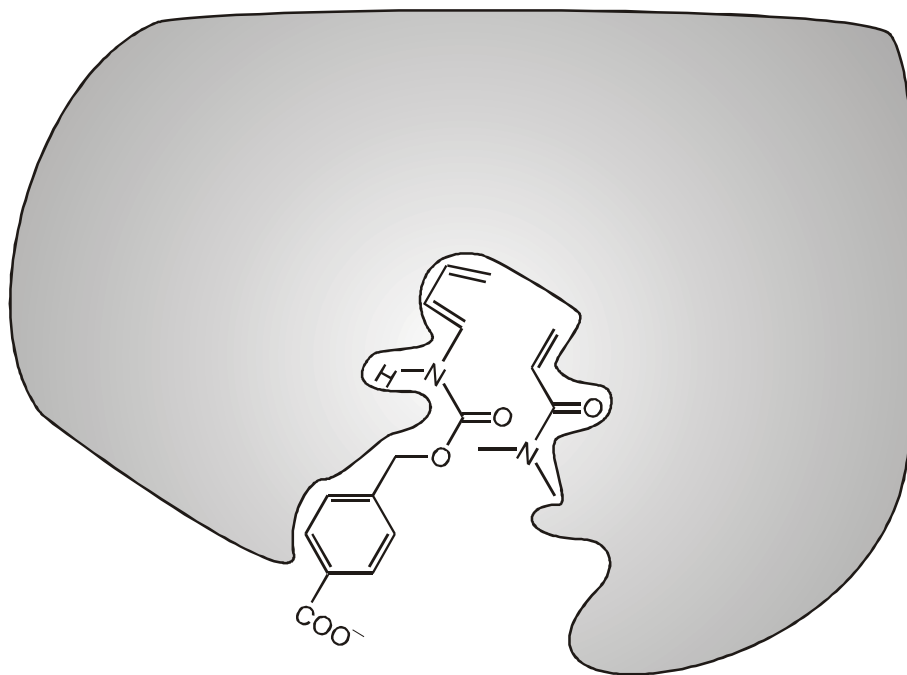


Name:

Code: GRC2

c. Το πιο κάτω σχέδιο δείχνει τα αντιδραστήρια Diels-Alder όπως είναι ενωμένα πριν περάσουν στο μεταβατικό στάδιο για τη δημιουργία του προϊόντος στην ενεργή περιοχή του τεχνητού ενζύμου. Η γκριζα περιοχή δείχνει την επίπεδη εγκάρσια τομή στο ένζυμο. Όταν τα δύο μόρια είναι ενωμένα στην ενεργή περιοχή του ενζύμου που φαίνεται, το διενόφιλο είναι **κάτω** από το επίπεδο της εγκάρσιας τομής, ενώ το διένιο είναι από **πάνω**.

Στο τετράγωνο που δίνεται πιο κάτω, σχεδίασε τη δομή του προϊόντος της αντίδρασης που καταλύεται με το ένζυμο. Στο σχέδιο σου δείξε τη στεreoχημεία του προϊόντος και χρησιμοποίησε το **R** και **R'** όπως στο ερώτημα **a**.



d. Αφού μελετήσεις τις πιο κάτω προτάσεις που αφορούν στα ένζυμα (τεχνητά και φυσικά), να επιλέξεις αν είναι ορθές ή λανθασμένες, κυκλώνοντας αντίστοιχα τη λέξη «ορθή» ή «λανθασμένη» σε κάθε περίπτωση.

i. Τα ένζυμα δεσμεύονται καλύτερα στο μεταβατικό στάδιο από ότι στα αντιδρώντα ή προϊόντα της αντίδρασης.

Ορθή **Λανθασμένη**

ii. Τα ένζυμα μεταβάλουν τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης για να ευνοήσουν τα προϊόντα.

Ορθή **Λανθασμένη**

iii. Η εντροπία ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιείται ένζυμο ως καταλύτης από ότι όταν δε χρησιμοποιείται.

Ορθή **Λανθασμένη**

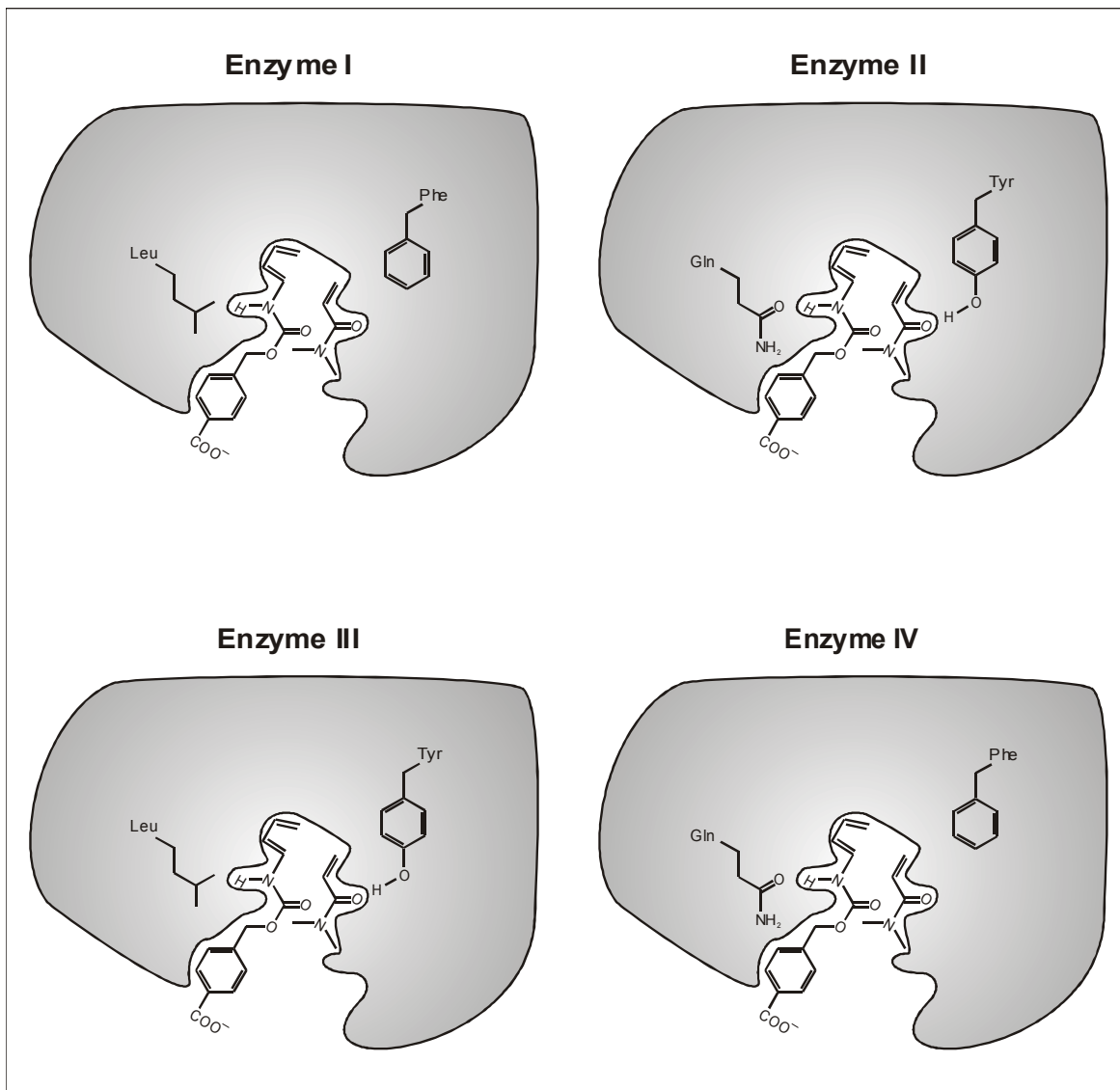
Name:

Code: GRC2

e. Παρασκευάστηκαν τροποποιημένες εκδόσεις των τεχνητών ενζύμων με διαφορετική καταλυτική δράση (ένζυμα I, II, III, και IV, που φαίνονται στο πιο κάτω σχέδιο). Τα ένζυμα διαφέρουν μεταξύ τους κατά δύο μόνο αμινοξέα που φαίνονται στο σχήμα. Να πάρεις ως δεδομένο ότι οι λειτουργικές ομάδες των ενζύμων είναι πολύ κοντά στο αντίστοιχο κομμάτι των αντιδρώντων, όταν σχηματίζουν τη μεταβατική κατάσταση στην ενεργή πλευρά του ενζύμου.

Από τα τέσσερα ένζυμα ποιο θα προκαλέσει τη μεγαλύτερη αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης Diels-Alder σε σύγκριση με την περίπτωση που δε χρησιμοποιείται καταλύτης;

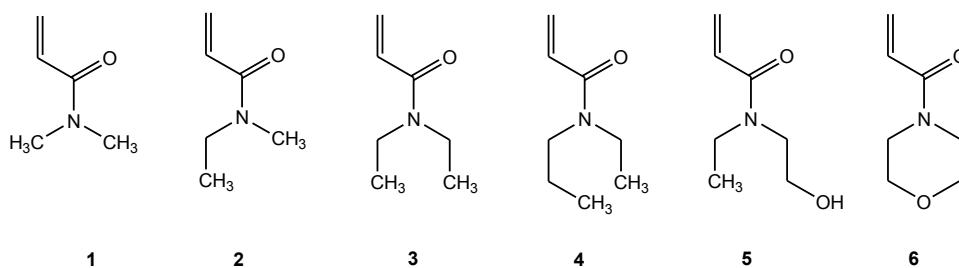
Ένζυμο #



Name:

Code: GRC2

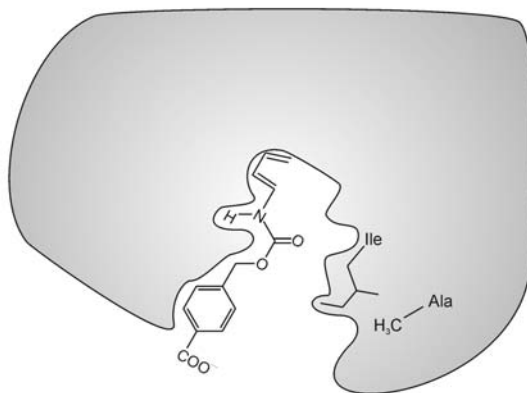
f. Για τον έλεγχο της καταλυτικής ικανότητας των ενζύμων V και VI (βλέπε πιο κάτω), σε κάθε ξεχωριστό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν τα διενόφιλα αντιδραστήρια 1-6 που φαίνονται πιο κάτω.



