



Γενικές Οδηγίες



- Χρησιμοποιήστε μόνο στυλό και αριθμομηχανή που να μην είναι προγραμματιζόμενη.
- Το φυλλάδιο αυτών θεωρητικών εξετάσεων περιέχει **71 σελίδες**, και τις γενικές οδηγίες.
- Αυτή η εξέταση έχει **9 προβλήματα**.
- Θα έχετε **5 ώρες** για αυτή την εξέταση.
- **Ξεκινήστε** μόνο όταν δοθεί η εντολή **START**.
- Όλα τα αποτελέσματα πρέπει να είναι γραμμένα στα κατάλληλα κουτιά με στυλό στις καθορισμένες περιοχές στα **φύλλα απαντήσεων**. Χρησιμοποιήστε το πίσω μέρος των φύλλων εξετάσεων εάν χρειάζεστε πρόχειρο. Θυμηθείτε ότι οι απαντήσεις που γράφονται έξω από τα κουτιά απάντησης δεν βαθμολογούνται.
- Γράψτε τους σχετικούς υπολογισμούς στα κατάλληλα πλαίσια όταν είναι απαραίτητο. Οι πλήρεις βαθμοί θα δοθούν για τις σωστές απαντήσεις μόνο όταν εμφανίζονται οι υπολογισμοί σας.
- Ο επιτηρητής θα ανακοινώσει προειδοποίηση **30 λεπτά** πριν από την εντολή Stop (λήξη).
- **Πρέπει να σταματήσετε** να εργάζεστε όταν δίνεται η εντολή **STOP**. Αν δεν σταματήσετε να γράφετε αυτό θα οδηγήσει στην ακύρωση των εξετάσεών σας.
- Η επίσημη αγγλική έκδοση αυτής της εξέτασης διατίθεται αν και όταν ζητηθεί μόνο για διευκρινίσεις.
- Δεν επιτρέπεται να φύγετε από το χώρο εργασίας σας χωρίς άδεια. Εάν χρειάζεστε βοήθεια (πρόβλημα στην αριθμομηχανή, πρέπει να επισκεφθείτε μια τουαλέτα, κ.λπ.), σηκώστε το χέρι και περιμένετε μέχρι να φτάσει ένας επιτηρητής.

ΚΑΛΗ ΤΥΧΗ!



Προβλήματα και πληροφορίες βαθμολόγησης

Αριθμός Προβλήματος	Τίτλος	Ολική Βαθμολογία	% ολικής βαθμολογίας
1	Δύο ομορφιές της Τουρκίας: η γάτα Van και η γάτα της Άγκυρας	24	8
2	Μια ιστορία ενός δραστικού ενδιαμέσου	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	Η Συμμετρία έχει σημασία!	66	10
5	Konya, Carrot, Beta-Carotene, Vitamin-A, Immune System, Vision	100	14
6	Η θερμοδυναμική μέσα από ένα Διαστημικό Ταξίδι	80	12
7	Φθαλοκυανίνες	85	12
8	Οι ενώσεις του βορίου και η αποθήκευση του υδρογόνου	58	14
9	Ποσοτικός προσδιορισμός ιόντων βαρέων μετάλλων	100	12
	Συνολο	641	100



Συγγραφείς

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Εκδότης

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Φυσικές σταθερές και εξισώσεις

Avogadro's number	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Universal gas constant	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ταχύτητα του φωτός	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck's constant	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday's constant	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Mass of electron	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standard pressure	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Zero of the Celsius scale	273.15 K
1 picometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge of an electron	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ideal gas equation	$PV = nRT$



Φυσικές σταθερές και εξισώσεις

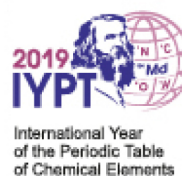
Ενθαλπία	$H = U + PV$
Gibbs free energy	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Μεταβολή της εντροπίας	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, όπου το q_{rev} είναι η θερμότητα για την αναστρέψιμη διαδικασία
Μεταβολή της εντροπίας	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (για ισόθερμη εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου)
Nernst equation	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energy of a photon	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Ολοκληρωμένος νόμος ταχύτητας	
Μηδενικής τάξης	$[A] = [A]_0 - kt$
Πρώτης τάξης	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Δεύτερης τάξης	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius equation	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Εξίσωση της γραμμικής καμπύλης βαθμονόμησης	$y = mx + n$
Lambert-Beer equation	$A = \varepsilon lc$

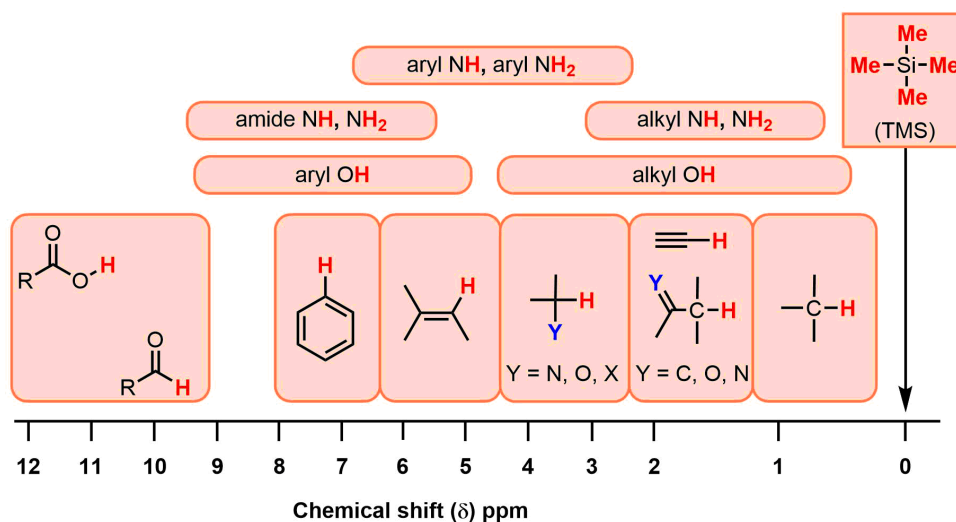


Periodic Table of Elements

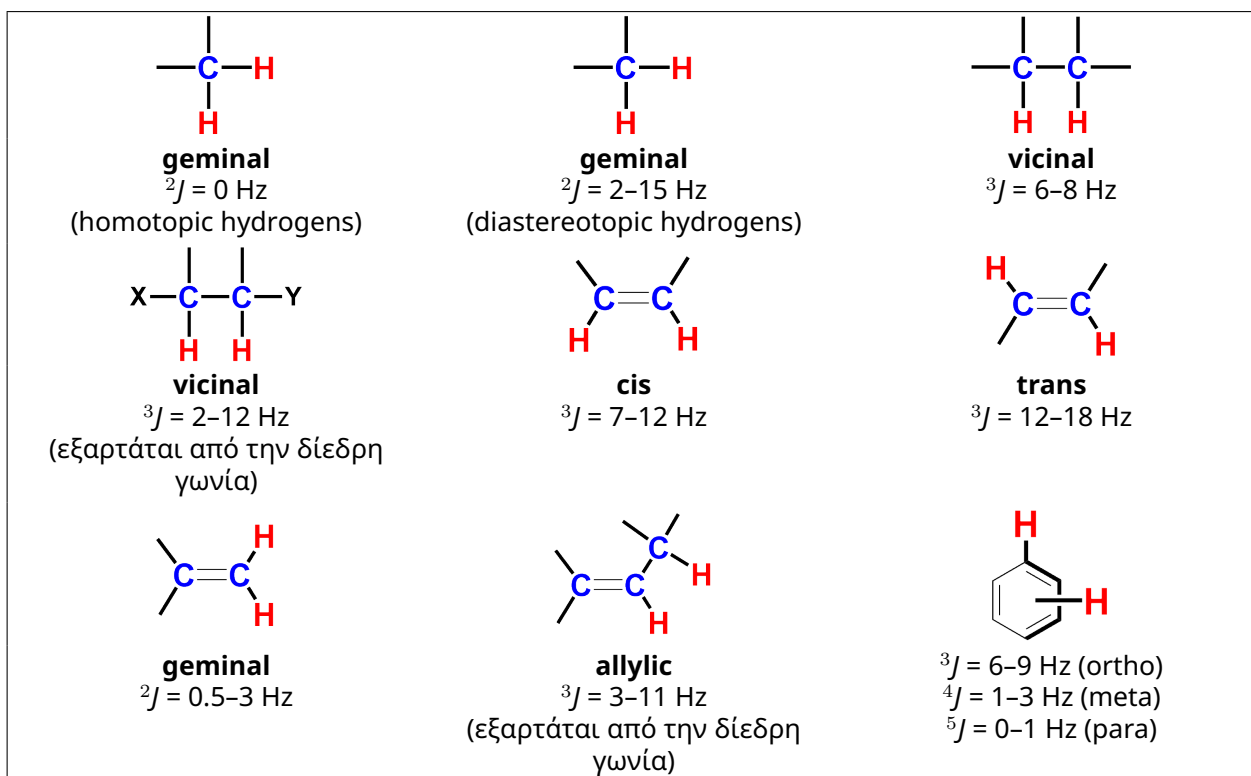
1																	18																		
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight														13		14		15		16		17		2 He 4.003							
3 Li 6.94		4 Be 9.01																5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18							
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

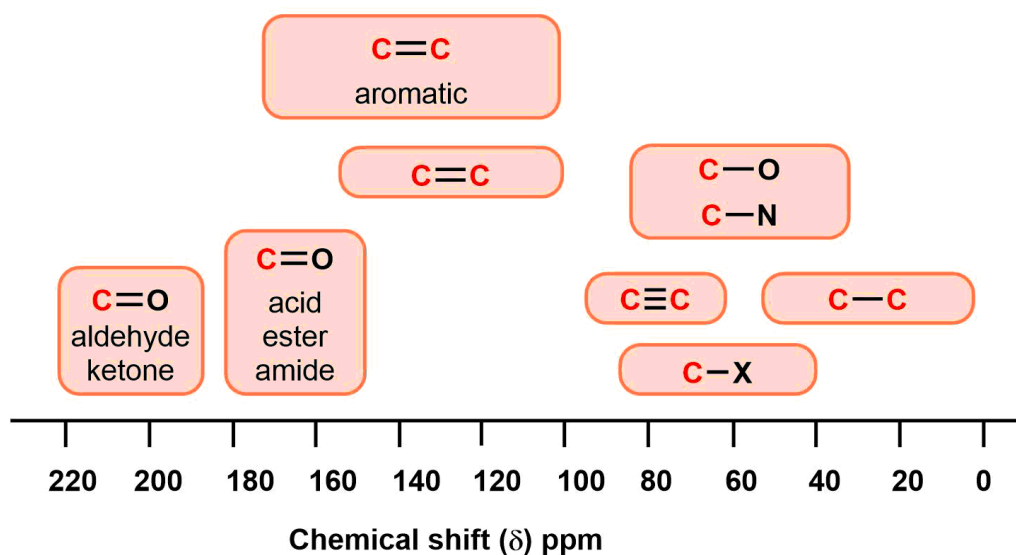
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -





Typical Coupling Constants







IR Absorption Frequency Table

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Region (cm^{-1})	Frequency	Intensity
Alcohol				
O-H	(stretch, H-bonded)	3600–3200		strong, broad
	(stretch, free)	3700–3500		strong, sharp
C-O	(stretch)	1150–1050		strong
Alkane				
C-H	stretch	3000–2850		strong
	bending	1480–1350		variable
Alkene				
=C-H	stretch	3100–3010		medium
	bending	1000–675		strong
C=C	stretch	1680–1620		variable
Alkyl Halide				
C-F	stretch	1400–1000		strong
C-Cl	stretch	800–600		strong
C-Br	stretch	600–500		strong
C-I	stretch	500		strong
Alkyne				
C-H	stretch	3300		strong, sharp
$\text{C}\equiv\text{C}$	stretch	2260–2100		variable, not present in symmetrical alkynes



IR Absorption Frequency Table

Amine			
N-H	stretch	3500-3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C-N	stretch	1360-1080	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
Aromatic			
C-H	stretch	3100-3000	medium
C=C	stretch	1600-1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820-1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725-1700	strong
O-H	stretch	3300-2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320-1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740-1720	strong
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690-1640	strong
N-H	stretch	3500-3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640-1550	



IR Absorption Frequency Table

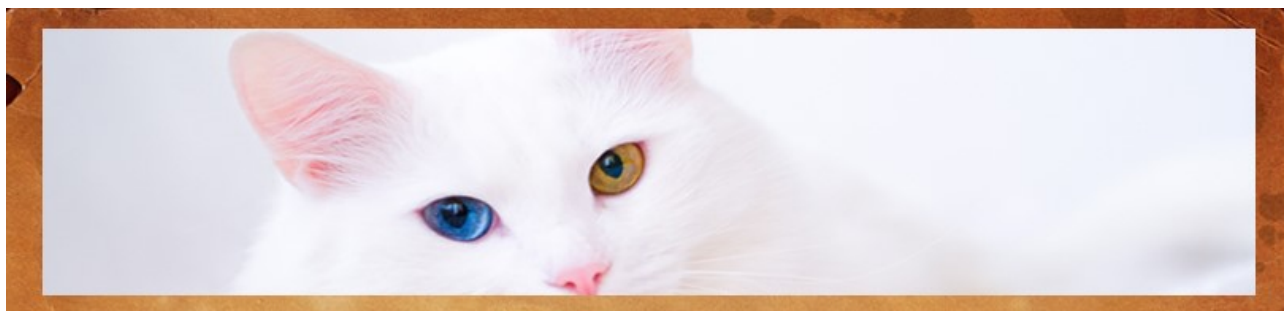
Anhydride			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750-1735	strong
C-O	stretch	1300-1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725-1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α, β -unsaturated	stretch	1685-1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700-1680	strong
Ether			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	strong
Nitrile			
C $\equiv$ N	stretch	2260-2210	medium
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	strong, two bands



Q1-1

GR (Greece)

Δύο ομορφιές της Τουρκίας: η γάτα Van και η γάτα της Άγκυρας



Η πιο όμορφη γάτα, η γάτα Van ανήκει σε μια καθαρή φυλή που ζει μόνο στη λεκάνη της λίμνης Van. Μια άλλη ενδημική φυλή γάτας είναι η γάτα της Άγκυρας. Ονομάζονται γάτες Angora. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι τα δύο διαφορετικά χρώματα των ματιών τους.