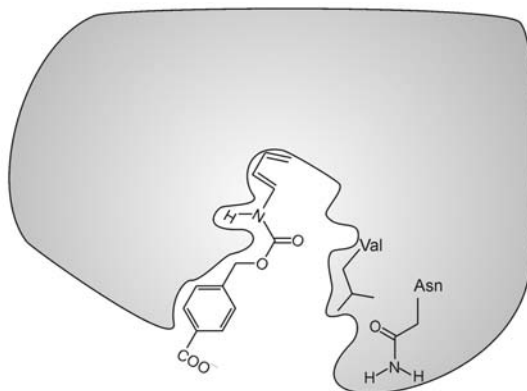
Το διενόφιλο 1 αντέδρασε πιο γρήγορα όταν η αντίδραση καταλύθηκε με το τεχνητό ένζυμο V (βλέπε πιο κάτω) ενώ το τεχνητό ένζυμο VI αύξησε τη ταχύτητα της αντίδρασης όταν χρησιμοποιήθηκε με διαφορετικό διενόφιλο. Από τα έξι διενόφιλα που δίνονται πιο πάνω πιο αναμένεις να αντιδρά πιο γρήγορα παρουσία του ενζύμου VI στην αντίδραση Diels-Alder;

Διενόφιλο #

Enzyme V



Enzyme VI

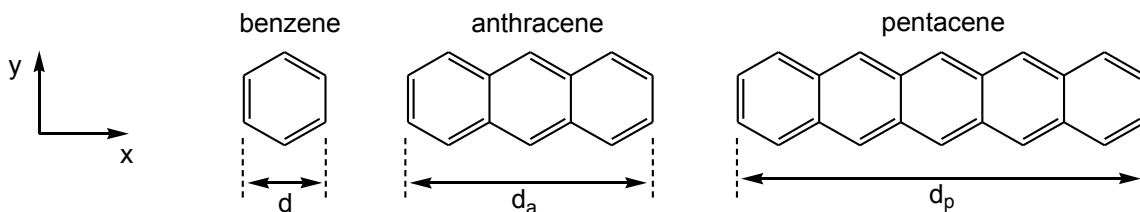


ΠΡΟΒΛΗΜΑ 8

8.3% του συνόλου

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%

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι ρυπαντές της ατμόσφαιρας, συστατικά των οργανικών διόδων χαμηλής εκπομπής και συστατικά του μέσου διαστρικού χώρου. Αυτό το πρόβλημα πραγματεύεται τα λεγόμενα γραμμικά PAHs, δηλαδή με αυτά που αποτελούνται από ένα μόνο βενζολικό δακτύλιο, έως εκείνα που αν και αποτελούνται μόνο από βενζολικούς δακτυλίους, το μήκος τους ποικίλει. Συγκεκριμένα παραδείγματα είναι το βενζόλιο, το anthracene και το pentacene των οποίων η δομή φαίνεται παρακάτω. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από το μήκος τους και την έκταση απεντοπισμού του π ηλεκτρονιακού νέφους σε αυτά τα μόρια.



- a. Η απόσταση κατά μήκος του βενζολικού δακτυλίου είναι $d=240$ pm. Χρησιμοποίησε αυτή την πληροφορία για να υπολογίσεις τις αποστάσεις d_a και d_p , κατά μήκος του άξονα x, για το anthracene και το pentacene αντίστοιχα.

Για την anthracene, $d_a =$

Για την pentacene, $d_p =$

- b. Για απλοποίηση, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα π ηλεκτρόνια του βενζολίου έχουν περιοριστεί σε ένα τετράγωνο. Σε αυτό το μοντέλο, τα συζυγικά π ηλεκτρόνια των PAHs μπορούν να θεωρηθούν ως ελεύθερα σωματίδια μέσα σε ένα ορθογώνιο κουτί, δύο διαστάσεων, στο επίπεδο x-y.

Για ηλεκτρόνια μέσα σε ένα κουτί δύο διαστάσεων επί των αξόνων x και y, οι κβαντισμένες ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων δίνονται από τη σχέση:

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

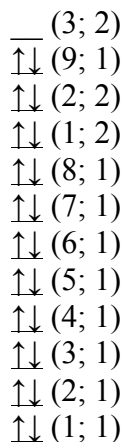
Σε αυτή την εξίσωση, n_x και n_y είναι οι κβαντικοί αριθμοί της ενεργειακής κατάστασης και είναι ακέραιοι μεταξύ 1 και ∞ , h είναι η σταθερά του Planck, m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και L_x και L_y είναι οι διαστάσεις του κουτιού.

Για αυτό το πρόβλημα, θεώρησε τα π ηλεκτρόνια των PAHs ως σωματίδια μέσα σε ένα κουτί δύο διαστάσεων. Σε αυτή την περίπτωση, οι κβαντικοί αριθμοί n_x και n_y , είναι **ανεξάρτητοι**.

- i. Για αυτό το πρόβλημα, λάβε ως δεδομένο ότι κάθε βενζολικός δακτύλιος έχει διαστάσεις x και y που η καθεμιά έχει μήκος d . Φτιάξε ένα γενικό τύπο για τις κβαντισμένες ενέργειες των γραμμικών PAHs, ως συνάρτηση των κβαντικών αριθμών n_x και n_y , του μήκους d , του αριθμού των συνδεδεμένων δακτυλίων w , και των θεμελιωδών σταθερών h και m_e .

- ii. Το παρακάτω διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του pentacene, δείχνει ποιοτικά τις ενέργειες και τους κβαντικούς αριθμούς n_x , n_y , για όλες τις στάθμες που είναι κατειλημμένες με π ηλεκτρόνια και για τη χαμηλότερης ενέργειας στάθμη που είναι ελεύθερη, με τα ηλεκτρόνια αντίθετου spin να παριστάνονται ως βέλη που δείχνουν πάνω ή κάτω. Οι στάθμες έχουν παρασταθεί ως $(n_x; n_y)$.

Pentacene:



Το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών της anthracene απεικονίζεται παρακάτω. Σημείωσε ότι κάποιες ενεργειακές στάθμες μπορεί να έχουν την ίδια ενέργεια. Συμπλήρωσε το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών με το σωστό πλήθος των π-ηλεκτρονίων του anthracene, παριστάνοντας τα ηλεκτρόνια με βέλη που δείχνουν πάνω ή κάτω. Επίσης, τα κενά στις παρενθέσεις του διαγράμματος είναι οι κβαντικοί αριθμοί n_x , n_y , τους οποίους καλείσαι να προσδιορίσεις. Συμπλήρωσε αυτά τα κενά με τις σχετικές τιμές των n_x και n_y για κάθε συμπληρωμένη και για τις χαμηλότερες κενές ενεργειακές στάθμες.

Anthracene:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Χρησιμοποίησε αυτό το μοντέλο για να δημιουργήσεις ένα διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του βενζολίου και συμπλήρωσε τις σχετικές ενεργειακές στάθμες με ηλεκτρόνια. Βάλε τίτλο σε κάθε ενεργειακή στάθμη του διαγράμματος με αναφορά στα n_x και n_y . Μη θεωρήσεις ότι χρησιμοποιώντας το μοντέλο του σωματιδίου εγκλωβισμένου σε κουτί δίνει ίδιες ενεργειακές στάθμες με άλλα μοντέλα.

Name:

Code: GRC2

iv. Συχνά η δραστηριότητα των PAHs, είναι αντιστρόφως ανάλογη του ενεργειακού χάσματος ΔE μεταξύ της υψηλότερης ενεργειακής στάθμης που είναι κατειλημμένη με π -ηλεκτρόνια και της χαμηλότερης κενής ενεργειακής στάθμης. Υπολόγισε το ενεργειακό χάσμα ΔE (σε Joules), μεταξύ της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής στάθμης και της χαμηλότερης κενής ενεργειακής στάθμης για το βενζόλιο, το anthracene και το pentacene. Χρησιμοποίησε τα αποτελέσματα από τα ερωτήματα (ii) και (iii) για την anthracene και ή το βενζόλιο αντίστοιχα, ή χρησιμοποίησε τη στάθμη (2,2) ως την υψηλότερη κατειλημμένη και τη στάθμη (3,2) ως τη χαμηλότερη κενή για αυτές τις δύο ενώσεις (αυτές μπορεί να μην είναι οι πραγματικές τιμές).

ΔE για το βενζόλιο:

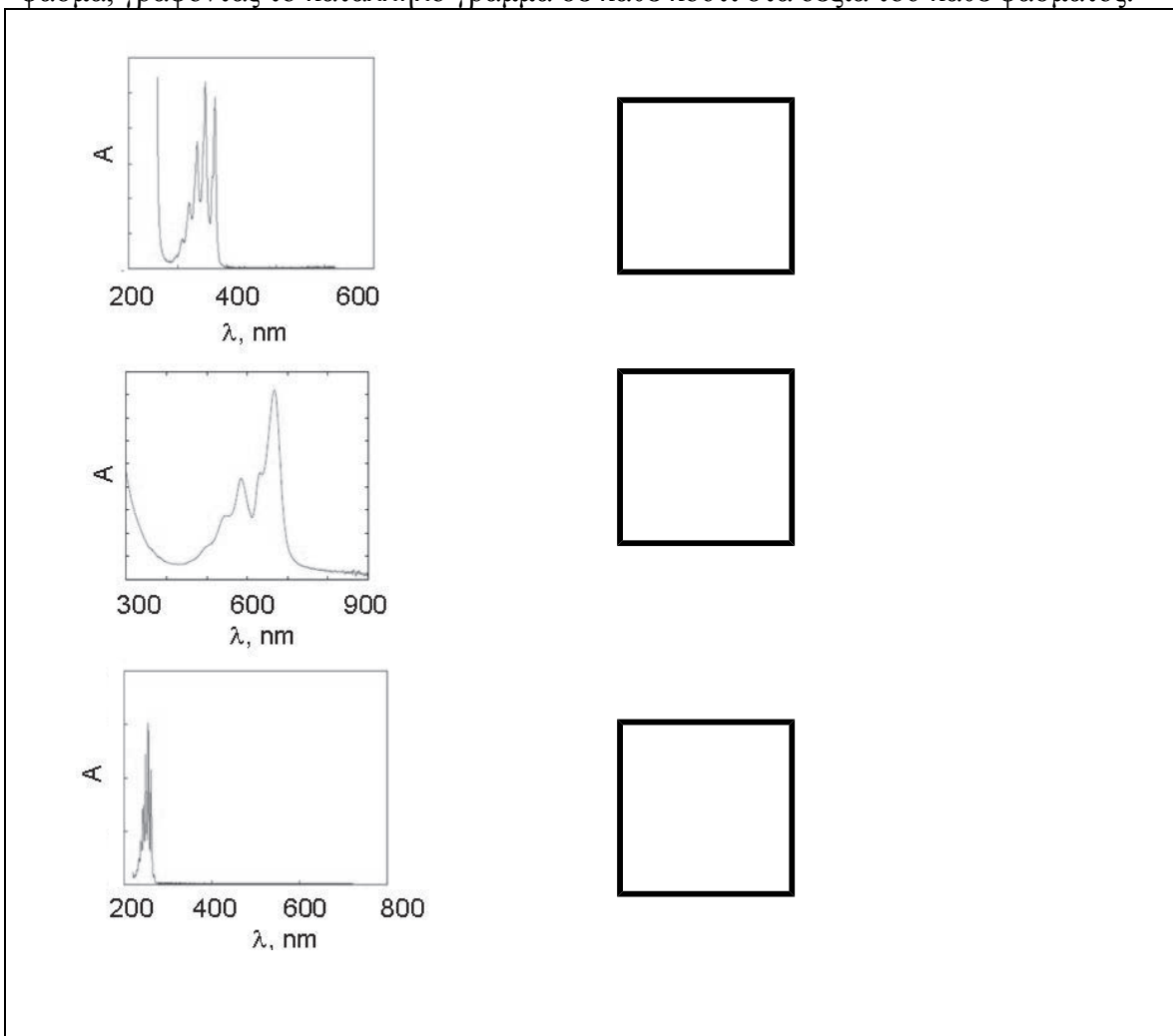
ΔE για το anthracene:

ΔE για το pentacene:

Διάταξε το βενζόλιο (**B**), το anthracene (**A**) και το pentacene (**P**) σε αύξουσα σειρά δραστηριότητας, γράφοντας τα αντίστοιχα γράμματα από αριστερά προς τα δεξιά στο παρακάτω κουτί.

Ελάχιστη δραστηριότητα -----> Μέγιστη δραστηριότητα

ν. Το ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης (μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος) για το βενζόλιο (**B**), το anthracene (**A**) και το pentacene (**P**), απεικονίζονται παρακάτω. Βασιζόμενος σε ποιοτική κατανόηση του μοντέλου του σωματιδίου μέσα σε κουτί, επίδειξε ποια ένωση αντιστοιχεί σε ποιο φάσμα, γράφοντας το κατάλληλο γράμμα σε κάθε κουτί στα δεξιά του κάθε φάσματος.

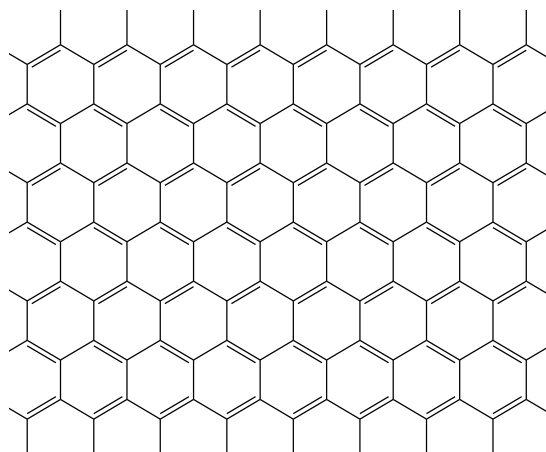


ς. Το graphene είναι ένα φύλλο από άτομα άνθρακα, παραταγμένα σε ένα κυψελοειδές μοτίβο δύο διαστάσεων. Μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακραία περίπτωση ενός πολυαρωματικού υδρογονάνθρακα με ουσιαστικά άπειρο μήκος στις δύο διαστάσεις. Το βραβείο Νόμπελ για τη Φυσική, απονεμήθηκε το 2010 στους Andrei Geim και Konstantin Novoselov για τα καινοτόμα τους πειράματα με graphene.

Name:

Code: GRC2

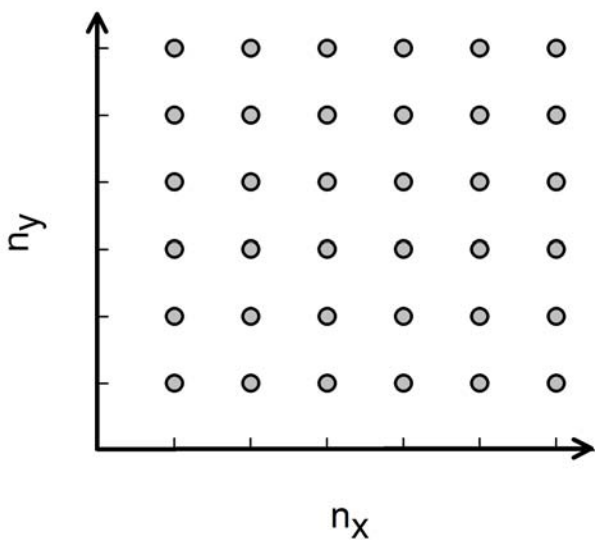
Θεώρησε ένα φύλλο από graphene με επίπεδες διαστάσεις 25nm επί 25nm. Ένα τμήμα αυτού του φύλλου παρουσιάζεται παρακάτω.



i. Το εμβαδόν μιας εξάγωνης 6-ανθρακικής μονάδας είναι $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Υπολόγισε το πλήθος των π ηλεκτρονίων μέσα σε ένα (25nm επί 25nm) φύλλο του graphene. Για αυτό το πρόβλημα μπορείς να αγνοήσεις τα ηλεκτρόνια στις άκρες (δηλαδή αυτά που είναι έξω από τα ολόκληρα εξάγωνα της εικόνας).

ii. Μπορούμε να θεωρήσουμε τα π ηλεκτρόνια του graphene ως ελεύθερα ηλεκτρόνια σε μια επιφάνεια δύο διαστάσεων.

Σε συστήματα που περιλαμβάνουν μεγάλο πλήθος ηλεκτρονίων, δεν υπάρχει μια και μοναδική, υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη. Αντ' αυτού, υπάρχουν πολλές καταστάσεις με σχεδόν την ίδια ενέργεια, πάνω από τις οποίες οι υπόλοιπες είναι κενές. Αυτές οι υψηλότερες κατειλημμένες στάθμες, ορίζουν την αποκαλούμενη στάθμη Fermi. Η στάθμη Fermi στο graphene, συνίσταται από πολλαπλούς συνδυασμούς των κβαντικών αριθμών n_x και n_y . Προσδιόρισε την ενέργεια της στάθμης Fermi για το τετράγωνο 25nm επί 25nm του graphene, σε σχέση με τη χαμηλότερη κατειλημμένη στάθμη. Η χαμηλότερη κατειλημμένη στάθμη έχει μη μηδενική ενέργεια, ωστόσο είναι αμελητέα και μπορεί να θεωρηθεί μηδέν. Για να λύσεις αυτό το πρόβλημα μπορεί να είναι βοηθητικό να παραστήσεις τις κβαντισμένες στάθμες (n_x, n_y), ως σημεία σε ένα πλέγμα δύο διαστάσεων (όπως φαίνεται παρακάτω) και θεώρησε πως τα ενεργειακά επίπεδα είναι συμπληρωμένα με ζεύγη ηλεκτρονίων. Για το πλήθος των ηλεκτρονίων χρησιμοποίησε το αποτέλεσμα από το ερώτημα (i) ή χρησιμοποίησε την τιμή 1000 (αυτή μπορεί να μην είναι η πραγματική τιμή).



iii. Η αγωγιμότητα των υλικών που μοιάζουν με το graphene είναι αντιστρόφως ανάλογη του ενεργειακού χάσματος μεταξύ της χαμηλότερης κενής ενεργειακής στάθμης και της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής στάθμης. Χρησιμοποίησε την ανάλυση και την κατανόηση της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων στα PAHs και το graphene για να προβλέψεις αν η αγωγιμότητα ενός τετραγώνου 25nm επί 25nm του graphene, σε δεδομένη θερμοκρασία, είναι λιγότερη (less), ίση (equal) ή μεγαλύτερη (greater) από την αγωγιμότητα ενός τετραγώνου 1m επί 1m του graphene (το οποίο είναι το μεγαλύτερο μέγεθος που επιτεύχθηκε μέχρι σήμερα). Κύκλωσε τη σωστή απάντηση:

less	equal	greater
------	-------	---------



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Name:

Code:

Οδηγίες (Εργαστηριακή Άσκηση 1)