Van cat

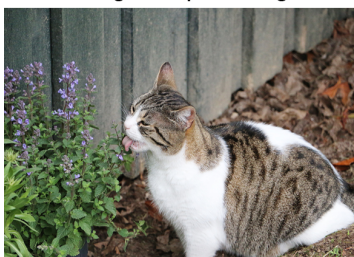


Ankara cat

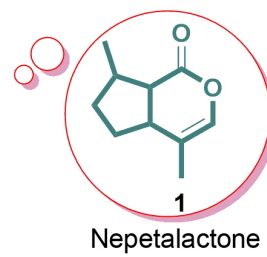
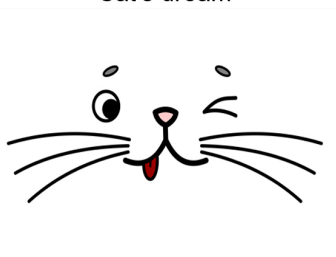
*Nepeta cataria* (catnip)

Ακριβώς όπως οι άνθρωποι, οι γάτες μπορεί μερικές φορές να είναι αγχωμένες και θυμωμένες. Ακριβώς όπως οι άνθρωποι γίνονται ευχαριστημένοι από την μελατονίνη. Το άγχος των γατών μπορεί επίσης να μειωθεί και να γίνουν χαρούμενες χάρη σε ένα φυσικό προϊόν. Η nepetalactone είναι μια οργανική ένωση που απομονώνεται από το φυτό catnip (*Nepeta cataria*), η οποία δρα ως ουσία που ελκύει τις γάτες. Η nepetalactone είναι μια δicyclic μονοτερπενική ένωση, με δέκα άτομα άνθρακα, που προέρχεται από ισοπρένιο με δύο συμπυκνωμένους δακτυλίους: ένα κυκλοπεντάνιο και μια λακτόνη.

Cat eating catnip in the garden

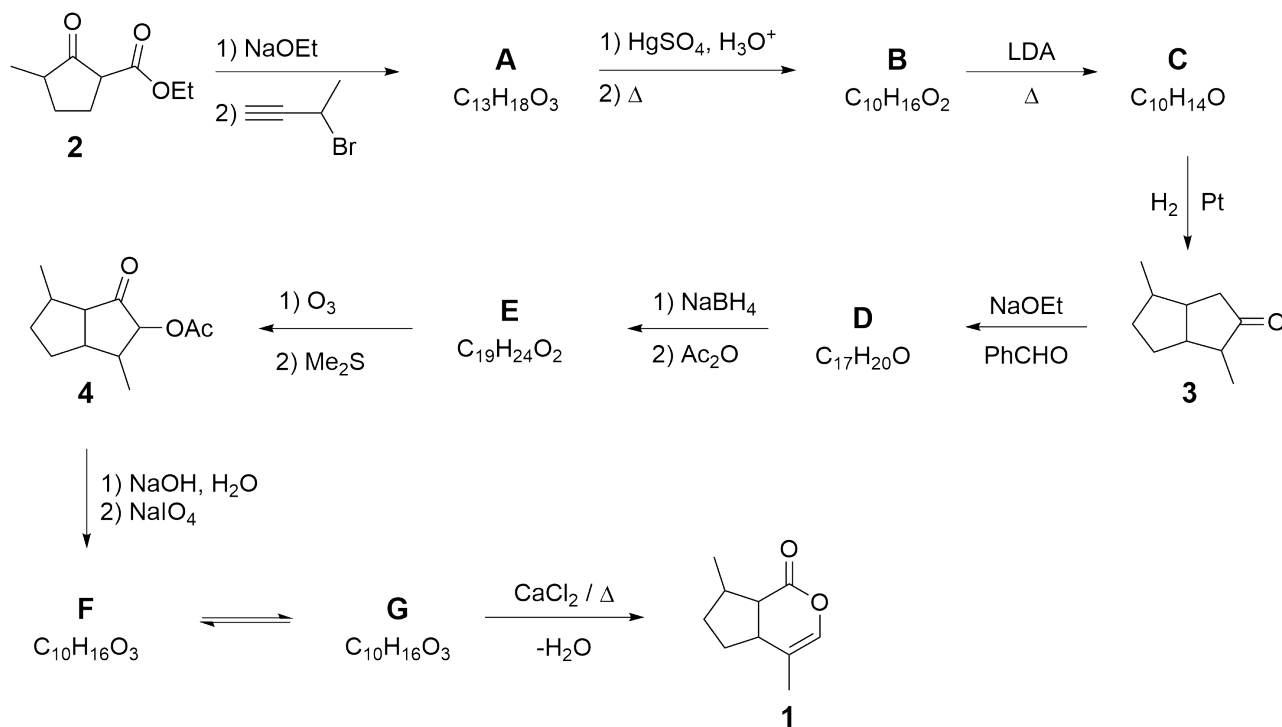


Cat's dream





Ολική σύνθεση της nepetalactone:



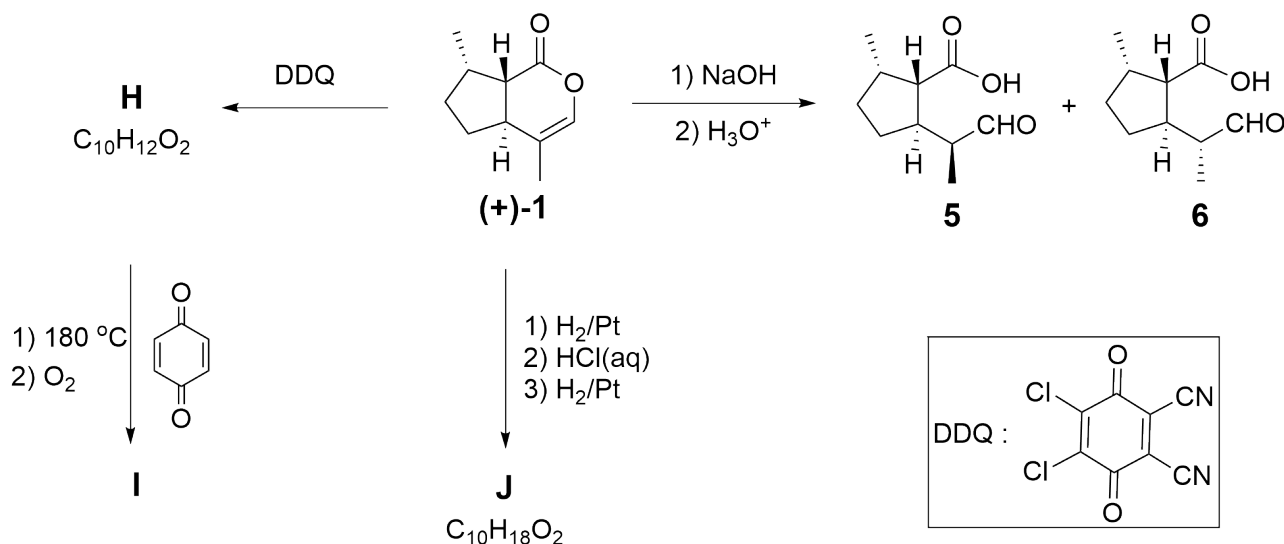
1.1 Το παραπάνω σχήμα περιγράφει τη ολική σύνθεση της nepetalactone. 14.0pt
Σχεδιάστε δομές **A** έως και **G**, χωρίς στεreoχημικές λεπτομέρειες.

Συμβουλές:

- Η ένωση **A** εμφανίζει μια strong και sharp ταινία στα 3300 cm^{-1} στο φάσμα IR.
- Οι **A**, **B**, και **F** περιέχουν ένα δακτύλιο, ενώ οι **C**, **D**, **E**, και **G** είναι δicycλικές ενώσεις.
- Η **F** εμφανίζει μια διπλή κορυφή στα $\sim 9.8\text{ ppm}$ στο 1H -NMR φάσμα.



Αντιδράσεις της nepetalactone:



Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται μερικές αντιδράσεις ενός εναντιομερώς καθαρού ισομερούς της nepetalactone **1**. Τρία από τα προϊόντα αντίδρασης (**5**, **6** και **J**) χρησιμοποιούνται ως εντομοαπωθητικά στη βιομηχανία.

- 1.2** Για τη σχέση μεταξύ των **5** και **6**, ποιο/α από τα παρακάτω είναι σωστό/ά; **4.0pt**
Τσεκάρετε το τετράγωνο δίπλα στην/ις σωστή/ές απαντήσεις στο φύλλο απαντήσεων.

Η αντίδραση της **1** με DDQ δίνει την συζυγική ένωση **H**. Επίσης, η θέρμανση της ένωσης **H** με p-quinone δίνει την **I**, η οποία έχει μοριακή μάζα 226,28 g / mol.

- 1.3** Σχεδιάστε τις δομές των **H**, **I** και **J** υποδεικνύοντας την στεreoχημεία τους. **6.0pt**

Συμβουλές:

- Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της **I**, λαμβάνουν χώρα διαδοχικές περικυκλικές αντιδράσεις και μια αντίδραση οξείδωσης (λόγω της παρουσίας του O_2), ενώ σχηματίζεται και ένα πολύ γνωστό αέριο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.
- Η ένωση **J** εμφανίζει μια strong και very broad ταινία μεταξύ των 3300 και 2500 cm^{-1} στο φάσμα IR.



A1-1

GR (Greece)

Δύο ομορφιές της Τουρκίας: η γάτα Van και η γάτα της Άγκυρας

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

GR (Greece)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Εναντιομερή
- ☐ Διαστερομερή
- ☐ Είναι η ίδια ένωση
- ☐ Στερεοϊσομερή

1.3 (6.0 pt)

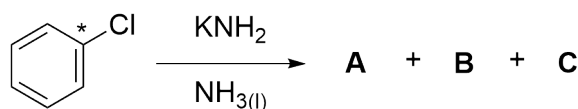
H	I
J	



Μια ιστορία ενός δραστικού ενδιαμέσου

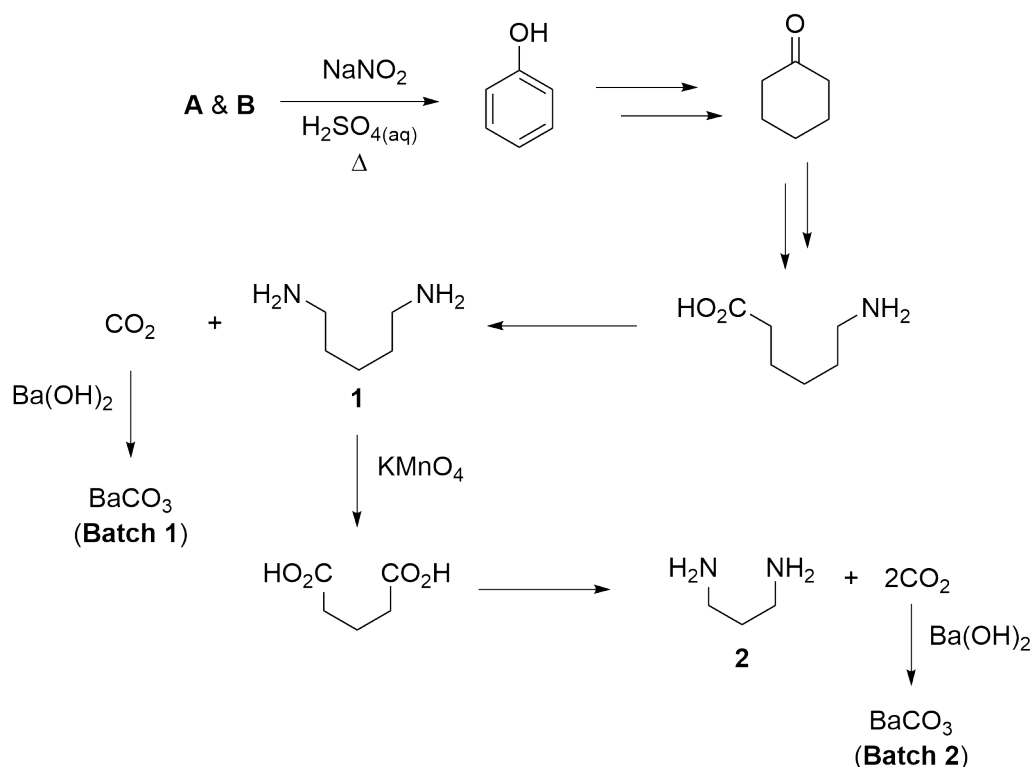
Τα αρίνια (arynes), αποτελούν μια ειδική κατηγορία δραστικών ενδιάμεσων προϊόντων. Οι πρώτες πειραματικές αποδείξεις για τη δομή ενός aryne (του benzyne) παρουσιάστηκαν το 1953, από τον John D. Roberts και τους συνεργάτες του, βασισμένες σε πειράματα επισήμανσης.

Σε ένα τέτοιο πείραμα, το χλωροβενζόλιο, του οποίου ο άνθρακας στη θέση 1 επισημάνθηκε με ραδιενεργό ^{14}C , αντέδρασε με KNH_2 σε υγρή NH_3 , για να δώσει σχεδόν ίσες ποσότητες των ισοτοπικών ισομερών ενώσεων **A** και **B**, και το ανόργανο άλας **C**. Αυτή η αντίδραση προχωρά μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου **D** που είναι aryne.



2.1 Σχεδιάστε τη δομή των **A**, **B** και **D**, και δώστε τον μοριακό τύπο του **C**. 7.0pt
Επισημάνετε στις ενώσεις την/ις θέση/εις του ^{14}C με αστερίσκο (*).

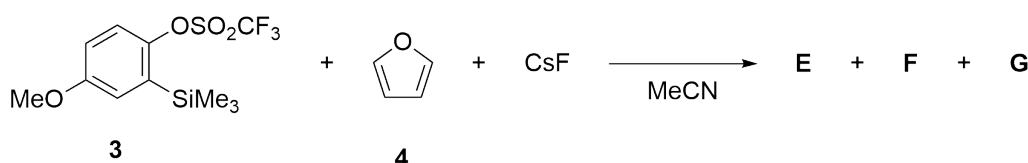
Η ανάλυση των επισημασμένων με ^{14}C προϊόντων επιτεύχθηκε με πειράματα αποικοδόμησης (οι επισημασμένοι, με ^{14}C , άνθρακες δεν φαίνονται στις δομές). Εξετάστηκαν οι ραδιενέργειες των ενδιάμεσων και των τελικών προϊόντων.





2.2 Τσεκάρετε τα κατάλληλα τετράγωνα στο φύλλο απαντήσεων για τα ενδιάμεσα προϊόντα και τα προϊόντα που αναμένετε να παρουσιάζουν ραδιενέργεια. 9.0pt

Με σκοπό τη διευκόλυνση του σχηματισμού του aryne, ο Kobayashi και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μία πορεία παραγωγής aryne, παρουσία φθοριούχων. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, το παράγωγο του βενζολίου (**3**) αντιδρά με φουράνιο (**4**) παρουσία CsF, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των **E**, **F**, και **G**.