- Αυτή η εργαστηριακή άσκηση αποτελείται 10 σελίδες μαζί με τα φύλλα απαντήσεων της.
- Έχεις 15 λεπτά για να διαβάσεις αυτό το φυλλάδιο πριν αρχίσεις τα πειράματα.
- Έχεις **2 ώρες και 15 min** για να ολοκληρώσεις την **Εργαστηριακή Άσκηση 1**.
- Μπορείς να ξεκινήσεις μόνο αφού σου δοθεί η **εντολή START**. Θα πρέπει να σταματήσεις οποιαδήποτε εργασία μόλις σου δοθεί η **εντολή STOP**. Καθυστερήση πέραν των 5 λεπτών θα οδηγήσει στην ακύρωση της εργαστηριακής σου εξέτασης. Μετά την **εντολή STOP να παραμείνεις στην εργαστηριακή σου θέση**. Ο επιτηρητής θα ελέγξει την εργαστηριακή σου θέση. Τα ακόλουθα θα πρέπει να έχουν παραμείνει στο πάγκο σου:
 - Το φυλλάδιο με τα θέματα και τις απαντήσεις (αυτό που κρατάτε τώρα)
- Αναμένεται ότι θα ακολουθήσεις τους **κανόνες ασφαλείας** που δίνονται στους κανονισμούς της Διεθνούς Ολυμπιάδας Χημείας. Ενώ είσαι στο εργαστήριο θα πρέπει να φοράς τα **γυαλιά ασφαλείας** του εργαστηρίου ή τα δικά σου γυαλιά οράσεως, εάν έχουν εγκριθεί. Μπορείς να χρησιμοποιήσεις **γάντια** όταν χειρίζεσαι τα χημικά αντιδραστήρια.
- Εάν παραβιάσεις τους κανόνες ασφαλείας θα λάβεις μόνο **ΜΙΑ ΠΡΟΕΙΔΟΠΟΙΗΣΗ** από τον επιτηρητή του εργαστηρίου. Στη δεύτερη παραβίαση θα αποβληθείς από το εργαστήριο με τελικό βαθμό μηδέν για τη συνολική εργαστηριακή εξέταση.
- Μη διστάσεις να ρωτήσεις τον επιτηρητή εργαστηρίου εάν έχεις οποιοσδήποτε απορίες που αφορούν στα θέματα ασφαλείας ή αν είναι ανάγκη να βγεις από το εργαστήριο.
- Επιτρέπεται να εργαστείς μόνο στο χώρο που σου δόθηκε.
- Να χρησιμοποιήσεις μόνο το στυλό που σου δόθηκε (όχι μολύβι) για να γράψεις τις απαντήσεις σου.
- Να χρησιμοποιήσεις την υπολογιστική μηχανή που σου παρέχεται.
- Όλα τα αποτελέσματα θα πρέπει να γράφονται στις κατάλληλες περιοχές του φύλλου απαντήσεων. Οτιδήποτε γραφτεί αλλού δεν θα βαθμολογηθεί. Χρησιμοποίησε το πίσω μέρος των σελίδων αν χρειάζεσαι πρόχειρες κόλλες.
- Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα “**Used Vials**” για την απόρριψη των χρησιμοποιημένων φιαλιδίων.
- Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα “**Liquid Waste**” για την απόρριψη των άχρηστων διαλυμάτων.
- Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα “**Broken Glass Disposal**” για τις χρησιμοποιημένες αμπούλες.
- Τα χημικά αντιδραστήρια **θα συμπληρωθούν** και ο εργαστηριακός εξοπλισμός **θα αντικατασταθεί χωρίς ποινή μόνο μια φορά**. Κάθε επόμενο ατύχημα θα οδηγεί στην **απώλεια 1 μονάδας** από το σύνολο των 40 μονάδων του εργαστηρίου.
- Η επίσημη αγγλική έκδοση αυτής της εξέτασης είναι στη διάθεση σου εάν ζητήσεις να τη δεις για διευκρινήσεις.

Name:

Code:

Χημικά Αντιδραστήρια και Όργανα (Εργαστηριακή Άσκηση 1)

Αντιδραστήρια (με έντονα γράμματα φαίνεται αυτό που αναγράφεται στις ετικέτες των συσκευασιών)

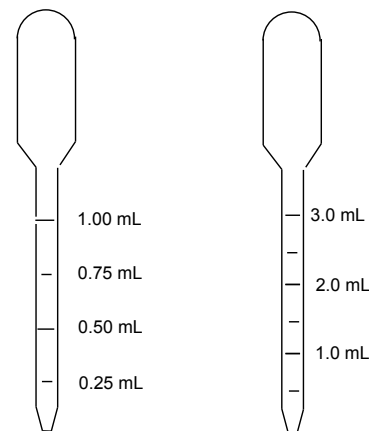
	Risk Phrase ⁺	Safety Phrase ⁺
50 mL υδατικού διαλύματος HCl ,* ~2 M σε φιάλη	R34, R37	S26, S45
10 mL υδατικού διαλύματος KI₃ ~0.01 M,* σε φιάλη με ετικέτα “ I₂ ”.		
Ακετόνη, (CH₃)₂CO , M = 58.08 g mol ⁻¹ , πυκνότητα = 0.791 g mL ⁻¹ , 10.0 mL σε φιαλίδιο	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64.12 g mol ⁻¹ , πυκνότητα = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL σε αμπούλα	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Βλέπε σελίδα 3 για τον ορισμό των φράσεων Κινδύνου και Ασφάλειας (Risk and Safety Phrases).

* Η ακριβής μοριακότητα αναγράφεται στην ετικέτα με τη συγκέντρωση να αναγράφεται πριν από το όνομα της ουσίας.

Εξοπλισμός –Kit#1

- Μία γυάλινη φιάλη γεμάτη με απεσταγμένο νερό
- 15 γυάλινα φιαλίδια των 20-mL με βιδωτό καπάκι από Teflon.
- 10 αριθμημένα πλαστικά σιφώνια του 1-mL από πολυαιθυλένιο με υποδιαίρεση ανά 0.25 mL
- 10 αριθμημένα πλαστικά σιφώνια των 3-mL από πολυαιθυλένιο με υποδιαίρεση ανά 0.5 mL
- ένα ψηφιακό χρονόμετρο (stopwatch)



Name:

Code:

Risk and Safety Phrases (Εργαστηριακή Άσκηση 1)

R11 Εξαιρετικά εύφλεκτο

R34 Προκαλεί έγκαυμα

R36 Ερεθίζει τα μάτια

R37 Ερεθίζει το αναπνευστικό σύστημα

R66 Συστηματική έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα δέρματος ή σκασίματα στο δέρμα

R67 Οι ατμοί μπορεί να προκαλέσουν υπνηλία ή ζαλάδα

S9 Διατηρήστε το δοχείο σε καλά αεριζόμενο χώρο

S16 Κρατείστε μακριά από εστίες ανάφλεξης

S26 Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό και ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή

S45 Σε περίπτωση ατυχήματος ή αν αισθανθείτε αδιαθεσία, ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή

Name:

Code:

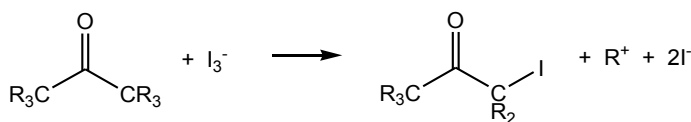
Εργαστηριακή Άσκηση 1**18% του συνόλου**

a	B	c	d	e	f	g	Task 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Κινητικό και Ισοτοπικό Φαινόμενο και Μηχανισμός Ιωδίσωσης της Ακετόνης

Οι ανακαλύψεις που σχετίζονται με τους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων καθορίζουν την πρόοδο στην κατάλυση και στη σύνθεση. Ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία για τη διερεύνηση του μηχανισμού μίας αντίδρασης είναι η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης, διότι οι τρόποι με τους οποίους η ταχύτητα της αντίδρασης μεταβάλλεται, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, εξαρτώνται από τον μηχανισμό της αντίδρασης. Ένα δεύτερο ισχυρό εργαλείο είναι η μελέτη ισοτοπικά επίσημασμένων μορίων. Ενώ τα ισότοπα παρουσιάζουν παρόμοια δραστηριότητα υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στις ταχύτητες των αντιδράσεων, λόγω της διαφοράς στην ατομική μάζα.

Στην εργασία αυτή θα χρησιμοποιήσεις και κινητικά και ισοτοπικά φαινόμενα τα οποία θα σου παρέχουν πληροφορίες για την ιωδίσωση της ακετόνης σε όξινο υδατικό διάλυμα:



R = H or D

Η αντίδραση ακολουθεί το νόμο της ταχύτητας

$$\text{Ταχύτητα αντίδρασης (Rate)} = k[\text{acetone}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας και οι ακέραιοι εκθέτες m , n και p είναι οι επιμέρους τάξεις της αντίδρασης, 4 παράμετροι τις οποίες καλείσαι να προσδιορίσεις. Θα συγκρίνεις επίσης τη δραστηριότητα της ακετόνης με αυτήν της επίσημασμένης ακετόνης- d_6 , στην οποία 6 άτομα πρωτίου (^1H) έχουν αντικατασταθεί από άτομα δευτερίου (^2H , D), με σκοπό να προσδιορίσεις το ισοτοπικό φαινόμενο ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) της αντίδρασης. Από τα δεδομένα αυτά θα εξαγάγεις συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης.

Παρακαλώ διάβασε όλη την περιγραφή της εργασίας και προγραμματίσε την εργασία σου πριν ξεκινήσεις.

Name:

Code:

Διαδικασία

Η ταχύτητα αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Κατάγραψε τη θερμοκρασία δωματίου στο χώρο που εργάζεσαι (ρώτησε τον επιτηρητή που υπάρχει στο χώρο):

°C

Οδηγίες για τη χρήση του ψηφιακού χρονόμετρου (stopwatch)

- (1) Πίεσε το πλήκτρο [MODE] μέχρι η εικόνα **COUNT UP** να εμφανιστεί στην οθόνη.
- (2) Για να ξεκινήσεις τη χρονομέτρηση πίεσε το πλήκτρο [START/STOP].
- (3) Για να σταματήσεις τη χρονομέτρηση πίεσε ξανά το πλήκτρο [START/STOP].
- (4) Για να καθαρίσεις την οθόνη πίεσε το πλήκτρο [CLEAR].

Γενική Διαδικασία

Υπολόγισε τους όγκους του υδροχλωρικού οξέος, του απεσταγμένου νερού και του διαλύματος τριωδιούχου καλίου (με την ετικέτα “I₂”) που θα επιλέξεις να χρησιμοποιήσεις και τοποθέτησε τους μέσα στο δοχείο (φιαλίδιο) της αντίδρασης. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων στο μίγμα της αντίδρασης πρέπει να βρίσκονται στις περιοχές τιμών που δίνονται παρακάτω (δεν είναι απαραίτητο να διερευνήσετε όλη την αναγραφόμενη περιοχή τιμών, αλλά οι τιμές πρέπει να μη βρίσκονται σε σημαντικό βαθμό έξω από τα όρια της περιοχής):

[H⁺]: Μεταξύ 0.2 και 1.0 M

[I₃⁻]: Μεταξύ 0.0005 και 0.002 M

[ακετόνη]: Μεταξύ 0.5 και 1.5 M

Για να εκκινήσει η αντίδραση, πρόσθεσε τον όγκο ακετόνης που επέλεξες στο διάλυμα που περιέχει τα υπόλοιπα αντιδραστήρια, σκέπασε γρήγορα το δοχείο της αντίδρασης (φιαλίδιο), ξεκίνα το χρονόμετρο και ανακίνησε έντονα μία φορά. Κατόπιν τοποθέτησέ το στην άκρη επάνω σε λευκό υπόβαθρο. Κατάγραψε τους όγκους των συστατικών που χρησιμοποίησες στον πίνακα που δίνεται στο ερώτημα (a). Κατά την τοποθέτηση των αντιδραστηρίων και κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μην αγγίζεις το φιαλίδιο κάτω από το επίπεδο του υγρού που βρίσκεται σε αυτό. Η πορεία της αντίδρασης, μπορεί να ελέγχεται οπτικά παρατηρώντας την εξαφάνιση του κιτρινο-καφέ χρώματος του διαλύματος του ιόντος triiodide (I₃⁻). Κατάγραψε το χρόνο που απαιτείται για την εξαφάνιση

Name:

Code:

του χρώματος. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση τοποθέτησε στην άκρη το φιαλίδιο και άφησέ το κλειστό, ώστε να αποφύγεις την έκθεσή σου στους ατμούς της ιωδοακετόνης.

Επανάλαβε το πείραμα, όσες φορές πιστεύεις ότι χρειάζεται, αλλάζοντας κάποιες από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Κατάγραψε τις συγκεντρώσεις όλων των συστατικών που χρησιμοποίησες στους πίνακες του ερωτήματος (c) που ακολουθεί.

Υπόδειξη: να μεταβάλλεις μία μόνο συγκέντρωση κάθε φορά.

Όταν τελειώσετε με τη μελέτη της ταχύτητας της αντίδρασης της ακετόνης πρέπει να εξετάσεις την ταχύτητα της αντίδρασης της ακετόνης- d_6 . Σου επισημαίνεται ότι ενώ η ποσότητα της ακετόνης είναι άφθονη, σου δίνονται μόνο 3.0 mL ακετόνης- d_6 λόγω της μεγαλύτερης τιμής αγοράς της ισοτοπικά επισημασμένης ουσίας. Γι αυτό, κάθε επιπλέον ποσότητα ακετόνης- d_6 που θα ζητηθεί θα έχει ένα βαθμό ποιότητος. **Όταν θα χρειαστεί να χρησιμοποιήσεις αυτό το αντιδραστήριο (ακετόνη- d_6) σήκωσε το χέρι σου και ο επιτηρητής θα ανοίξει την αμπούλα για σένα.** Οι υποκατεστημένες με δευτέριο ουσίες γενικά αντιδρούν πιο αργά από τις αντίστοιχες υποκατεστημένες με πρώτιο ενώσεις. Για το λόγο αυτό σου προτείνεται όταν θα εργαστείς με $(CD_3)_2CO$ να χρησιμοποιήσεις συνθήκες αντίδρασης που ευνοούν ταχύτερες αντιδράσεις.

Όταν ολοκληρώσεις την εργασία σου:

- α) άδειασε τη φιάλη νερού και τοποθέτησέ την μαζί με όλο τον εξοπλισμό που δε χρησιμοποιήθηκε στο κουτί που χαρακτηρίζεται ως “Kit #1”,
- β) τοποθέτησε τα χρησιμοποιημένα σιφώνια και τα πωματισμένα γυάλινα φιαλίδια στα αντίστοιχα χαρακτηρισμένα δοχεία στον απαγωγό,
- γ) Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα **Broken Glass Disposal** για να απορρίψεις όλα τα τεμάχια της άδειας αμπούλας.

Μπορείς να καθαρίσεις την επιφάνεια εργασίας σου μετά την εντολή STOP.

Name:

Code:

- a. Γράψε τα αποτελέσματα που αφορούν στην ακετόνη, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, στον παρακάτω πίνακα. Δεν απαιτείται η συμπλήρωση όλου του πίνακα.

Πείραμα	Όγκος διαλύματος HCl σε mL	Όγκος H_2O σε mL	Όγκος διαλύματος I_3^- σε mL	Όγκος $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ σε mL	Χρόνος μέχρι την εξαφάνιση του I_3^- σε s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

- b. Γράψε τα αποτελέσματα που αφορούν στην ακετόνη- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, στον παρακάτω πίνακα. Δεν απαιτείται η συμπλήρωση όλου του πίνακα.

Πείραμα	Όγκος διαλύματος HCl σε mL	Όγκος H_2O σε mL	Όγκος διαλύματος I_3^- σε mL	Όγκος $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ σε mL	Χρόνος μέχρι την εξαφάνιση του I_3^- σε s
1d					
2d					
3d					
4d					

Name:

Code:

c. Χρησιμοποίησε τους παρακάτω πίνακες για να υπολογίσεις συγκεντρώσεις και μέσες ταχύτητες για τις αντιδράσεις που μελέτησες. Θεώρησε δεδομένο ότι ο ολικός όγκος για κάθε μίγμα αντίδρασης είναι ίσος με το άθροισμα των όγκων των διαλυμάτων που ανέμιξες. **Για τον υπολογισμό των σταθερών ταχύτητας k (ερωτήματα e και f) δεν απαιτείται η χρήση των δεδομένων από όλα τα πειράματα που εκτέλεσες. Πρέπει όμως να σημειώσεις στη δεξιά στήλη του κάθε πίνακα (επιλέγοντας το κατάλληλο τετραγωνάκι) ποια πειράματα επέλεξες για τους υπολογισμούς των k και ποια όχι.**

(CH₃)₂CO:

Πείραμα	Αρχική [H ⁺], M	Αρχική [I ₃ ⁻], M	Αρχική [(CH ₃) ₂ CO], M	Μέση ταχύτητα εξαφάνισης του I ₃ ⁻ σε M s ⁻¹	Πείραμα για υπολογισμό της k_H ?	
					Yes	No
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

(CD₃)₂CO:

Πείραμα	Αρχική [H ⁺], M	Αρχική [I ₃ ⁻], M	Αρχική [(CD ₃) ₂ CO], M	Μέση ταχύτητα εξαφάνισης του I ₃ ⁻ σε M s ⁻¹	Πείραμα για υπολογισμό της k_D ?	
					Yes	No
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Name:

Code:

d. Δώσε τις ακέραιες τιμές της τάξης ως προς την $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, το I_3^- και το H^+ .

$$(\text{Ταχύτητα αντίδρασης}) \text{ rate} = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^m [\text{I}_3^-]^n [\text{H}^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Υπολόγισε τη σταθερά ταχύτητας k_{H} για την αντίδραση της ακετόνης, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, και δώσε τις μονάδες μέτρησης.

$k_{\text{H}} =$

f. Υπολόγισε τη σταθερά ταχύτητας k_{D} για την αντίδραση της ακετόνη- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, καθώς και την τιμή του λόγου $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (ισοτοπικό φαινόμενο της αντίδρασης).

$k_{\text{D}} =$

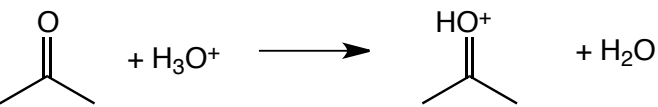
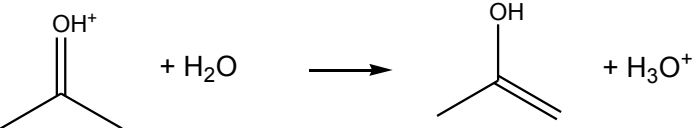
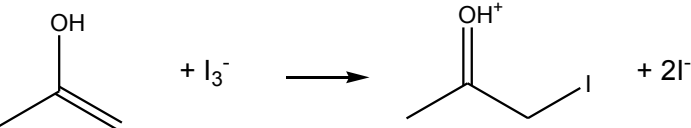
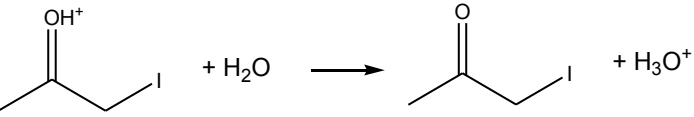
$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} =$

Name:

Code:

g. Από τα κινητικά δεδομένα και το ισοτοπικό φαινόμενο μπορείς να εξαγάγεις ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται ένας πιθανός μηχανισμός για την αντίδραση ιωδίσωσης της ακετόνης. Μία από τις αντιδράσεις είναι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (R.D.S.), ενώ όλα τα προηγούμενα στάδια καταλήγουν γρήγορα σε ισορροπία μετατοπισμένη προς την πλευρά των αντιδρώντων συστατικών.

Στο τετράγωνο στην πρώτη στήλη δεξιά κάθε σταδίου σημειώστε ✓ εάν ο πειραματικά προσδιοριζόμενος νόμος της ταχύτητας (από το μέρος d) είναι **σύμφωνος** με την επιλογή αυτού του σταδίου ως καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (R.D.S.) και X εάν ο προσδιοριζόμενος νόμος ταχύτητας **δεν είναι σύμφωνος** με τη θεώρηση του σταδίου αυτού ως R.D.S. Στο τετράγωνο στη δεύτερη στήλη στα δεξιά κάθε σταδίου σημειώσε ✓ εάν το πειραματικά προσδιοριζόμενο ισοτοπικό φαινόμενο (στο μέρος f) είναι **σύμφωνο** με την επιλογή αυτού του σταδίου ως καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (R.D.S.) και X εάν το προσδιοριζόμενο ισοτοπικό φαινόμενο **δεν είναι σύμφωνο** με τη θεώρηση του σταδίου αυτού ως R.D.S.