- Η ανάλυση με καύση του **E** έδωσε τις ακόλουθες περιεκτικότητες σε άτομα: 75,8% άνθρακα, 5,8% υδρογόνο και 18,4% οξυγόνο.
- Το **E** δεν περιέχει κανένα πρωτόνιο που να είναι ανταλλάξιμο παρουσία D₂O στο ¹H-NMR φάσμα.
- Η **F** είναι μία ιοντική ένωση.

2.3 Προσδιορίστε τις δομές των **E**, **F** και **G** (χωρίς στερεοχημικές λεπτομέρειες). 8.0pt

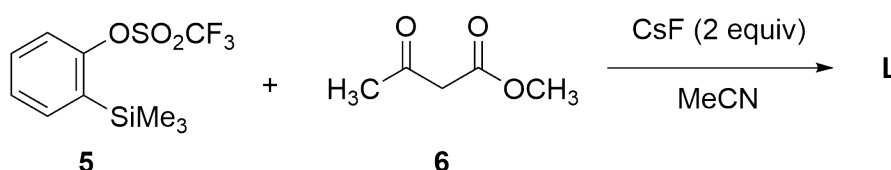
Σε περίπτωση απουσίας ενός πυρηνόφιλου ή ενός αντιδραστηρίου παγίδευσης, σε κατάλληλες συνθήκες, τα aryne υφίστανται [2 + 2] κυκλοδιμερισμό ή [2 + 2 + 2] κυκλοτριμερισμό. Το παράγωγο του aryne που σχηματίζεται όταν το **3** υποβάλλεται σε επεξεργασία με ένα ισοδύναμο CsF σε MeCN μπορεί να δώσει, κατ'αρχήν, τέσσερα διαφορετικά προϊόντα διμερισμού και τριμερισμού (**H-K**).

- Το **H** έχει δύο επίπεδα συμμετρίας.
- Το **I** αναμένεται να εμφανίσει 21 σήματα στο ¹³C-NMR φάσμα.
- Και το **I** και το **J** εμφανίζουν κορυφή με *m/z* ίσο με 318.1 στο φάσμα μάζας τους.

2.4 Προσδιορίστε τις δομές των **H** έως και **K** 16pt

Όταν η **5** αντιδρά με τον β-ketoester **6** παρουσία 2 ισοδύναμων CsF στους 80 °C, λαμβάνεται ως κύριο προϊόν το **L**. Τα ¹H-NMR και ¹³C-NMR δεδομένα για το **L**, που ελήφθησαν σε διάλυμα CDCl₃, είναι:

- ¹H-NMR: δ 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ¹³C-NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





2.5 Προσδιορίστε την δομή του L

5.0pt

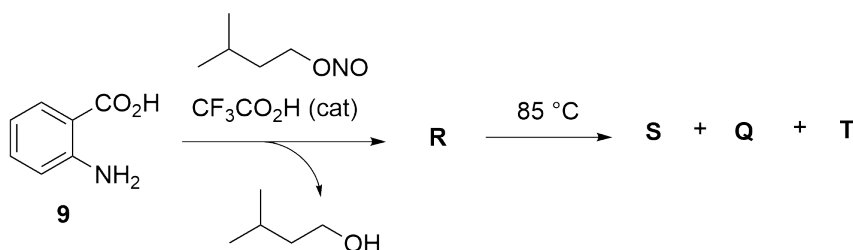
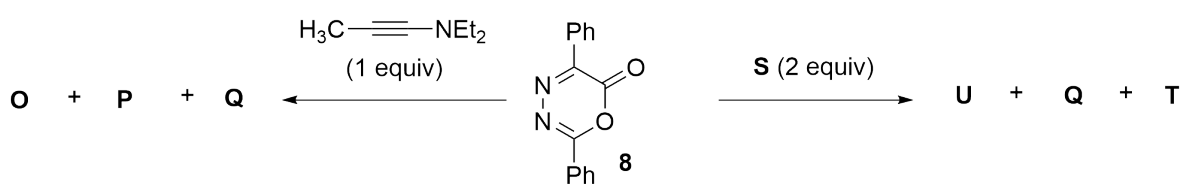
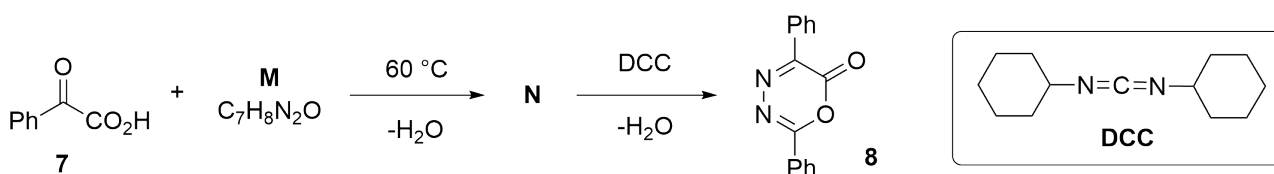
2.6 Στην αντίδραση του ερωτήματος 2.5, ποια/ες από τις προτάσεις στο φύλλο απαντήσεων περιγράφει/ουν τον ρόλο του CsF;

4.0pt

- Η τιμή της pK_a του HF και του β -ketoester **6** σε dimethyl sulfoxide (DMSO) είναι περίπου 15 και 14, αντίστοιχα.

Το παράγωγο της diazapyrone **8** αποδείχθηκε ότι είναι ένα χρήσιμο αντιδραστήριο για την παρασκευή μιας ποικιλίας κυκλικών κατασκευών. Η παρασκευή του από phenylglyoxylic οξύ (**7**) και η χρήση του σε δύο διαφορετικές αντιδράσεις περιγράφονται παρακάτω.

- Οι **Q** και **T** είναι αέρια υπό συνθήκες περιβάλλοντος.
- Οι **O** και **P** είναι συντακτικά ισομερή.
- Η **Q** δεν έχει κανένα σήμα στο IR.
- Η θέρμανση 1 mol της **R** στους 85 °C παράγει 1 mol του δραστικού ενδιάμεσου **S**.
- Η αντίδραση της **8** με δύο ισοδύναμα της **S** παράγει τις **U**, **Q**, και **T**.

**Σημείωση:**

equiv= ισοδύναμο

cat= καταλύτης



Q2-4

GR (Greece)

2.7 Προσδιορίστε τις δομές των **M** έως και **U**.

28.0pt

**Μια ιστορία ενός δραστικού ενδιαμέσου****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ένωση **A**:

- ☐ Ένωση **1**
- ☐ BaCO₃ (Batch **1**)
- ☐ Ένωση **2**
- ☐ BaCO₃ (Batch **2**)

Λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ένωση **B**:

- ☐ Ένωση **1**
- ☐ BaCO₃ (Batch **1**)
- ☐ Ένωση **2**
- ☐ BaCO₃ (Batch **2**)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



A2-3
GR (Greece)

2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- υδρολύει την trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) ομάδα του **5**.
- ☐ F^- προσβάλλει την $-\text{SiMe}_3$ ομάδα του **5**.
- ☐ F^- δρά ως βάση και αποπρωτονιώνει το **6**.
- ☐ F^- δρά ως πυρηνόφυλο και προσβάλλει την εστερική ομάδα του **6**.



2.7 (28.0 pt)

M	N
Ο και Ρ	Q
R	S
T	U

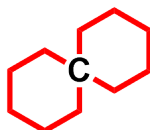


Q3-1

GR (Greece)

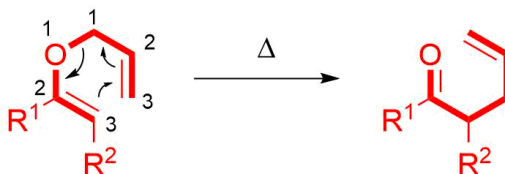
(±)-Coerulescine

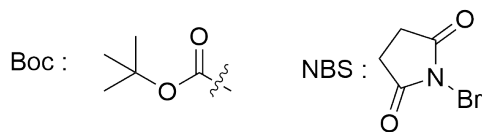
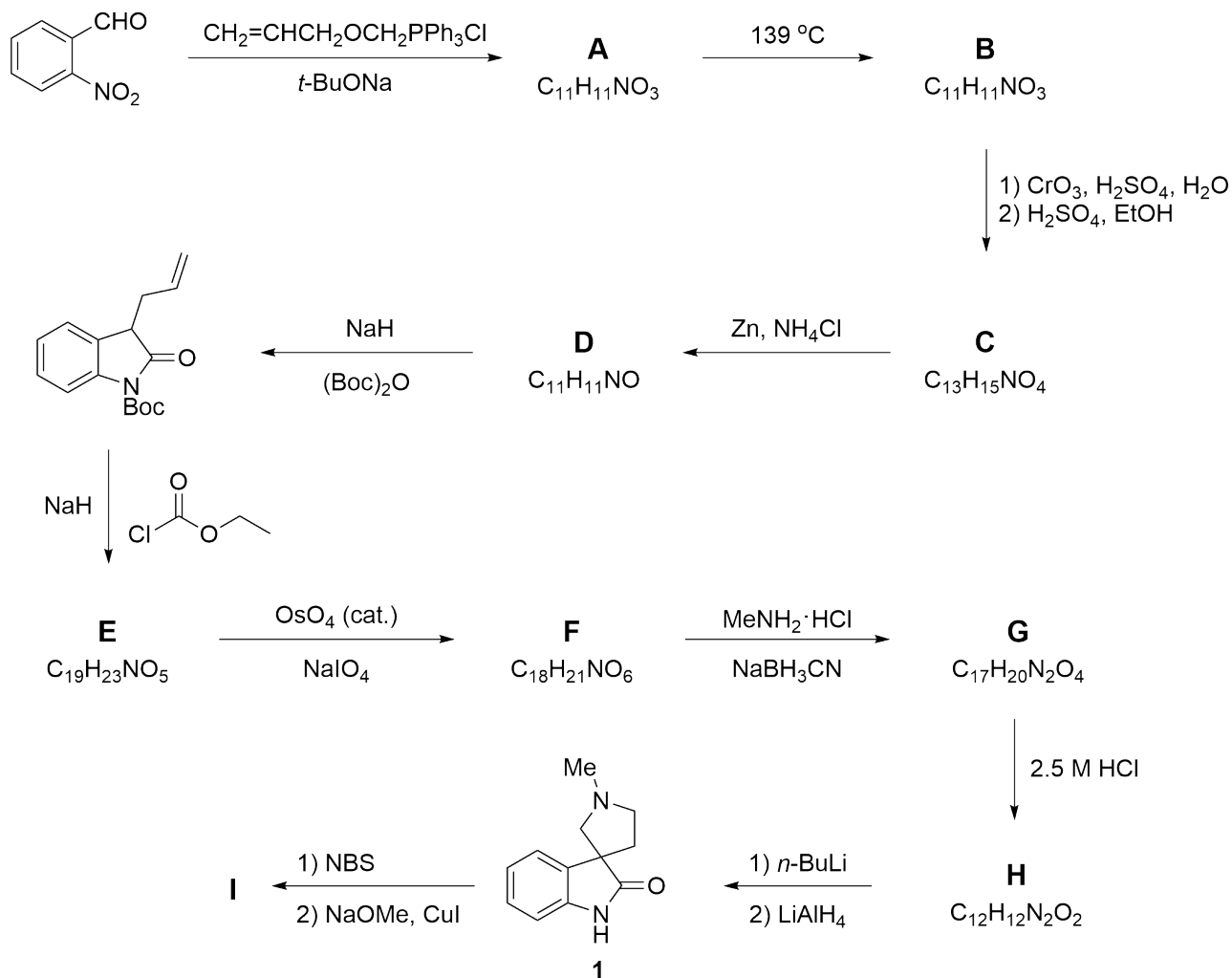
Μια spiro ένωση είναι μια οργανική ένωση που περιέχει δακτυλίους που συνδέονται μεταξύ τους με ένα μόνο κοινό άτομο άνθρακα (spiro atom), που εμφανίζεται **bold** στην ακόλουθη εικόνα. Το spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] σύστημα είναι ένα δομικό συστατικό που περιέχεται σε διάφορα κυτταροστατικά αλκαλοειδή και μη-φύσικες ενώσεις. Η Coerulescine (**1**) και η horsfiline είναι τα απλούστερα πρωτότυπα μέλη αυτής της υποοικογένειας που παρουσιάζει ποικιλόμορφη βιολογική δραστηριότητα και μπορούν να συντεθούν με τη ακόλουθη πορεία.



Η αναδιάταξη Claisen, η οποία είναι μια [3,3]-σιγματροπική αναδιάταξη, είναι μια αντίδραση σχηματισμού δεσμών άνθρακα-άνθρακα, στην οποία ένας αλλυλοβινυλαιθέρας (allyl vinyl ether) μετατρέπεται θερμικά σε μια ακόρεστη καρβονυλική ένωση όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Όταν η ένωση **A** θερμαίνεται, υφίσταται αναδιάταξη Claisen για να δώσει την καρβονυλική ένωση **B**.

Για όλο αυτό το Πρόβλημα, οι απαντήσεις σας μπορούν να δοθούν χωρίς στερεοχημικές λεπτομέρειες.







Q3-3

GR (Greece)

3.1 Σχεδιάστε τις δομές των **A** και **B**.

8.0pt

- Το **A** είναι ένα μη-διαχωρίσιμο μίγμα *cis/trans* ισομερών.
- Το **B** παρουσιάζει μια απορρόφηση στο IR στα 1726 cm^{-1} .

3.2 Σχεδιάστε τις δομές των **C**, **D**, **E**, και **F**.

16.0pt

- Οι **D** έως και **F** είναι δicyclic συστήματα.

3.3 Επιλέξτε τη σωστή σειρά βημάτων για τη μετατροπή του **F** σε **G**.

4.0pt

3.4 Σχεδιάστε τις δομές των **G** και **H** (και οι δύο είναι spiro ενώσεις).

8.0pt

3.5 Σχεδιάστε τη δομή του ενδιάμεσου προϊόντος που παράγεται κατά την κατεργασία με *n*-BuLi στο βήμα **H** → **coerulescine (1)**.

5.0pt

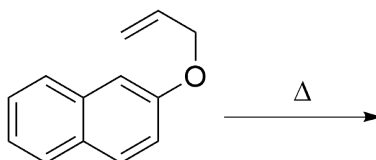
Η **Coerulescine (1)**, κατά την κατεργασία της με *N*-bromosuccinimide (NBS), δίνει το βρωμο-παράγωγο, το οποίο κατά τη θέρμανση του με μεθοξείδιο του νατρίου παρουσία ιωδιούχου χαλκού(I) δίνει την **horsfiline (I)** με απόδοση 60%.

3.6 Επιλέξτε τη σωστή δομή για την ένωση **I** σύμφωνα με τα ακόλουθα επιλεγμένα δεδομένα $^1\text{H-NMR}$: δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm.