	R.D.S. σύμφωνο με το νόμο της ταχύτητας;	R.D.S. σύμφωνο με το ισοτοπικό φαινόμενο;
		
		
		
		

Οδηγίες (Εργαστηριακή Άσκηση 2)

- Η εξέταση αυτή έχει **13** σελίδες για την Εργαστηριακή Άσκηση 2 και για το Φύλλο Απαντήσεων.
- Έχεις **15 λεπτά** για να διαβάσεις αυτό το φυλλάδιο απαντήσεων πριν ξεκινήσεις τα πειράματα.
- Έχεις **2 ώρες και 45 λεπτά** για να ολοκληρώσεις την **Εργαστηριακή Άσκηση 2**. Όταν σχεδιάζεις την εργασία σου, να λάβεις υπόψη ότι ένα από τα βήματα απαιτεί 30 λεπτά.
- Ξεκίνησε μόνο όταν η εντολή **START (ξεκινήστε)** δοθεί. Θα πρέπει να σταματήσεις να εργάζεσαι αμέσως όταν η εντολή **STOP (σταματήστε)** ανακοινωθεί. Μια καθυστέρηση 5 λεπτών στο να εκτελέσεις αυτό, θα οδηγήσει σε ακύρωση της εργαστηριακής σου εξέτασης. Αφότου η εντολή **(τερματισμού) STOP** δοθεί, **περίμενε στη θέση σου στον εργαστηριακό πάγκο**. Ένας επιτηρητής θα ελέγξει τη θέση σου στον εργαστηριακό πάγκο. Τα ακόλουθα αντικείμενα θα πρέπει να **αφεθούν στον πάγκο σου**:

Το φυλλάδιο με την εργαστηριακή άσκηση / φύλλο απαντήσεων (αυτό το φυλλάδιο)

Μια πλάκα TLC (χρωματογραφία λεπτής στιβάδας) σε μια σακούλα που κλείνει (zipper storage bag) με τον κωδικό του μαθητή

Το φιαλίδιο με την επιγραφή «Product»

- Αναμένεται από εσένα να ακολουθήσεις τους **κανόνες ασφαλείας** που δόθηκαν από τον κανονισμό της IChO. Όσο βρίσκεσαι στο εργαστήριο, πρέπει να φοράς **γυαλιά προστασίας** ή τα δικά σου γυαλιά οράσεως και προστασίας, αν έχουν εγκριθεί. Να χρησιμοποιείς το **πούαρ** που παρέχεται. Μπορείς να φοράς **γάντια** όταν χειρίζεσαι χημικά.
- Θα λάβεις μόνο **ΜΙΑ ΠΡΟΕΙΔΟΠΟΙΗΣΗ** από τον επιτηρητή του εργαστηρίου αν παραβείς τους κανόνες ασφαλείας. Σε περίπτωση υποτροπής θα αποβληθείς από το εργαστήριο και θα μηδενιστείς για όλη την εργαστηριακή εξέταση.
- Μη διστάσεις να ρωτήσεις τον επιτηρητή αν έχεις οποιαδήποτε ερώτηση που αφορά θέματα ασφαλείας ή αν χρειάζεται να βγεις από το δωμάτιο εργασίας.
- Σου επιτρέπεται να εργάζεσαι μόνο στο χώρο που διατίθεται για εσένα.
- Να χρησιμοποιήσεις μόνο το στυλό που παρέχεται, για να γράψεις τις απαντήσεις σου (όχι το μολύβι).
- Να χρησιμοποιήσεις το κομπιουτεράκι (υπολογιστή τσέπης) που σου παρέχεται.
- Όλα τα αποτελέσματα θα πρέπει να γραφούν στις προβλεπόμενες περιοχές του φύλλου απαντήσεων. Οτιδήποτε έχει γραφεί αλλού δεν θα βαθμολογηθεί. Χρησιμοποίησε τη λευκή πίσω όψη των σελίδων αν χρειάζεσαι πρόχειρο.
- Χρησιμοποίησε το δοχείο με επιγραφή «Broken Glass Disposal» («Κάδος για Σπασμένα Γυαλικά») για την απόρριψη χρησιμοποιημένων φιαλιδίων.
- Χρησιμοποίησε το **δοχείο** με επιγραφή «Liquid Waste» («Απόρριψη Υγρών») για την απόρριψη διαλυμάτων.
- Χημικά και εργαστηριακά υλικά θα **επαναπληρώνονται ή αντικαθίστανται** χωρίς ποινή μόνο για το πρώτο ατύχημα. Κάθε επόμενη απώλεια θα έχει ως συνέπεια την **απώλεια 1 βαθμού** από το σύνολο των 40 βαθμών της πρακτικής εξέτασης.
- Η επίσημη Αγγλική έκδοση αυτής της εξέτασης είναι διαθέσιμη σε κάθε αίτημα, μόνο για διευκρινήσεις.

Name:

Code:

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων

1	1 1.00794 H 0.28																	18 2 4.00260 He 1.40		
2	3 6.941 Li	4 9.01218 Be	<p>Atomic number - \blacktriangleright 1 \blacktriangleleft \nearrow Atomic weight \blacktriangleleft H \blacktriangleleft \nwarrow Atomic symbol \blacktriangleleft 0.28 \blacktriangleleft \swarrow Covalent radius, Å</p>												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) Fll	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:

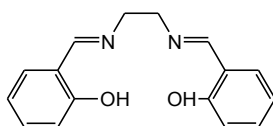
Χημικά Αντιδραστήρια και Εξοπλισμός (Άσκηση 2)

Αντιδραστήρια και Υλικά (οι λέξεις με έντονα γράμματα δείχνουν τι αναγράφεται στις ετικέτες των συσκευασιών)

	Risk Phrase ⁺	Safety Phrase ⁺
(salen)H₂ , ^a ~1.0 g ^b σε φιαλίδιο	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH₃)₂ 4H₂O , ~1.9 g ^b σε φιαλίδιο	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution , LiCl, 1M διάλυμα σε αιθανόλη, 12 mL σε μπουκάλι	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol , 70 mL σε μπουκάλι	R11	S7 S16
Acetone, (CH₃)₂CO , 100 mL σε μπουκάλι	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl_x , ^c ~32 mL of a ~3.5 mg/mL ^b διάλυμα σε μπουκάλι		
KI ₃ , ~0.010 M υδατικό διάλυμα, ^b 50 mL σε μπουκάλι, με ετικέτα “I ₂ ”.		
Ascorbic Acid , ~0.030 M υδατικό διάλυμα, ^b 20 mL σε μπουκάλι		
1% Starch , υδατικό διάλυμα αμύλου, 2 mL σε μπουκάλι		
TLC plate – μια 5 cm × 10 cm silica gel λωρίδα σε πλαστική σακούλα που κλείνει		

⁺ Δες σελίδα 15 για τα Risk and Safety Phrases.

^a (salen)H₂:



^b Η ακριβής τιμή αναγράφεται στην ετικέτα.

^c (salen*)MnCl_x (και οι δύο ομάδες R είναι ίδιες και μπορεί να είναι H ή COOH ή SO₃H):



Name:

Code:

Εξοπλισμός

Κοινή Χρήση: Ζυγός

- Δύο **πλήρη στηρίγματα** στον απαγωγό που φέρουν ετικέτα με τον κωδικό σου
- Ένας **θερμαντικός μαγνητικός αναδευτήρας**
- Ένας **χάρακας 300 mm**
- Ένα **μολύβι**

Kit #2:

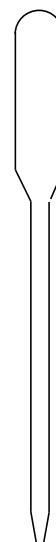
- Δύο **κωνικές φιάλες Erlenmeyer των 250 mL** (μία για σύνθεση και μια για κρυστάλλωση)
- Ένας **βαθμονομημένος κύλινδρος των 50 mL**
- Ένα **μαγνητάκι των 20 mm**
- Ένα **χωνί κρυστάλλωσης Hirsch**
- **Κυκλικά Διηθητικά χαρτιά** για το χωνί Hirsch και για το θάλαμο TLC
- Μία **κωνική φιάλη κενού των 125 mL για διήθηση υπό κενό**
- **Ελαστικός προσαρμογέας** για την κωνική φιάλη κενού
- Ένα **πλαστικό παγόλουτρο των 0.5 L**
- Μία **γυάλινη ράβδος**
- Δύο **πλαστικά σιφώνια του 1 mL** (δες διπλανό σχήμα)
- Μία **πλαστική σπάτουλα**
- Ένα **άδειο φιαλίδιο των 4 mL με βιδωτό καπάκι** που φέρει ετικέτα “Product” για την τοποθέτηση του προϊόντος της αντίδρασης

Kit #3:

- Τρία **άδεια μικρά φιαλίδια με βιδωτό καπάκι** (για τα διαλύματα TLC)
- Δέκα **μικροί τριχοειδείς σωλήνες (100 mm)** για τις κηλίδες του TLC
- Μία **ύαλος ωρολογίου** (για τον θάλαμο TLC)
- Ένα **ποτήρι ζέσεως των 250 mL** για τον θάλαμο TLC

Kit #4:

- Μια **συναρμολογημένη και έτοιμη για χρήση προχοΐδα των 25 mL**
- Ένα **μικρό πλαστικό χωνί**
- Τέσσερις **κωνικές φιάλες Erlenmeyer των 125 mL**
- Ένα **λαστιχένιο πουάρ**
- Ένα **σιφόνιο πλήρωσεως των 10 mL**
- Ένα **σιφόνιο πλήρωσεως των 5 mL**



Name:

Code:

Risk and Safety Phrases (Άσκηση 2)

R11 Εξαιρετικά εύφλεκτο

R36/37/38 Ερεθίζει τα μάτια, το αναπνευστικό σύστημα και το δέρμα

R62 Πιθανός κίνδυνος πρόκλησης υπογονιμότητας

R63 Πιθανός κίνδυνος πρόκλησης προβλημάτων σε έμβρυα

R66 Επαναλαμβανόμενη έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα στο δέρμα ή σκάσιμο

R67 Οι ατμοί μπορούν να προκαλέσουν υπνηλία και ναυτία

S7 Διατήρησε το δοχείο ερμητικά κλειστό

S9 Διατήρησε το δοχείο σε καλά αεριζόμενο χώρο

S16 Διατήρησέ το μακριά από εστίες ανάφλεξης

S26 Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια, ξέπλυνε αμέσως με άφθονο νερό και ζήτησε ιατρική συμβουλή

S28A Μετά από επαφή με το δέρμα, πλύνε αμέσως με άφθονο νερό

S37 Φόρεσε κατάλληλα γάντια

S37/39 Φόρεσε κατάλληλα γάντια και προστασία ματιών/ προσώπου

S45 Σε περίπτωση ατυχήματος ή αν δεν νοιώθεις καλά, αναζήτησε αμέσως ιατρική συμβουλή

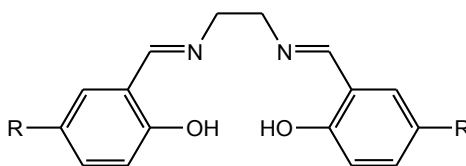
Name:

Code:

Εργαστηριακή άσκηση 2**22% του συνόλου****Σύνθεση ενός συμπλόκου Μαγγανίου - Salen και προσδιορισμός του χημικού τύπου του προϊόντος**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Task 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης του τομέα 3d που παρασκευάζονται με υποκαταστάτη (ligand) την bis(salicylidene)ethylenediamine (salen), έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικοί καταλύτες σε διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην οργανική σύνθεση.



(salen) H_2 , R = H

(salen*) H_2 , R = H ή COOH ή SO₃H

Η ικανότητα του υποκαταστάτη salen να σταθεροποιεί υψηλότερες βαθμίδες οξείδωσης των στοιχείων του τομέα 3d είναι σημαντική για τη χημεία.