5.0pt

3.7 Όταν ο αλλυλαιθέρας της 2 ναφθόλης (allyl ether of 2-naphthol) θερμαίνεται, αρχίζει μια σιγματροπική αναδιάταξη. Γράψτε τη δομή του κύριου προϊόντος που απομονώνεται από την αντίδραση αυτή.

5.0pt





(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F

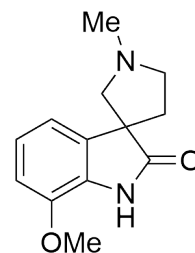
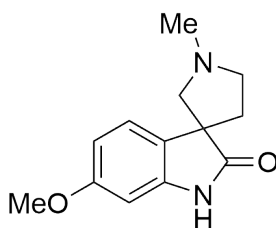
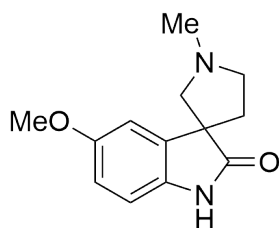
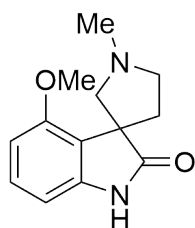
**3.3** (4.0 pt)

- ☐ Σχηματισμός ιμίνης, μετά αναγωγή, μετά αμιδίωση
Imine formation, then reduction, then amidation
- ☐ Αμιδίωση, μετά σχηματισμός ιμίνης, μετά αναγωγή
Amidation, then imine formation, then reduction
- ☐ Αναγωγή, μετά αμιδίωση, μετά σχηματισμός ιμίνης
Reduction, then amidation, then imine formation

3.4 (8.0 pt)**G****H****3.5** (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

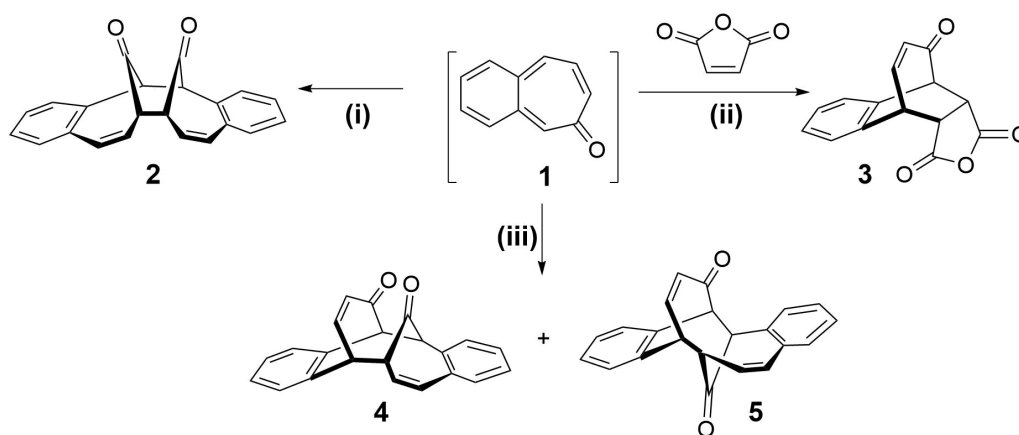


3.7 (5.0 pt)



Η Συμμετρία έχει σημασία!

Υπάρχουν πολλές αντιδράσεις στην οργανική χημεία που προχωρούν μέσω κυκλικών μεταβατικών καταστάσεων, και αυτές ονομαζονται περικυκλικές αντιδράσεις. Οι κανόνες Woodward-Hoffmann, που αναπτύχθηκαν από τους Robert B. Woodward και Roald Hoffmann, χρησιμοποιούνται για τον αιτιολογισμό των στεreoχημικών μεταβολών και την ενέργεια ενεργοποίησης των περικυκλικών αντιδράσεων.



Κανόνες Woodward-Hoffmann				
	Ηλεκτροκυκλικές (Electrocyclic) αντιδράσεις		Κυκλοπροσθήκες (Cycloadditions)	
Αριθμός ηλεκτρονίων	Θερμικά (Δ)	Φωτοχημικά ($h\nu$)	Θερμικά (Δ)	Φωτοχημικά ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatory (con)	Disrotatory	Δεν ευνοείται	Ευνοείται
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatory (dis)	Conrotatory	Ευνοείται	Δεν ευνοείται

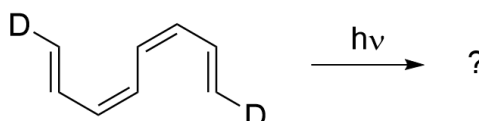
4.1 Συμπληρώστε τον πίνακα για αντιδράσεις (i) έως (iii) ή προϊόντα 2 έως 5: 12.0pt

Υπάρχουν τρία πιθανά ισομερή της benzotropone. Αν και απομονώθηκαν δύο από τα ισομερή της benzotropone, η 3,4-benzotropone (**1**) δεν έχει απομονωθεί. Η αστάθεια της αποδίδεται στην *o*-quinoidal δομή της **1**, επειδή δεν είναι σύστημα έξι ηλεκτρονίων στον βενζολικό δακτύλιο.

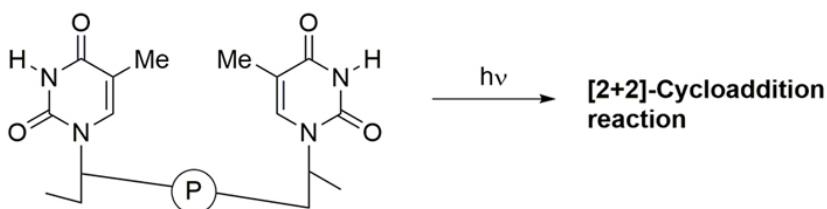
4.2 Σχεδιάστε τις δομές των σταθερών ισομερών της benzotropone **A** (6 σήματα στο ^{13}C -NMR του) και **B** (11 σήματα στο ^{13}C -NMR του). 6.0pt



- 4.3** Όταν το ακόλουθο τετραένιο αντιδράσει φωτοχημικά, είναι δυνατόν να σχηματιστούν προϊόντα, των οποίων ο δακτύλιος μπορεί να έχει τρία διαφορετικά μεγέθη, και επιτρέπονται από την συμμετρία σύμφωνα με τους κανόνες Woodward-Hoffmann. Επιλέξτε τη σωστή απάντηση σε κάθε σειρά. 6.0pt

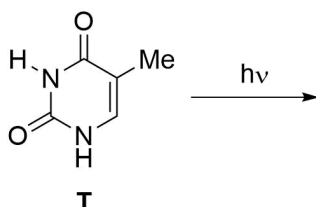


Prof. Dr. Aziz Sancar



Το βραβείο Νόμπελ Χημείας 2015 απονεμήθηκε από κοινού στον Τούρκο επιστήμονα Aziz Sancar, τον Σουηδό επιστήμονα Tomas Lindahl και τον Αμερικανό επιστήμονα Paul Modrich για τις «μηχανιστικές μελέτες επισκευής DNA». Οι βάσεις της πυριμιδίνης που βρίσκονται στο DNA ενδέχεται να υποστούν μια φωτοχημική **αντίδραση [2 + 2] κυκλοπροσθήκης** (βλέπε παραπάνω σχήμα) με το υπεριώδες φως που φτάνει στο δέρμα ενός ατόμου, προκαλώντας βλάβη στο DNA, το οποίο μπορεί τελικά να οδηγήσει σε καρκίνο του δέρματος. Η έρευνα του καθηγητή Aziz Sancar επικεντρώθηκε στον μηχανισμό επιδιόρθωσης DNA για αυτόν τον τύπο βλάβης.

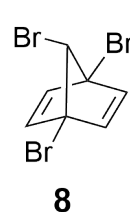
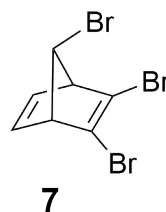
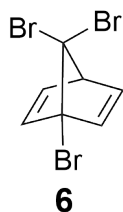
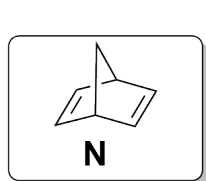
Η Thymine (**T**) είναι μία από τις νουκλεοβάσεις που μπορούν να υποστούν μια τέτοια φωτοχημική αντίδραση με το υπεριώδες (UV) φως. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα διάλυμα ελεύθερης θυμίνης που υποβλήθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία.





- 4.4** Λαμβάνοντας υπόψη τη στεreoχημεία, σχεδιάστε τις δομές **όλων των πιθανών προϊόντων** της αντίδρασης μεταξύ δύο μορίων ελεύθερης θυμίνης (**T**). Κυκλώστε την/ις ενώση/εις που είναι χειρομορφική/ές. Σχεδιάστε μόνο το ένα εναντιομερές του εναντιομερούς ζεύγους. Σημειώστε ότι μόνο C = C δεσμοί συμμετέχουν σε αυτήν την αντίδραση. 16.0pt

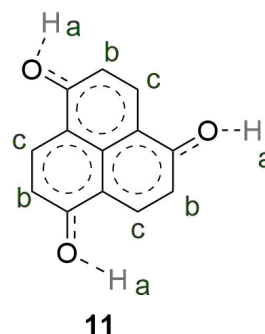
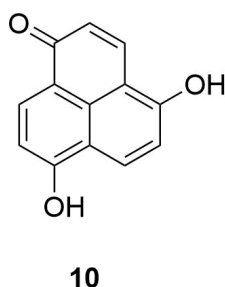
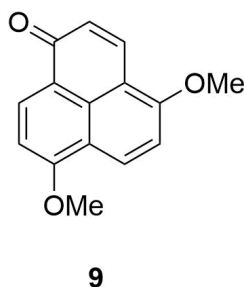
Ένα μεγάλο πλήθος αλογονωμένων παραγώγων του norbornadiene (**N**) είναι γνωστό στη βιβλιογραφία. Το tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) έχει έξι μη-χειραλικά (μεσο) ισομερή. Τρία από αυτά τα ισομερή (**6**, **7** και **8**) δίνονται παρακάτω.



- 4.5** Πόσα σήματα περιμένετε στα φάσματα ^{13}C -NMR των ισομερών **6**, **7** και **8**; Συμπληρώστε τα παρακάτω πλαίσια. 9.0pt

- 4.6** Σχεδιάστε τις δομές των άλλων μη-χειραλικών (μεσο) tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) ισομερών (**C**, **D** και **E**) εκτός των **6-8**. 9.0pt

Το φάσμα NMR του αιθέρα **9** είναι πολύπλοκο. Οι δύο ομάδες MeO είναι διαφορετικές όπως και όλα τα άτομα υδρογόνου στους δακτυλίους. Ωστόσο, η διφαινόλη **10** έχει ένα πολύ απλό φάσμα NMR και υπάρχουν μόνο τρεις τύποι πρωτονίων (επισημαίνονται ως a, b και c). Μια λογική μέση δομή (reasonable average structure) που είναι υπεύθυνη για όλες τις δομές συντονισμού και τη συμμετρία της παρουσιάζεται ως **11**.

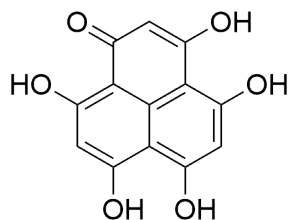
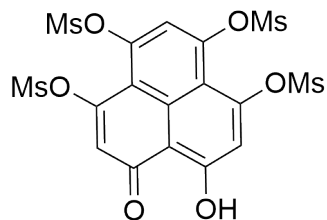
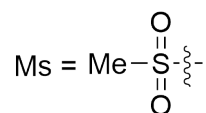


- 4.7** Πόσα σήματα περιμένετε στα φάσματα ^{13}C - και 1H -NMR των **12** και **13**? 8.0pt



Q4-4

GR (Greece)

**12****13**

**A4-1**

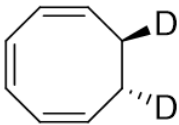
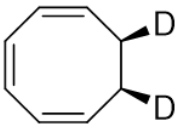
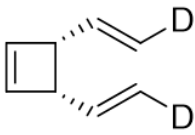
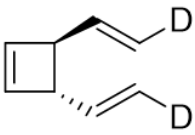
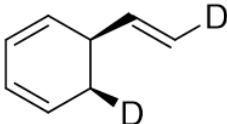
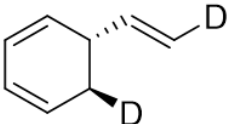
GR (Greece)

Η Συμμετρία έχει σημασία!**4.1** (12.0 pt)

Αντίδραση	Προϊόν	[? + ?] κυκλοπροσθήκη (cycloaddition)	Δ ή $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)**A****B**

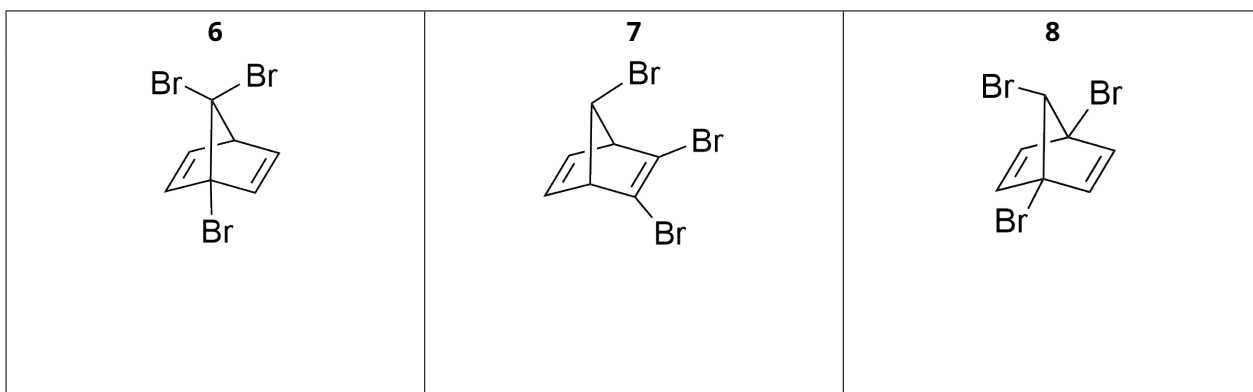
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

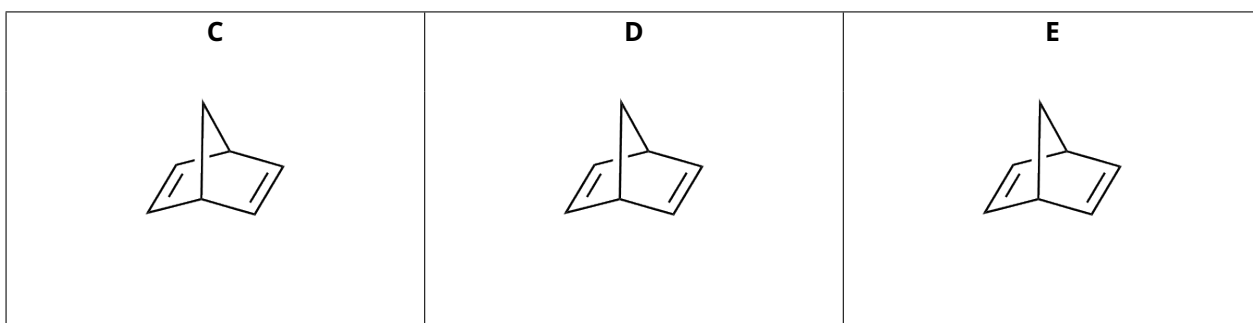
4.4 (16.0 pt)