Συγκεκριμένα, ενώσεις του μαγγανίου με αριθμό οξείδωσης από +2 ως και +5 μπορούν να παραχθούν ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής του συμπλόκου μαγγανίου-salen.

Σε αυτή την εργαστηριακή άσκηση καλείσαι να παρασκευάσεις ένα σύμπλοκο μαγγανίου-salen, με αντίδραση του salen H_2 με οξικό Mn(II) σε αιθανόλη, στον αέρα, παρουσία χλωριούχου λιθίου. Υπό από αυτές τις συνθήκες, μπορείς να παρασκευάσεις σύμπλοκο με τύπο: (salen) $MnCl_x$, όπου $x=0, 1, 2$ ή 3 .

Θα χρειαστεί να: i) προσδιορίσεις τη μάζα του προϊόντος, ii) να χαρακτηρίσεις την καθαρότητα της ουσίας που παρασκεύασες, χρησιμοποιώντας χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) και iii) να προσδιορίσεις τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου στο σύμπλοκο, χρησιμοποιώντας ιωδομετρική οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση (ιωδομετρία). Για την οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση, θα σου δοθεί ένα προπαρασκευασμένο διάλυμα ένωσης αντίστοιχης με αυτή που παρασκεύασες (salen*) $MnCl_x$, όπου το Mn θα έχει τον ίδιο αριθμό οξείδωσης με το προϊόν σου και ο R-υποκαταστάτης στο βενζολικό δακτύλιο θα είναι H ή COOH ή SO₃H.

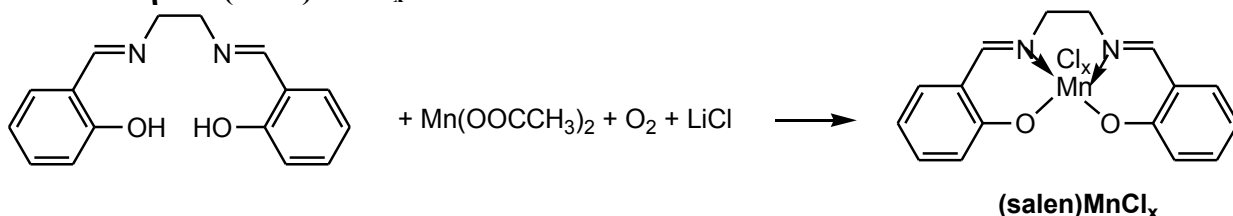
Παρακαλούμε να διαβάσεις προσεκτικά όλη την πορεία της εργαστηριακής άσκησης και να προγραμματίσεις τη δουλειά σου πριν ξεκινήσεις. Κάποιες εργασίες πρέπει να πραγματοποιηθούν παράλληλα με άλλες, ώστε να ολοκληρωθεί η άσκηση στον προβλεπόμενο χρόνο.

Name:

Code:

Διαδικασία:

A. Σύνθεση του (salen)MnCl_x



- 1) Τοποθέτησε 2-3 κρυστάλλους του (salen)H₂, χωριστά σε ένα μικρό φιαλίδιο ώστε να χρησιμοποιηθούν αργότερα για τη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC.
- 2) Μετάφερε το προζυγισμένο ~1.0g δείγματος του (salen)H₂ που σου δίνεται, σε κωνική φιάλη Erlenmeyer των 250mL, στην οποία να ρίξεις μέσα το μαγνητάκι ανάδευσης. Πρόσθεσε 35mL απόλυτης αιθανόλης.
- 3) Τοποθέτησε την κωνική φιάλη στο θερμαντικό μαγνητικό αναδευτήρα. Θέρμανε το περιεχόμενο με ταυτόχρονη συνεχή ανάδευση, μέχρι το στερεό να διαλυθεί (συνήθως η διάλυση ολοκληρώνεται όταν η αιθανόλη είναι κοντά στο σημείο βρασμού της). Μετά, μείωσε τη θερμοκρασία, ώστε να διατηρήσεις το μίγμα κοντά αλλά κάτω από τη θερμοκρασία βρασμού του. Για να παραμείνει ο λαιμός της φιάλης ψυχρός, μη θερμάνεις το περιεχόμενο της ως το σημείο βρασμού. Αν η φιάλη είναι τόσο ζεστή ώστε να μην μπορείς να την κρατάς με γυμνό χέρι, χρησιμοποίησε χαρτοπετσέτα.
- 4) Απομάκρυνε τη φιάλη από το θερμαντικό σώμα και πρόσθεσε στο περιεχόμενό της το προζυγισμένο ~1.9g δείγμα του Mn(OAc)₂·4H₂O. Θα εμφανιστεί ένα σκούρο καφέ χρώμα. Επίστρεψε τη φιάλη στο θερμαντικό σώμα αμέσως, συνέχισε τη θέρμανση και την ανάδευση για 15 ακόμα λεπτά. Για να παραμείνει ο λαιμός της φιάλης ψυχρός, μη θερμάνεις το περιεχόμενο της ως το σημείο βρασμού.
- 5) Απομάκρυνε τη φιάλη από το θερμαντικό σώμα και πρόσθεσε στο περιεχόμενό της το διάλυμα 1M LiCl σε αιθανόλη που παρέχεται (12mL, σε περίσσεια). Επίστρεψε τη φιάλη στο θερμαντικό σώμα, συνέχισε να θερμαίνεις και να αναδεύεις για ακόμα 10 λεπτά. Για να παραμείνει ο λαιμός της φιάλης ψυχρός, μη θερμάνεις το περιεχόμενο της ως το σημείο βρασμού.
- 6) Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, απομάκρυνε τη φιάλη από το θερμαντικό σώμα και τοποθέτησέ την σε παγόλουτρο για 30 λεπτά ώστε να γίνει κρυστάλλωση. Απαλά κάθε 5 λεπτά να ξύνεις τα τοιχώματα της φιάλης από τη μέσα πλευρά, κάτω από την επιφάνεια του υγρού περιεχομένου, με μία γυάλινη ράβδο, ώστε να επιταχυνθεί η κρυστάλλωση του (salen)MnCl_x. Οι πρώτοι κρύσταλλοι θα εμφανιστούν αμέσως με την έναρξη της ψύξης ή μετά από μια περίοδο 10-15 λεπτών.
- 7) Χρησιμοποίησε τη γραμμή κενού που βρίσκεται στον απαγωγό (η συγκεκριμένη βαλβίδα φέρει την επιγραφή “Vacuum”) και διήθησε υπό κενό το κρυσταλλικό στερεό που σχηματίστηκε, χρησιμοποιώντας το μικρό χωνί Hirsch και την κωνική φιάλη κενού. Χρησιμοποίησε το πλαστικό σιφώνιο για να ξεπλύνεις το στερεό με μερικές σταγόνες ακετόνης, χωρίς να αποσυνδέσεις την κωνική φιάλη κενού από τη γραμμή κενού. Κατόπιν άφησε το στερεό πάνω στο φίλτρο (με τη συσκευή κενού σε λειτουργία) για 10-15 λεπτά για να στεγνώσει.
- 8) Αφού ζυγίσεις το κενό φιαλίδιο που γράφει στην ετικέτα του “Product”, μετάφερε το στερεό προϊόν σε αυτό, ξαναζύγισέ το και σημείωσε τη μάζα του προϊόντος, m_p , στο τετράγωνο που ακολουθεί. Σημείωσε τη μάζα των παρακάτω αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση: (salen)H₂, m_s , και Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O, m_{Mn} .
- 9) Τοποθέτησε το φιαλίδιο με το προϊόν στο σακουλάκι που κλείνει (zipper bag).

Name:

Code:

Μάζα του κενού φιαλιδίου για το προϊόν: _____ g

Μάζα του φιαλιδίου με το ξηρό προϊόν: _____ g

Μάζα του προϊόντος, m_p : _____ g

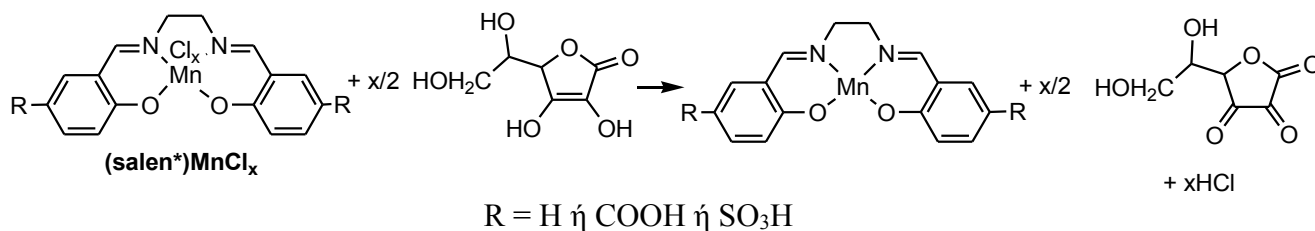
Μάζα του (salen)H₂ από την ετικέτα του φιαλιδίου (αντίγραφέ το από την ετικέτα), m_S :
_____ g

Μάζα του Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O από την ετικέτα του φιαλιδίου (αντίγραφέ το από την ετικέτα), m_{Mn} :
_____ g

Name:

Code:

B. Ογκομετρική ανάλυση του δείγματος (salen*)MnCl_x που παρέχεται



Χρήση πουάρ

- 1) Προσάρμοσε το πουάρ στο σιφώνιο
- 2) Πίεσε απαλά τη φούσκα του πουάρ
- 3) Πίεσε τη βαλβίδα με το βέλος προς τα πάνω για την αναρρόφηση του διαλύματος
- 4) Πίεσε τη βαλβίδα με το βέλος προς τα κάτω για να χυθεί το υγρό από το σιφώνιο στο σκεύος

Σημείωση: Τα σιφώνια και η προχοΐδα είναι έτοιμα για χρήση

- 1) Μετάφερε 10.00 mL από το παρεχόμενο (salen*)MnCl_x διάλυμα σε μια κωνική φιάλη Erlenmeyer των 125 mL χρησιμοποιώντας το σιφώνιο πληρώσεως.
- 2) Πρόσθεσε 5.00 mL διαλύματος ασκορβικού οξέος στο παραπάνω σκεύος και ανάδευσε καλά. Άσε το διάλυμα να ηρεμήσει για 3-4 λεπτά.
- 3) Για να αποφευχθεί η οξειδωση του ασκορβικού οξέος από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο απόφυγε την καθυστέρηση και τιτλοδότησε αμέσως το διάλυμα με το διάλυμα KI₃ χρησιμοποιώντας ως δείκτη 5 σταγόνες του διαλύματος αμύλου 1%. Το μπλε ή μπλε-πράσινο χρώμα του τελικού σημείου πρέπει να παραμένει για τουλάχιστον 30s.
- 4) Αν ο χρόνος επιτρέπει, πραγματοποίησε 1-2 επαναλήψεις της τιτλοδότησης για να βελτιώσεις την ακρίβεια του προσδιορισμού.