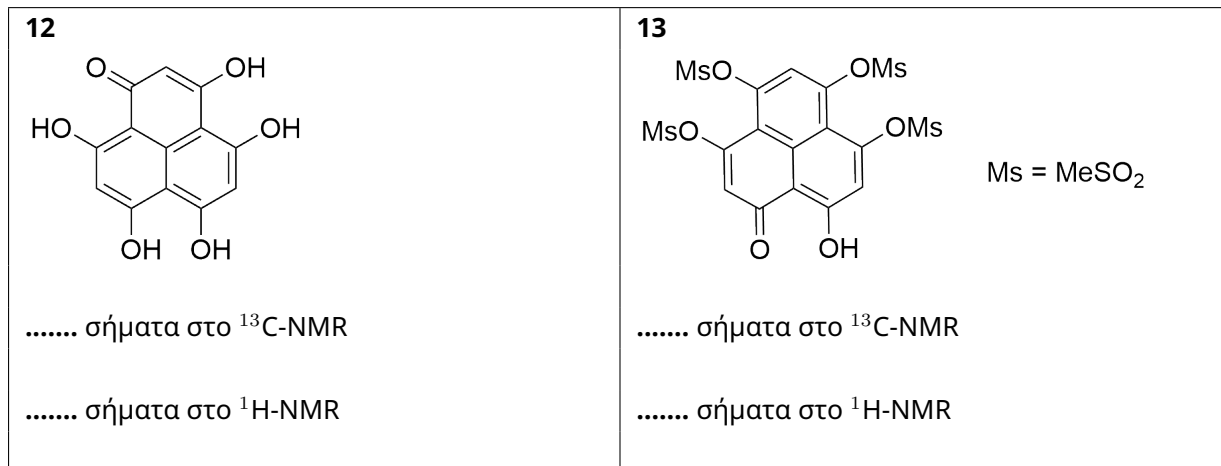
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

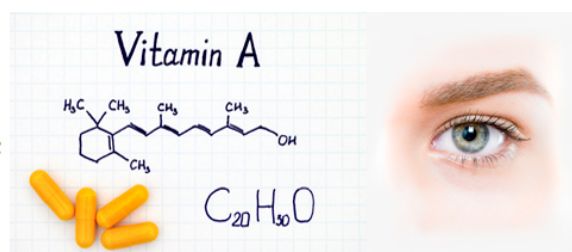




Q5-1

GR (Greece)

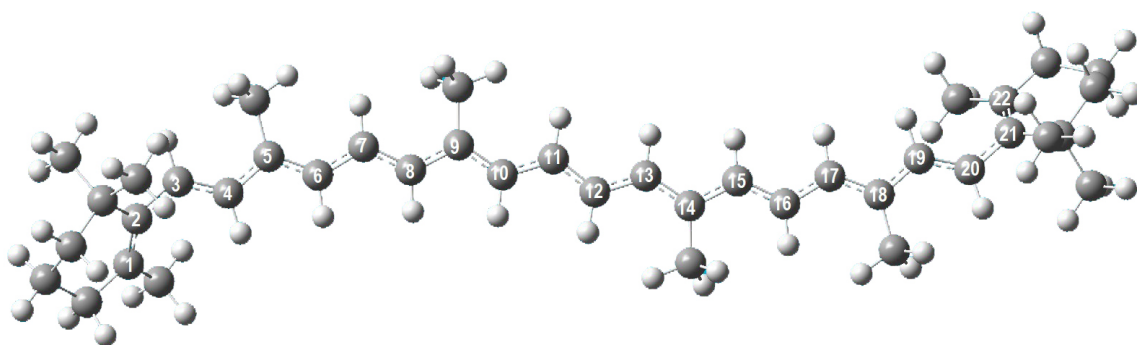
Konya, Carrot, Beta-Carotene, Vitamin-A, Immune System, Vision



Ο Mevlana (Rumi) ήταν ένας σπουδαίος μυστικιστής και Sufi ποιητής που έζησε στην Κonya τον 13th αιώνα. Η έμμηση συνάφεια της Κonya με τη χημεία είναι ότι η πόλη παρέχει το 65% της παραγωγής καρότου της χώρας, από την οποία λαμβάνεται μία από τις απαραίτητες βιταμίνες (βιταμίνη Α).

Το καρότο είναι μια σημαντική πηγή β-carotene, που του δίνει και το πορτοκαλί χρώμα του. Αυτό το μόριο είναι μια κόκκινη-πορτοκαλί χρωστική ουσία που βρίσκεται σε φυτά και φρούτα και είναι η provitamin A carotenoid. Η οποία μετατρέπεται σε βιταμίνη Α, που είναι απαραίτητη για τη φυσιολογική ανάπτυξη, το ανοσοποιητικό σύστημα και τη λειτουργία της όρασης.

Το β-Carotene έχει μια εκτεταμένη πολυενική αλυσίδα 22 ατόμων άνθρακα. Είναι ένα συζυγιακό π-σύστημα, με εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς. Το πειραματικό μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης (λ_{max}) είναι 455 nm. Υποθέτουμε ότι όλοι οι δεσμοί μεταξύ C_1 και C_{22} είναι συζυγιακοί. Υπάρχουν 22 π-ηλεκτρόνια στο μόριο (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Αναπαράσταση με σφαίρες και ραβδιά της δομής του β-carotene. Οι γκρι και οι λευκές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου, αντίστοιχα. Τα αριθμημένα άτομα άνθρακα ανήκουν στο γραμμικό συζυγιακό π-τμήμα του μορίου.

Κατά προσέγγιση, τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά $2p_z$ των C, τα οποία είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου, υποθέστε ότι κινούνται κατά μήκος ολόκληρου του μορίου, χωρίς αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Είναι σαν ανεξάρτητα σωματίδια που περιορίζονται μέσα στο μόριο και κινούνται κατά μήκος του άξονα X σε μία διάσταση. Αυτά τα χαρακτηριστικά των π-ηλεκτρονίων τα καθιστούν κατάλληλα για επεξεργασία από το απλούστερο μοντέλο που ονομάζεται μοντέλο **σωματιδίου σε μονοδιάστατο δοχείο (particle in one-dimensional box model)**.



Q5-2

GR (Greece)

Η κυματοσυναρτήσεις και οι ενέργειες των κβαντισμένων επιπέδων για ένα ηλεκτρόνιο που κινείται σε ένα μονοδιάστατο δοχείο με απείρου δυναμικού τοιχώματα δίνονται από τον τύπο:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

όπου n είναι ο κβαντικός αριθμός, $n=1,2,3,4,\dots \infty$, και το L είναι το μήκος του δοχείου..

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

Στις δύο διαστάσεις, η κυματοσυνάρτηση εκφράζεται ως το γινόμενο των μονοδιάστατων κυματοσυναρτήσεων και η ενέργεια ως το άθροισμα των μονοδιάστατων ενεργειών. Τα επίπεδα ενέργειας για το δισδιάστατο ορθογωνικό δοχείο δίδονται από τον τύπο:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

όπου n_x, n_y είναι οι αντίστοιχοι κβαντικοί αριθμοί και είναι θετικοί ακέραιοι, ενώ L_x, L_y είναι οι διαστάσεις του δοχείου στο 2D μοντέλο και είναι θετικοί αριθμοί.

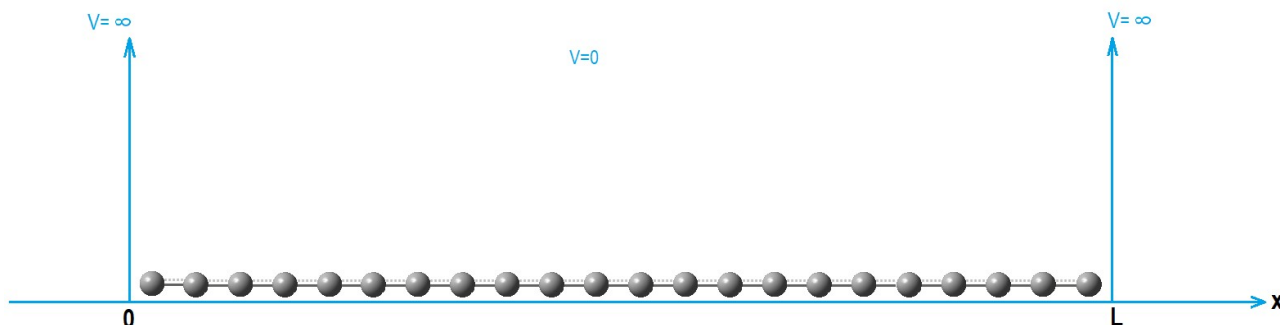
5.1 Ποιες δύο από τις προτάσεις που δίνονται παρακάτω είναι σωστές; **Επιλέξτε** μόνο μία απάντηση που περιλαμβάνει σωστές προτάσεις στο φύλλο απαντήσεων. 13.0pt

Το μόριο του β-carotene έχει πορτοκαλί χρώμα επειδή:

- i) απορροφά στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.
- ii) η μετάβαση HOMO $\rightarrow$ LUMO συμβαίνει με την απορρόφηση φωτονίου στην περιοχή του IR.
- iii) η απόσταση μεταξύ των επιπέδων ενέργειας 22^{nd} και 23^{rd} είναι ίσο με την ενέργεια του φωτονίου της περιοχής του IR, στο πορτοκαλί μήκος κύματος.
- iv) απορροφά το πράσινο / μπλε φως και αφήνει το κόκκινο / κίτρινο χρώμα.
- v) απορροφά στην περιοχή του UV-Vis καθώς το μόριο δεν έχει καθαρή διπολική ροπή.

Αν και είναι μη ρεαλιστικό, ας υποθέσουμε ότι το συζυγιακό τμήμα του μορίου είναι γραμμικό και αντιμετωπίζεται με το μοντέλο σωματιδίου σε μονοδιάστατο δοχείο, όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Σε αυτήν την περίπτωση, το μήκος του δοχείου μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά ως $L=1.40 \times n_C$ (σε Å), όπου n_C είναι ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο συζυγιακό τμήμα του μορίου

Χρησιμοποιήστε αυτές τις πληροφορίες για να απαντήσετε στις ερωτήσεις 5.2-5.6.



Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση του συζυγιακού τμήματος του β-carotene, στη γραμμή τα συζυγιακά άτομα άνθρακα του β-καροτενίου σε ένα μονοδιάστατο δοχείο μήκους L .

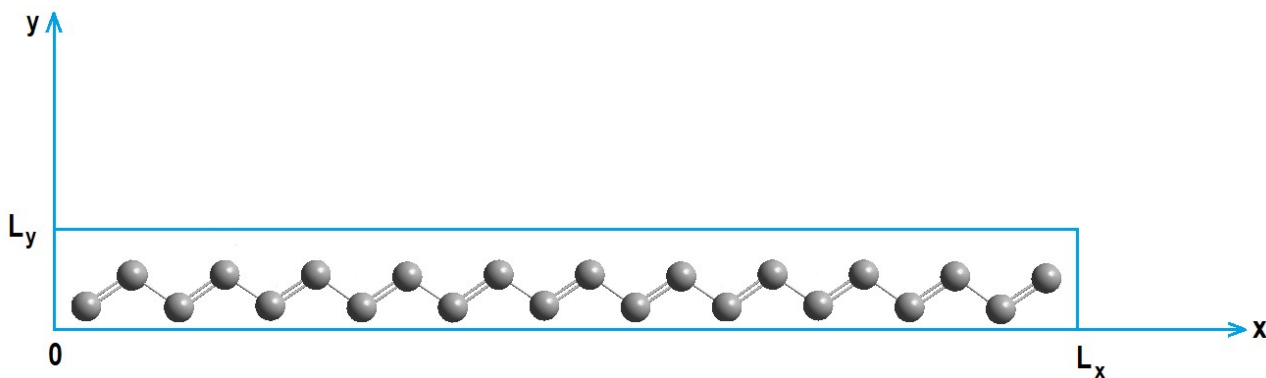


Q5-3

GR (Greece)

5.2	Υπολογίστε τις ενέργειες (σε J) των δύο χαμηλότερης ενεργειας επιπέδων	13.0pt
5.3	Σχεδιάστε τις κυματοσυναρτήσεις των δύο χαμηλότερης ενέργειας επιπέδων και βάλτε την κατάλληλη σήμανση στον άξονα X.	15.0pt
5.4	Σχεδιαστε το διάγραμμα των σταθμών ενέργειας έως και $n = 4$ δείχνοντας ποιοτικά τις σχετικές απόστασεις.	8.0pt
5.5	Ποια είναι η συνολική π -ενέργεια (σε J) του μορίου;	12.0pt
5.6	Υπολογίστε το μήκος κύματος (σε nm) με το οποίο λαμβάνει χώρα η μετάβαση μεταξύ του υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένου και του χαμηλότερης ενέργειας μη-κατειλημμένου ενεργειακών επιπέδων.	10.0pt

Χρησιμοποιήστε το μοντέλο σωματιδίου σε ένα δισδιάστατο δοχείο για να απαντήσετε στις ερωτήσεις 5.7-5.8.



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση των συζυγικών ατόμων άνθρακα του β -carotene σε ένα δισδιάστατο δοχείο.

Ας υποθέσουμε ότι το συζυγικό τμήμα αποτελείται από άτομα άνθρακα που είναι όλα-trans μεταξύ τους. Η κίνηση των π -ηλεκτρονίων μελετάται σε ένα δισδιάστατο ορθογώνιο δοχείο με διαστάσεις $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Σχήμα 3).

5.7	Υπολογίστε τις ενέργειες (σε J) των υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένου και χαμηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένου ενεργειακών επιπέδων καθώς και του μήκους κύματος (σε nm) στο οποίο λαμβάνει χώρα η μετάβαση μεταξύ αυτών των δύο ενεργειακών επιπέδων.	17.0pt
-----	--	--------



Q5-4

GR (Greece)

- 5.8** Ποια θα πρέπει να είναι η τιμή του L_x (σε Å) προκειμένου το μόριο να απορροφήσει φως στο πειραματικό $\lambda_{max}=455$ nm εάν η τιμή του L_y διατηρηθεί σταθερή και ίση με 3,0 Å. (Ας υποθέσουμε ότι οι κβαντικοί αριθμοί για τα homo και lumo είναι οι ίδιοι όπως στην ερώτηση 5.7.) 12.0pt



A5-1

GR (Greece)

Konya, Carrot, Beta-Carotene, Vitamin-A, Immune System, Vision

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---|--|---|---|
| ☐ a) i και ii | ☐ b) i και iii | ☐ c) i και iv | ☐ d) i και v |
| ☐ e) ii και iii | ☐ f) ii και iv | ☐ g) ii και v | ☐ h) iii και iv |
| ☐ j) iii και v | ☐ k) iv και v | | |

5.2 (13.0 pt)

Υπολογισμοί:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Υπολογισμοί:

5.7 (17.0 pt)

Υπολογισμοί:



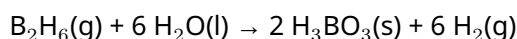
5.8 (12.0 pt)



Η θερμοδυναμική μέσα από ένα Διαστημικό Ταξίδι

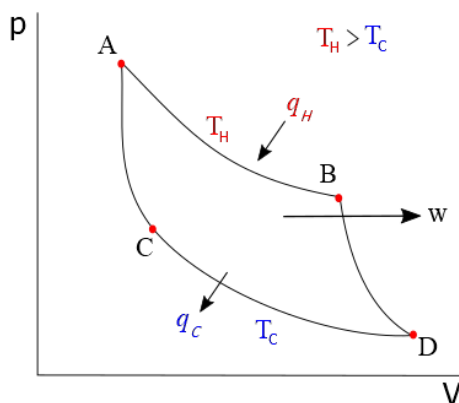
Μέρος 1

Σε ένα υποθετικό σύμπαν, μια άγνωστη ποσότητα διβοράνιου συμμετέχει στην ακόλουθη αντίδραση:



Ας υποθέσουμε ότι σε αυτό το υποθετικό σύμπαν, το $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ που παρασκευαστήκε από αυτήν την αντίδραση εξαχνώθηκε πλήρως στους 300 K. Η απαραίτητη ενέργεια για την εξαχνωση αποκτήθηκε ως έργο που παρήχθη σε **έναν κύκλο** ενός ιδανικού θερμικού κινητήρα, στον οποίο ένα mole ιδανικού μονοατομικού αερίου εκτελεί τον κύκλο που περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα πίεσης (p) - όγκου (V):

- A → B, ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση που απορροφά 250 J με μεταφορά θερμότητας (q_H) σε θερμοκρασία 1000 K (T_H) από μια θερμή δεξαμενή.
- B → D, αντιστρεπτή, αδιαβατική εκτόνωση.
- D → C, ισόθερμη αντιστρεπτή συμπίεση σε θερμοκρασία 300 K (T_C) απελευθερώνοντας κάποια ποσότητα θερμότητας (q_C) σε ψυχρή δεξαμενή.
- C → A, αντιστρεπτή, αδιαβατική συμπίεση.

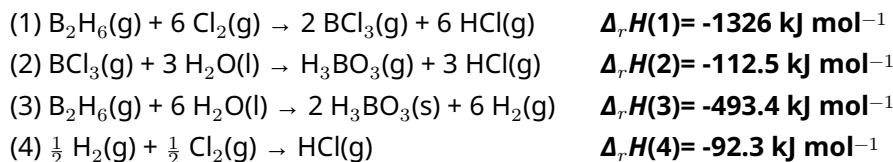


Μετά τις μεταφορές θερμότητας, η εναπομένουσα ενέργεια απελευθερώνεται ως έργο (w). Επίσης, οι q_H και q_C σχετίζονται με τις T_C και T_H ως εξής:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Η απόδοση του κύκλου μπορεί να βρεθεί με την διαίρεση του έργου που εκλύεται ανά κύκλο (w) με την με θερμότητα που απορροφάται κατά τον κύκλο (q_H).

Σας δίνεται η μεταβολή ενθαλπίας των ακόλουθων αντιδράσεων στους 300 K.



6.1 Υπολογίστε τη μοριακή ενθαλπία εξάχνωσης (σε kJ mol^{-1}) για το H_3BO_3 στους 300 K. 5.0pt

6.2 Υπολογίστε την $\Delta_r U$ (εσωτερική ενέργεια) σε kJ mol^{-1} στους 300 K για τις αντιδράσεις (2) και (4) που δίνονται παραπάνω (υποθέστε ότι κάθε αέριο των αντιδράσεων συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο). 12.0pt

6.3 Υπολογίστε την ποσότητα του συνολικού έργου που παράγεται από την θερμική μηχανή ($|w|$) σε J και την ποσότητα της συνολικής θερμότητας που απελευθερώνεται στον ψυχρή δεξαμενή ($|q_C|$) σε J. 6.0pt

6.4 Υπολογίστε την απόδοση της θερμικής μηχανής που περιγράφεται παραπάνω. 3.0pt

6.5 Υπολογίστε την μεταβολή εντροπίας (ΔS) σε J K^{-1} για τις διεργασίες $A \rightarrow B$ και $D \rightarrow C$ στον θερμική μηχανή. 6.0pt

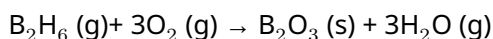
6.6 Υπολογίστε την μεταβολή ενέργειας Gibbs (ΔG) σε J για τις διεργασίες $A \rightarrow B$ και $D \rightarrow C$ στον θερμική μηχανή. 6.0pt

6.7 Υπολογίστε την αναλογία πίεσης στο σημείο A προς την πίεση στο σημείο B στον κύκλο (standard pressure: 1 bar). 5.0pt

6.8 Υπολογίστε την ποσότητα $\text{H}_2(\text{g})$ (σε moles) που παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση που δόθηκε στην αρχή του προβλήματος για έναν κύκλο του κινητήρα. 3.0pt

Μέρος 2

Τα διαστημικά ταξίδια μπορούν να γίνουν χρησιμοποιώντας το διβοράνιο ως καύσιμο πυραύλων. Η καύση του διβοράνιου φαίνεται παρακάτω:



Η καύση του διβοράνιου γίνεται σε κλειστό δοχείο 100 L και σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτε-



λέσματα στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας είναι:

	8930 K	9005 K
$B_2H_6(g)$	0.38 mol	0.49 mol
$H_2O(g)$	0.20 mol	0.20 mol

Η μερική πίεση $O_2(g)$ ορίστηκε σε 1 bar και διατηρήθηκε σταθερή σε όλες τις συνθήκες. Υποθέτουμε ότι σε αυτό το υποθετικό σύμπαν, οι $\Delta_r S^\circ$ και $\Delta_r H^\circ$ είναι ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία, η πρότυπη μοριακή εντροπία (S°) του $B_2O_3(s)$ δεν μεταβάλλεται με την πίεση, όλα τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια και όλες οι ενώσεις παραμένουν στην ίδια φάση και χωρίς καμία περαιτέρω μεταβολή πριν ή μετά την αντίδραση, σε όλες τις θερμοκρασίες. Τότε:

6.9 Υπολογίστε την K_p (σταθερά ισορροπίας βάσει πίεσης) στους 8930 K και 9005 K. 8.0pt

6.10 Υπολογίστε την $\Delta_r G^\circ$ της αντίδρασης σε $kJ\ mol^{-1}$ στους 8930 K και 9005 K. (Εάν δεν βρήκατε την K_p , χρησιμοποιήστε $K_p(8930\ K) = 2$, και $K_p(9005\ K) = 0,5$) 6.0pt

6.11 Υπολογίστε την $\Delta_r G^\circ$ (σε $kJ\ mol^{-1}$), την $\Delta_r H^\circ$ (σε $kJ\ mol^{-1}$) και την $\Delta_r S^\circ$ (σε $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) της αντίδρασης καύσης στους 298 K. (Εάν δεν βρήκατε την K_p , χρησιμοποιήστε $K_p(8930\ K) = 2$, $K_p(9005\ K) = 0,5$) 6.0pt

6.12 Επιλέξτε τη σωστή απάντηση στον πίνακα, προσδιορίζοντας εάν οι αντιδράσεις καύσης είναι αυθόρμητες ή όχι στη κάθε T σε πρότυπη πίεση (1 bar). 8.0pt

6.13 Υπολογίστε τη $\Delta_f H^\circ$ ($kJ\ mol^{-1}$) και την S° ($kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$) του $H_2O(g)$ χρησιμοποιώντας τις τιμές που σας δίνονται στον παρακάτω πίνακα. ($\Delta_f H^\circ$ = ενθαλπία σχηματισμού, S° = πρότυπη εντροπία) (Εάν δεν βρήκατε τις $\Delta_r H^\circ$ και $\Delta_r S^\circ$ για τις καύσεις, χρησιμοποιήστε $\Delta H^\circ = 1000\ kJ\ mol^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) 6.0pt

	$\Delta_f H^\circ(298\ K)$	$S^\circ(298\ K)$
$B_2H_6(g)$	$36.40\ kJ\ mol^{-1}$	$0.23\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$O_2(g)$	$0.00\ kJ\ mol^{-1}$	$0.16\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$B_2O_3(s)$	$-1273\ kJ\ mol^{-1}$	$0.05\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Η θερμοδυναμική μέσα από ένα Διαστημικό Ταξίδι

6.1 (5.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

6.2 (12.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

6.3 (6.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:



6.4 (3.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

6.5 (6.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

6.6 (6.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:



6.7 (5.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

6.8 (3.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:



6.9 (8.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:



6.10 (6.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

6.11 (6.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

**6.12** (8.0 pt)

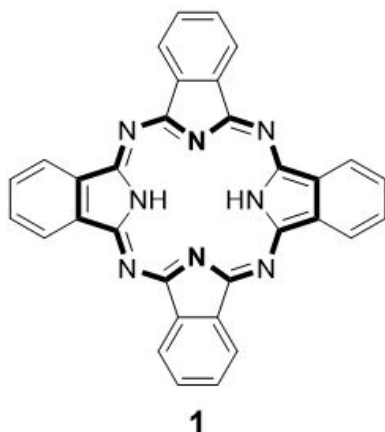
	αυθόρμητη	μη αυθόρμητη
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:



Φθαλοκυανίνες

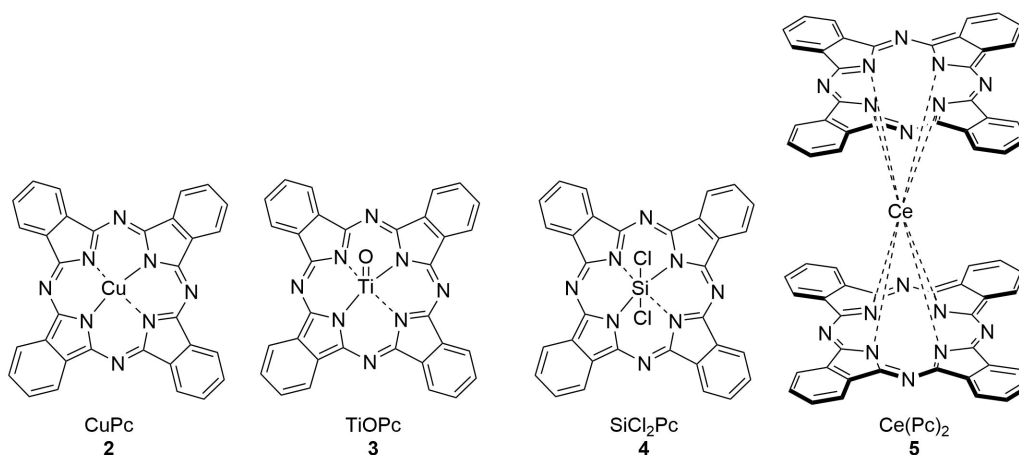


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Ο όρος φθαλοκυανίνη (Pc) προέρχεται από την ελληνική «νάφθα», που σημαίνει πετρέλαιο, και «κυανίνη», που σημαίνει σκούρο μπλε. Ο Τούρκος επιστήμονας Özer Bekaroğlu μπορεί να θεωρηθεί ως ο πρωτοπόρος της χημείας των Pc στην Τουρκία.

Η φθαλοκυανίνη που δεν περιέχει μεταλλικά ιόντα (**1**, H_2Pc) είναι μια μεγάλη επίπεδη μακροκυκλική ένωση με τον τύπο $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

- 7.1** Πόσα π -ηλεκτρόνια υπάρχουν στην **bold** περιοχή του μορίου της H_2Pc στην ένωση **1** που φαίνεται παραπάνω; 4.0pt





Οι Pc που περιέχουν ένα ή δύο μεταλλικά ιόντα ονομάζονται μεταλλο-φθαλοκυανίνες (MPcs) και παρουσιάζουν διαφόρων ειδών γεωμετρίες όπως φαίνεται παραπάνω.

7.2 Συμπληρώστε τον πίνακα στο φύλλο απαντήσεων καθορίζοντας τον αριθμό συντάξης των κεντρικών μεταλλικών ιόντων στις ενώσεις **2 έως και 5**. 8.0pt

7.3 Συμπληρώστε τον πίνακα στο φύλλο απαντήσεων σας καθορίζοντας τον αριθμό οξείδωσης κάθε μετάλλου (Cu, Ti και Ce) στις ενώσεις **2, 3 και 5**. 6.0pt

7.4 Συμπληρώστε τον πίνακα στο φύλλο απαντήσεων καθορίζοντας την γεωμετρία των ενώσεων **2 έως και 5**. 8.0pt

7.5 Συμπληρώστε τον πίνακα στο φύλλο απαντήσεων καθορίζοντας τις μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων **2 έως και 5**. 8.0pt

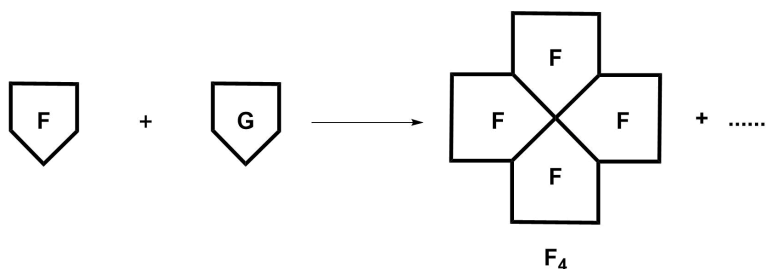
- Χρησιμοποιήστε το γράμμα "**p**" αν είναι παραμαγνητική και το γράμμα "**d**" αν είναι διαμαγνητική η ένωση.