Τοποθέτησε τα αποτελέσματα των πειραμάτων τιτλοδότησης στον παρακάτω πίνακα:

#	Αρχική ένδειξη προχοΐδας που περιέχει το διάλυμα KI ₃ , σε mL	Τελική ένδειξη προχοΐδας που περιέχει το διάλυμα KI ₃ , σε mL	Όγκος του διαλύματος KI ₃ που καταναλώθηκε, σε mL
1			
2			
3			

Name:

Code:

i. Σημείωσε τον όγκο (μέσο όρο) του διαλύματος KI_3 σε mL καταναλώθηκε και θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της σχετικής μοριακής μάζας του (salen*) $MnCl_x$:

Όγκος του διαλύματος KI_3 που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς: _____ mL

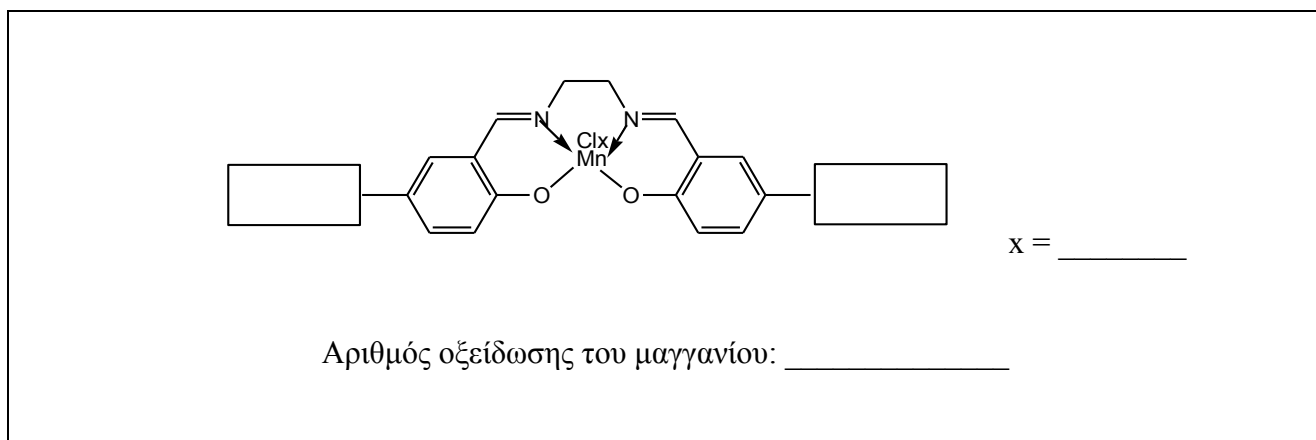
Συγκέντρωση του (salen*) $MnCl_x$ (από την ετικέτα του μπουκαλιού): _____ mg/mL

Συγκέντρωση του ασκορβικού οξέος (από την ετικέτα του μπουκαλιού): _____ M

Name:

Code:

ii. Από τα δεδομένα της ογκομέτρησης και από τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα υπολόγισε την τιμή του x , τον αριθμό οξείδωσης του μαγγανίου και την ταυτότητα του υποκαταστάτη R στο salen ($R = H, COOH, SO_3H$). Συμπλήρωσέ τα στο παρακάτω σχήμα:



R	x	(Θεωρητική μοριακή μάζα)/x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

Name:

Code:

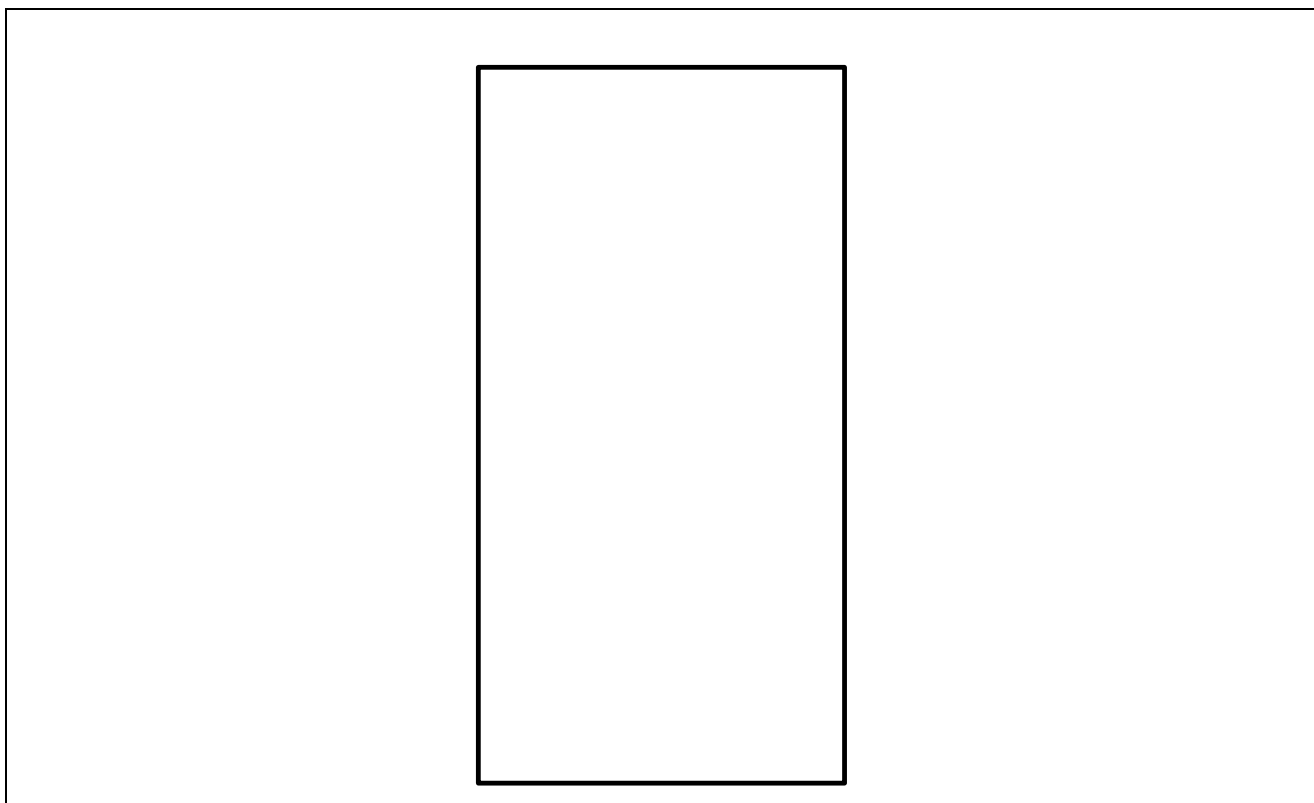
C. TLC χαρακτηρισμός του (salen)MnCl_x

- 1) Διάλυσε μερικούς κρυστάλλους του (salen)MnCl_x που έχεις παρασκευάσει, σε μερικές σταγόνες απόλυτης αιθανόλης χρησιμοποιώντας ένα μικρό φιαλίδιο και ένα πλαστικό σιφώνιο μεταφοράς για την αιθανόλη.
- 2) Διάλυσε μερικούς κρυστάλλους του (salen)H₂ σε μερικές σταγόνες απόλυτης αιθανόλης, χρησιμοποιώντας ένα διαφορετικό φιαλίδιο.
- 3) Αν είναι αναγκαίο, χρησιμοποίησε ψαλίδι (διατίθεται από τον επιτηρητή του εργαστηρίου μετά από αίτημα σου) για να επιτύχεις το κατάλληλο ύψος της πλάκας TLC, ώστε να ταιριάζει στο θάλαμο ανάπτυξης TLC (ποτήρι ζέσεως).
- 4) Δίπλωσε ή κόψε το μεγάλο κυκλικό διηθητικό χαρτί και τοποθέτησέ το στο ποτήρι ζέσης, έτσι ώστε το άνω μέρος του να φτάσει μέχρι τα χείλη του ποτηριού. Αυτό είναι απαραίτητο για να κορεστεί ο θάλαμος με ατμούς αιθανόλης. Πρόσθεσε αιθανόλη στο ποτήρι για να διαβρέξεις το φίλτρο, και κάλυψε τον πυθμένα με 3-4 mm διαλύτη. Κάλυψε το ποτήρι με την ύαλο ωρολογίου.
- 5) Σημείωσε την αρχή.
- 6) Χρησιμοποιώντας τους τριχοειδείς σωλήνες που παρέχονται, δημιούργησε κηλίδες στην πλάκα TLC και με τα δύο διαλύματα.
- 7) Εκτέλεσε τη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας TLC στο ποτήρι ζέσης, καλύπτοντάς το με την ύαλο ωρολογίου για 10-15 λεπτά.
- 8) Σημείωσε το μέτωπο του διαλύτη, όπως και τις χρωματιστές κηλίδες πάνω στην πλάκα TLC χρησιμοποιώντας το μολύβι.
- 9) Στέγνωσε την πλάκα TLC στον αέρα και τοποθέτησέ τη πίσω στην σακούλα που κλείνει (zipper bag)
- 10) Υπολόγισε την R_f για καθένα από τα (salen)H₂ και (salen)MnCl_x.

Name:

Code:

i. Σχεδίασε την πλάκα TLC στο φύλλο απαντήσεων



ii. Προσδιόρισε και γράψε την τιμή R_f για καθένα από τα $(salen)H_2$ και $(salen)MnCl_x$

R_f , $(salen)H_2$: _____

R_f , $(salen)MnCl_x$: _____

Όταν ολοκληρώσεις την εργασία σου:

- Τοποθέτησε τα υγρά απόβλητα στο δοχείο με την ένδειξη **Liquid Waste**.
- Τοποθέτησε τα χρησιμοποιημένα φιαλίδια στο δοχείο με την ένδειξη **Broken Glass Disposal**.
- Τοποθέτησε τα χρησιμοποιημένα γυαλικά στα κατάλληλα κουτιά με ενδείξεις “Kit #2”, “Kit #3” και “Kit #4”.