7.6 Γράψτε τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατανομή του ιόντος του πυριτίου (Si) στην ένωση **4** και βρείτε όλους τους κβαντικούς αριθμούς για τα ηλεκτρόνια 2p στην θεμελιώδη κατάσταση. 14.0pt

Η φθαλοκυανίνη που δεν περιέχει μεταλλικά ιόντα (**1**, H_2Pc) συνήθως παρασκευάζεται με κυκλοτετραμερισμό των φθαλονιτριλίων. Παρόμοια, οι ασύμμετρες Pcs, που έχουν διαφορετικούς υποκαταστάτες, μπορούν να παρασκευαστούν με τη στατιστική κυκλοποίηση δύο διαφορετικών φθαλονιτριλίων. Αυτή η μέθοδος δεν έχει εκλεκτικότητα και το προϊόν είναι ένα μείγμα όλων των πιθανών συνδιασμών και ισομερών.

7.7 Σχεδιάστε τα πιθανά προϊόντα που μπορεί να προκύψουν με τη μέθοδο στατιστικής κυκλοποίησης χρησιμοποιώντας τα **F** και **G**. Εάν υπάρχουν στερεοϊσομερή χαρακτηρίστε τα ως cis- ή trans-. 19.0pt

- Τα **F** και **G** είναι δύο διαφορετικά συμμετρικά φθαλονιτρίλια.
- Παρακάτω δίνεται ένα από τα προϊόντα το **F₄**.
- Σχεδιάστε τα άλλα προϊόντα σε μορφή παρόμοια με το **F₄**.





Q7-3

GR (Greece)

Οι Pcs χρησιμοποιούνται ως φωτοευαισθητοποιητές στη φωτοδυναμική θεραπεία (PDT) καρκίνου λόγω της ισχυρής απορρόφησής τους στο ορατό φάσμα και των υψηλών συντελεστών μοριακής απορρόφησης. Η PDT αποτελείται από τρία βασικά συστατικά: τον **φωτοευαισθητοποιητή**, το φως και το οξυγόνο. Κανένα από αυτά μεμονομένο, δεν είναι τοξικό, αλλά όλα μαζί ξεκινούν μια φωτοχημική αντίδραση με αποτέλεσμα την παραγωγή του κυτταροτοξικού singlet οξυγόνου ($^1\text{O}_2$) που μπορεί να καταστρέψει καρκινικά κύτταρα.

(πολλαπλότητα) $^1\text{O}_2$

- Η πολλαπλότητα μιας ενεργειακής στάθμης ορίζεται $2S+1$
- Εάν τα δύο spins είναι παράλληλα ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, και εάν τα δύο spins είναι αντιπαράλληλα ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 Σχεδιάστε το διάγραμμα μοριακών τροχιακών (MO) για την χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση του singlet διοξυγόνου ($^1\text{O}_2$) και υπολογίστε την τάξη δεσμού.
 • Δεν υπάρχουν μονήρη ηλεκτρόνια σε αυτήν την κατάσταση!

12.0pt

7.9 Εάν το μήκος κύματος του φωτός που απαιτείται για να διεγείρει το triplet διοξυγόνο σε singlet διοξυγόνο είναι 1270 nm, υπολογίστε την ενέργεια (σε kJ ανά mole) που απαιτείται για αυτήν τη διαδικασία.

6.0pt



Φθαλοκυανίνες

7.1 (4.0 pt)

Ο αριθμός των π-ηλεκτρονίων σε μία H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Κεντρικό ιόν	Ιόν χαλκού (Copper)	Ιόν τιτανίου (Titanium)	Ιόν πυριτίου (Silicon)	Ιόν δη- μητρίου (Cerium)
Αριθμός συντάξεως				

7.3 (6.0 pt)

Ενώση	2	3	5
Αριθμός Οξείδωσης Μετάλλου			

7.4 (8.0 pt)

Γεωμετρία	Ένωση
Οκταεδρική	
Τετραγωνικό πρίσμα	
Τετραγωνική πυραμίδα	
Επίπεδη τετραγωνική	



7.5 (8.0 pt)

Ένωση	Μαγνητική ιδιότητα
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Προϊόντα:



7.8 (12.0 pt)

Διάγραμμα MO:

Τάξη δεσμού:

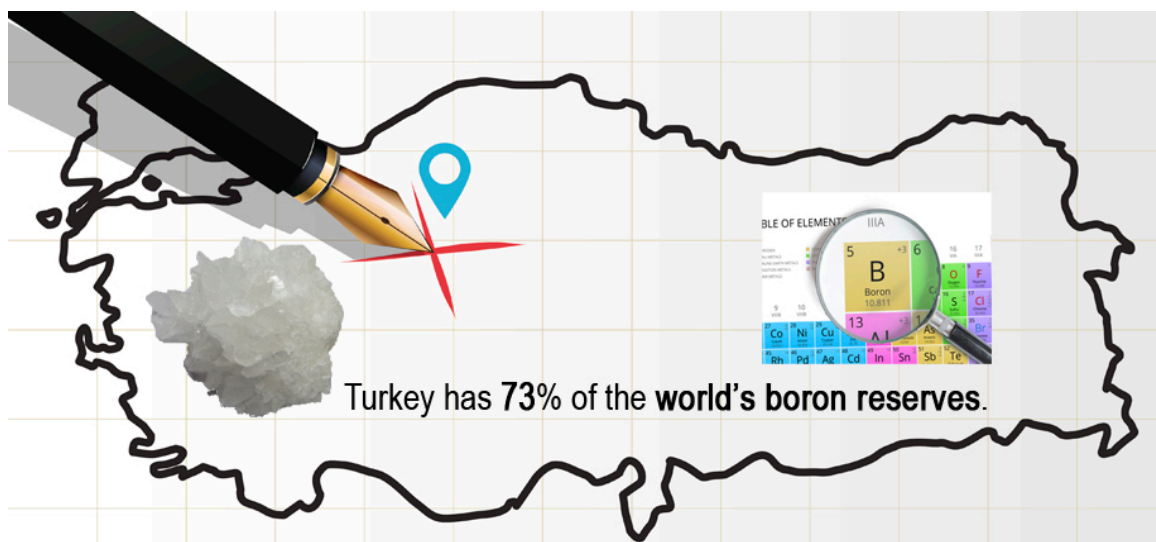
7.9 (6.0 pt)

Εμφάνιση υπολογισμού:

Ενέργεια = kJ/mol



Οι ενώσεις του βορίου και η αποθήκευση του υδρογόνου



Το βοριοϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) και το αμμωνία borane (BNH_6) είναι τα πιο μελετημένα χημικά υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Σε αυτό το πρόβλημα, θα εξερευνήσετε τη χημεία του βορίου και τη χρήση ενώσεων βορίου ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.

Ο Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) είναι ένα ορυκτό βορίου που παράγεται από την ETI Mining Company στην Τουρκία. Το NaBH_4 μπορεί να συντεθεί με τη αναγωγή του άνυδρου βόρακα με μεταλλικό νάτριο, παρουσία αερίου υδρογόνου υψηλής πίεσης και διοξειδίου του πυριτίου (silicon dioxide) στους 700°C , δηλαδή τη διαδικασία Bayer. Σε αυτήν τη διαδικασία, όλο το υδρογόνο αποθηκεύεται ως NaBH_4 . Έχει αποδειχθεί επίσης ότι το αμμωνία borane (BNH_6) μπορεί να συντεθεί με την αντίδραση NaBH_4 και θειικού αμμωνίου σε ξηρό τετραϋδροφουράνιο (THF) στους 40°C (**Υπόδειξη:** η σύνθεση του BNH_6 πρέπει να διεξάγεται σε καλά αεριζόμενο χώρο επειδή παράγεται ως παραπροϊόν ένα εύφλεκτο αέριο). Ενώ το NaBH_4 είναι μια ιοντική ένωση, το αμμωνία borane είναι ένα προϊόν αντίδρασης προσθήκης, βάσης-οξέος Lewis.

8.1 Γράψτε μια ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση για τη σύνθεση NaBH_4 από άνυδρο borax. 3.0pt

8.2 Γράψτε μια ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση για τη σύνθεση αμμωνία borane από NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Σχεδιάστε τις γεωμετρίες του ιόντος BH_4^- και του μορίου BNH_6 . 4.0pt

8.4 Υπολογίστε την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του NaBH_4 και του BNH_6 ως ποσοστό κατά μάζα (wt%). 4.0pt



Το υδρογόνο που αποθηκεύτηκε και στις δύο ενώσεις μπορεί να απελευθερωθεί μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης παρουσία ενός κατάλληλου καταλύτη σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τις αντιδράσεις υδρόλυσης, 4 και 3 moles αερίου H_2 απελευθερώνονται από την υδρόλυση 1 mole $NaBH_4$ και BNH_6 , αντίστοιχα, με ταυτόχρονο σχηματισμό του metaborate ανιόντος που περιέχει δεσμούς B-O.

8.5 Γράψτε τις ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τις υδρολύσεις των $NaBH_4$ και BNH_6 . 4.0pt

Ένα από τα απλούστερα σταθερά borates είναι το diboron trioxide (B_2O_3). Μπορούν να σχηματιστούν και πολυπλοκότερα borates όπως το $B_3O_6^{3-}$, τα οποία περιέχουν κυκλικές δομές με δεσμούς B-O. Εφόσον το B_2O_3 είναι μια όξινη ένωση, αντιδρά εύκολα με νερό παράγοντας boric acid (H_3BO_3). Επίσης το B_2O_3 αντιδρά, σε υψηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση, με αμμωνία και παράγει ένα δισδιάστατο νιτρίδιο βορίου (boron nitride), το οποίο έχει δομή επίπεδων φύλλων, όπως ο γραφίτης, με εναλλασσόμενα άτομα B και N.

8.6 Γράψτε τις ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τη σύνθεση του boric acid και του boron nitride. 4.0pt

8.7 Σχεδιάστε τις μοριακές δομές του ιόντος $B_3O_6^{3-}$, του boric acid και ένα δισδιάστατο φύλλο boron nitride. Υπόδειξη: δείξτε τουλάχιστον 10 άτομα B στη δομή του boron nitride. 6.0pt

Επιπλέον, οι ενώσεις B-H, ονομάζονται boranes και είναι μια σημαντική κατηγορία ενώσεων βορίου. Το απλούστερο σταθερό borane είναι το diborane (B_2H_6) και πολλά από τα ανώτερα boranes μπορούν να παρασκευαστούν με την πυρόλυση του. Το diborane μπορεί να συντεθεί μέσω μετάθεσης ενός αλογόνου, μιάς ενωσης βορίου, και μιας πηγής υδριδίου.

8.8 Γράψτε μια ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση για τη σύνθεση του diborane από την αντίδραση του BF_3 και του $LiBH_4$. Υπόδειξη: και τα δύο προϊόντα είναι ενώσεις βορίου. 3.0pt

8.9 Σχεδιάστε τη γεωμετρία του μορίου του diborane. Συμβουλή: δεν υπάρχει δεσμός B-B στο μόριο. 2.0pt

Το BH_3 (borane) είναι ένα ασταθές και εξαιρετικά δραστικό μόριο. Επομένως, δεν είναι δυνατή η απομόνωσή του ως BH_3 υπό συνήθεις συνθήκες. Ωστόσο, μπορεί να σταθεροποιηθεί μέσω της αντίδρασης του με μονοξείδιο του άνθρακα για να δώσει την ένωση borane carbonyl (BH_3CO), η οποία είναι ένα προϊόν προσθήκης στο borane. Η παρασκευή του BH_3CO παίζει σημαντικό ρόλο στην εξερεύνηση της χημείας των boranes, καθώς δείχνει την πιθανή ύπαρξη του μορίου του borane.

8.10 Σχεδιάστε τη δομή Lewis του μορίου δείχνοντας και τα τυπικά φορτία. 3.0pt

8.11 Ποια από τις προτάσεις που δίνονται στο φύλλο απαντήσεων ισχύει για τον δεσμό C-O στο μόριο του CO μετά τον σχηματισμό δεσμού μεταξύ του BH_3 και του CO; Επιλέξτε το σωστό τετράγωνο. 2.0pt



Q8-3

GR (Greece)

Η borazine αποτελείται από κυκλικές μονάδες B—N, που περιέχουν μονούς και διπλούς δεσμούς, και άτομα υδρογόνου που συνδέονται με αυτά τα άτομα, έτσι η ένωση $B_3N_3H_6$ και είναι ισοδομική με το βενζόλιο. Η borazine μπορεί να συντεθεί με μια διαδικασία δύο σταδίων, που περιλαμβάνει την σύνθεση του συμμετρικού τρις-υποκατεστημένου χλωρο-παραγώγου της borazine ($B_3N_3H_3Cl_3$) από την αντίδραση του χλωριούχου αμμωνίου και του boron trichloride και κατόπιν την αναγωγή αυτού ($B_3N_3H_3Cl_3$) με $LiBH_4$ σε THF.

8.12 Γράψτε τις ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για την δύο βημάτων σύνθεση της borazine ξεκινώντας από χλωριούχο αμμώνιο σε THF (τετραϋδροφουράνιο). **Υπόδειξη:** Το THF σταθεροποιεί ένα από τα προϊόντα σχηματίζοντας ένα προϊόν προσθήκης οξέος-βάσης Lewis. 4.0pt

8.13 Σχεδιάστε τις μοριακές δομές της borazine και του συμμετρικού τρι-υποκατεστημένου χλωρο-παραγώγου της. 4.0pt

Οι καταλύτες είναι ουσίες που επιταχύνουν την ταχύτητα των αντιδράσεων επιτρέποντάς τους να προχωρήσουν μέσω μίας ενεργειακά χαμηλότερης οδού. Η καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών γενικά προσδιορίζεται από τη turnover-συχνότητα (TOF), η οποία υπολογίζεται διαιρώντας τα mole του προϊόντος με τα mole του ενεργού καταλύτη και το χρόνο ($TOF = \text{mole προϊόντος} / (\text{mole καταλύτη} \times \text{χρόνος})$). Μια τυπική υδρόλυση BNH_6 πραγματοποιήθηκε σε 10,0 mL νερού χρησιμοποιώντας 100,0 mM BNH_6 και 5,0 mg καταλύτη CuPt/C (νανοσωματίδια κράματος CuPt που υποστηρίζονται σε αιθάλη που περιέχει 8.2 wt% Pt άτομα). 67,25 mL αερίου υδρογόνου δημιουργήθηκαν σε 5 λεπτά.

8.14 Υποθέτοντας ότι η καταλυτική αντίδραση εκτελείται σε πρότυπες συνθήκες (1 atm και 273,15 K), υπολογίστε το TOF (min^{-1}) του καταλύτη CuPt / C **μόνο για τα άτομα Pt** για την υδρόλυση του BNH_6 λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο του παραγόμενου αερίου υδρογόνου. 4.0pt

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση ενός συνθετικού νανοσωματιδίου κράματος Cu_xPt_y (οι συντελεστές δείχνουν τα γραμμομοριακά ποσοστά των ατόμων στη δομή κράματος), έδειξε ότι έχει face centered cubic (fcc) στοιχειώδη κυψελίδα αποτελούμενη από άτομα Pt, με τα άτομα του Pt που βρίσκονται στις έδρες να αντικαθίστανται από άτομα Cu για να σχηματίσουν τα νανοσωματίδια του κράματος Cu_xPt_y . Σύμφωνα με αυτές τις πληροφορίες, απαντήστε στις ακόλουθες ερωτήσεις.

8.15 Προσδιορίστε τη σύνθεση των νανοσωματιδίων κράματος βρίσκοντας τα x και y για το κράμα Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 Σχεδιάστε το σχήμα της περιγραφέντος στοιχειώδους κυψελίδας των νανοσωματιδίων κράματος Cu_xPt_y δείχνοντας την τοποθέτηση ατόμων στην στοιχειώδη κυψελίδα. 2.0pt



Q8-4

GR (Greece)

- 8.17** Ένα άλλο κράμα έχει σύνθεση Cu_2Pt_1 . Αν υποθέσουμε ότι και αυτό το κράμα έχει επίσης στοιχειώδη κυψελίδα την fcc με μήκος άκρου 380 pm, αλλά τα άτομα Cu και Pt κατανέμονται τυχαία στις ατομικές θέσεις, υπολογίστε την πυκνότητα αυτού του κράματος σε g/cm^3 . 4.0pt



Οι ενώσεις του βορίου και η αποθήκευση του υδρογόνου

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Boric acid	Boron nitride



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ Μεγαλώνει γιατί θα υπάρξει π - back donation από BH_3 στο CO .
- ☐ Μεγαλώνει γιατί το CO δίνει π -bonding ηλεκτόνια στο BH_3
- ☐ Καμία ή μικρή μεταβολή γιατί το CO δίνει κυρίως μη δεσμικά ηλεκτρόνια (non-bonding electrons) στο BH_3
- ☐ Μικραίνει γιατί το CO δίνει π^* -anti-bonding ηλεκτόνια στο BH_3

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6
GR (Greece)





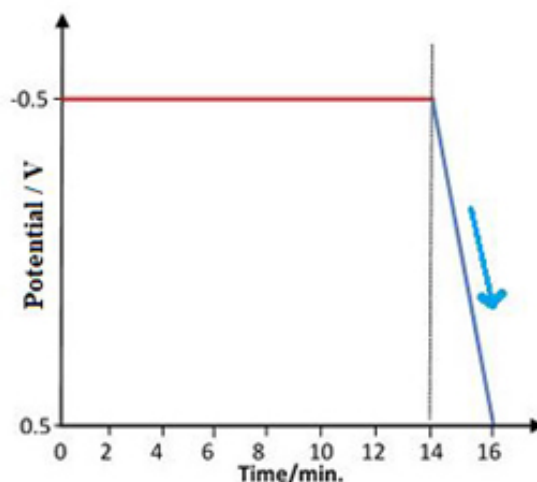
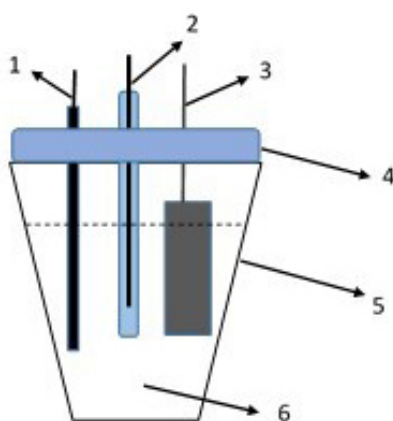
Ποσοτικός προσδιορισμός ιόντων βαρέων μετάλλων

Για την ποσοτική ανάλυση ιόντων βαρέων μετάλλων σε μια δεξαμενή λυμάτων ενός εργοστασίου, έχουν εφαρμοστεί τα ακόλουθα βήματα από έναν αναλυτή στους 298 K:

Στάδιο 1) Λαμβάνονται πέντε δείγματα των 10 mL από διαφορετικές περιοχές της δεξαμενής των λυμάτων, αναμιγνύονται σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL και στη συνέχεια αναδεύονται για 5 λεπτά χρησιμοποιώντας μαγνητικό αναδευτήρα.

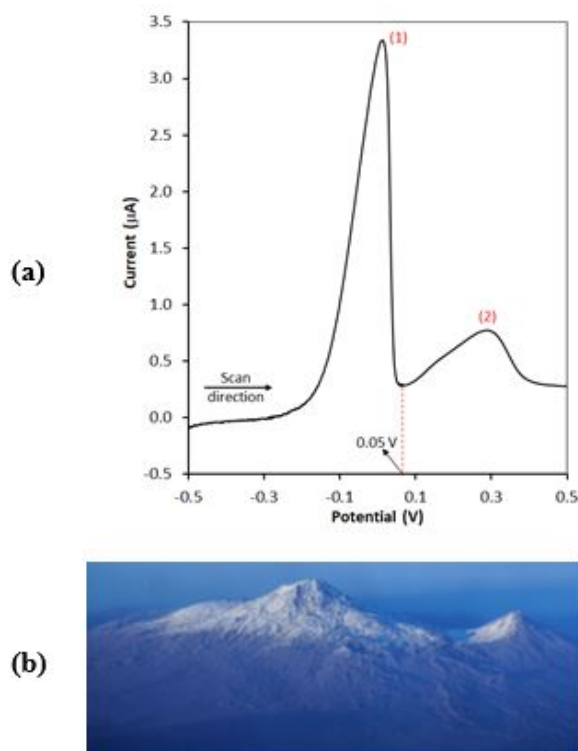
Στάδιο 2) 10-mL διαλύματος δείγματος ελήφθησαν από το ποτήρι των 100 mL και προστέθηκαν 142 mg Na_2SO_4 και αναδεύτηκαν. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε μια κυψέλη τριών ηλεκτροδίων όπως φαίνεται στο Σχήμα 1α. Σε αυτή την ηλεκτροχημική κυψέλη, το σύρμα Pt, το Ag/AgCl (3 M KCl) και το φύλλο Pt χρησίμευσαν ως ηλεκτρόδια εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό, αντίστοιχα.

Στάδιο 3) Αυτά τα ηλεκτρόδια συνδέθηκαν σε έναν ποτενσιοστατή και για 14 λεπτά εφαρμόστηκε ένα σταθερό δυναμικό $-0,50\text{ V}$ ως προς Ag/AgCl όπως φαίνεται στο Σχήμα 1β (οριζόντια γραμμή). Θεωρούμε ότι 14 λεπτά αρκούν για την ολοκλήρωση των αναμενόμενων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.



Σχήμα 1. α) ηλεκτροχημική κυψέλη. 1) Ηλεκτρόδιο εργασίας (σύρμα Pt), 2) ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) βοηθητικό ηλεκτρόδιο (φύλλο Pt), 4) πόμα κυψέλης, 5) ηλεκτροχημική κυψέλη, 6) 10 mL διαλύματος δείγματος. **β)** Τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο. άξονας y: δυναμικό / V ως προς Ag/AgCl, άξονας x: χρόνος / λεπτά.

Στάδιο 4) Τα ηλεκτρόδια ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό, τοποθετήθηκαν σε άλλη ηλεκτροχημική κυψέλη με 10 mL διαλύματος $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ και το δυναμικό μεταβλήθηκε από $-0,50$ σε $+0,50\text{ V}$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 1β (προς τα κάτω κεκλιμένη γραμμή σε 2 λεπτά). Η ένταση του ρεύματος ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό για αυτό το στάδιο παρουσιάζονται στο Σχήμα 2α, το οποίο μοιάζει στο Όρος Αραράτ (Ağrı Dağı), το ψηλότερο βουνό στην Τουρκία (Εικόνα 2β).



Σχήμα 2. α) μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος σε διάλυμα 0,1 M H_2SO_4 αφού έχει διατηρηθεί σε σταθερό δυναμικό $-0,50$ V σε 10 mL δείγματος λυμάτων σύμφωνα με το Σχήμα 1β (οριζόντια γραμμή). άξονας y: ένταση του ρεύματος / A, άξονας x: δυναμικό / V ως προς Ag/AgCl, β) Μια άποψη των κορυφών Great και Little Ararat.

Στάδιο 5) Λήφθηκαν άλλα 10 mL του διαλύματος δείγματος που παρασκευάστηκε στο στάδιο 1 και ακολουθήθηκαν οι διαδικασίες που εξηγήθηκαν στα στάδια 2 και 3 και εφαρμόστηκαν με αυτή τη σειρά. Τα ηλεκτρόδια ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε 10 mL διαλύματος 0,1 M H_2SO_4 . Στη συνέχεια, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας διατηρήθηκε σταθερό στα $+0,05$ V για 14 λεπτά. Υποτίθεται ότι 14 λεπτά αρκούν για την ολοκλήρωση των αναμενόμενων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Στάδιο 6) Μετά την εκτέλεση του σταδίου 5, το διάλυμα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φούρνο για εξάτμιση στους 150°C έως ότου αποκτήθηκε ένα ξηρό στερεό.

Στάδιο 7) 5-ml διαλύματος αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA, H_4Y) (Σχήμα 3) προστέθηκαν στο στερεό που ελήφθη στο βήμα 6 και ανακινήθηκε για να διαλυθεί. Είναι γνωστό ότι 1 mL διαλύματος EDTA αντιδρά με 3,85 mg / mL BaCO_3 . Στη συνέχεια, το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 10,0. Η περίσσεια του EDTA τιτλοδοτήθηκε με πρότυπο διάλυμα 0,0010 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ και παρατηρήθηκε ότι 95,60 mL διαλύματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ καταναλώθηκαν μέχρι το τελικό σημείο.

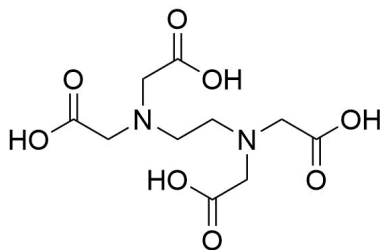


Figure 3. Χημική δομή του EDTA (H_4Y).

- Το κορεσμένο σε H_2S νερό, έχει ολική συγκέντρωση ισορροπίας του $[H_2S]$ ίση με 0.1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Αντίδραση	E° / V (at 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 Ποιο από τα ακόλουθα ισχύουν για τις κορυφές 1 και 2 στο Σχήμα 2α, αντίστοιχα; **Επιλέξτε** το σωστό τετράγωνο στο φύλλο απαντήσεων. 5.0pt

9.2 Ποια από τις προτάσεις αναμένεται, εάν το δυναμικό εφαρμοζόταν ως -1,2 V αντί -0,5 V στο πρώτο βήμα (οριζόντια γραμμή) στο Σχήμα 1β; **Επιλέξτε** το σωστό τετράγωνο στο φύλλο απαντήσεων. 5.0pt

9.3 **Υπολογίστε** την ταχύτητα σάρωσης (scan rate) για τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2α σε mV / s στους 298 K. 8.0pt

Το δυναμικό της ακόλουθης κυψέλης μετρήθηκε 0.437 V.

$Pt, H_2 (0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} M), AgCl(sat) | Ag$

9.4 **Υπολογίστε** την πρότυπη τιμή δυναμικού (V) του ημιστοιχείου $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ στους 298 K. 16.0pt
Σημείωση: Πρέπει να εμφανίσετε όλη την πορεία των υπολογισμών.

9.5 Ποια από τις προτάσεις είναι ο κύριος σκοπός του σταδίου 5 σε αυτήν την ανάλυση; **Επιλέξτε** το σωστό τετράγωνο στο φύλλο απαντήσεων. 5.0pt



Q9-4

GR (Greece)

- | | | |
|-----|---|--------|
| 9.6 | Γράψτε τις ιοντικές εξισώσεις για την συμπλοκοποίηση και την αντίδραση την οπισθοογκομέτρησης του σταδίου 7 στο φύλλο απαντήσεων. | 6.0pt |
| 9.7 | Υπολογίστε τη συγκέντρωση Ni^{2+} σε mg / L στα λύματα του εργοστασίου. <i>Σημείωση:</i> Πρέπει να εμφανίσετε όλη την πορεία των υπολογισμών. | 25.0pt |
| 9.8 | Υπολογίστε την ελάχιστη τιμή pH για να ξεκινήσει ηκαταβύθιση των ιόντων Ni^{2+} στο διάλυμα που ελήφθη στο στάδιο 5 διαβιβάζοντας αέριο H_2S στο διάλυμα μέχρι κορεσμού του. Εάν δεν λύσατε την ερώτηση 9.7 , χρησιμοποιήστε δείγμα 20 mg/L Ni^{2+} για αυτήν την ερώτηση. <i>Σημείωση:</i> Πρέπει να εμφανίσετε όλη την πορεία των υπολογισμών. | 30.0pt |

**Ποσοτικός προσδιορισμός ιόντων βαρέων μετάλλων****9.1** (5.0 pt)

- ☐ Peak 1: ηλεκτροχημική αναγωγή του Ni / Peak 2: ηλεκτροχημική αναγωγή του Cu
- ☐ Peak 1: ηλεκτροχημική αναγωγή του Cu / Peak 2: ηλεκτροχημική αναγωγή του Ni
- ☐ Peak 1: ηλεκτροχημική αναγωγή του Ni / Peak 2: ηλεκτροχημική οξείδωση του Cu
- ☐ Peak 1: ηλεκτροχημική οξείδωση του Ni / Peak 2: ηλεκτροχημική οξείδωση του Cu
- ☐ Peak 1: ηλεκτροχημική οξείδωση του Cu / Peak 2: ηλεκτροχημική οξείδωση του Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ έκλυση NO
- ☐ έκλυση NO₂
- ☐ έκλυση αζώτου
- ☐ έκλυση οξυγόνου
- ☐ έκλυση υδρογόνου

9.3 (8.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

Scan rate = mV/s

**9.4** (16.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

Standard electrode potential = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Τροποποίηση του σύρματος του Pt με φιλμ κράματος Ni-Cu
- ☐ Τροποποίηση του σύρματος του Pt με φιλμ Ni
- ☐ Ηλεκτροχημική αναδιάλυση και του Cu και του Ni από το τροποποιημένο σύρμα του Pt με φιλμ κράματος Ni-Cu
- ☐ Ηλεκτροχημική αναδιάλυση του Cu από το τροποποιημένο σύρμα του Pt με φιλμ κράματος Ni-Cu
- ☐ Ηλεκτροχημική αναδιάλυση του Ni από το τροποποιημένο σύρμα του Pt με φιλμ κράματος Ni-Cu

9.6 (6.0 pt)

Σύμπλεξη:

Οπισθοογκομέτρηση:



A9-3
GR (Greece)



9.7 (25.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

Συγκέντρωση Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Δείξτε τον υπολογισμό σας:

Ελάχιστη τιμή pH :