



- Only write with pen. Your calculator should be non-programmable.
- This theoretical exam booklet contains **63 pages**, not including general instructions.
- This examination has 9 problems.
- You will have 5 hours to solve the exam.
- Begin only when the START command is given.
- All results must be written in the appropriate boxes in pen in the designated areas on the answer sheets. Use the back of the exam sheets if you need scratch paper. Remember that answers written outside the answer boxes will not be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a 30-minute warning before the Stop command.
- You must stop working when the STOP command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your exam.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.

- اكتب فقط بقلم الحبر. يجب ان تكون الالة الحاسبة غير قابلة للبرمجة
- يحتوي كتيب الامتحان النظري هذا على **63 صفحة**، لا تشمل التعليمات العامة.
- لديك **9 مسائل** في هذا الامتحان.
- لديك **5 ساعات** لحل هذا الامتحان.
- ابدأ عند اعطاء اشارة البدء

- يجب كتابة جميع النتائج في المربعات المناسبة بالقلم في المناطق المحددة على **أوراق الإجابة**. استخدم الجزء الخلفي من أوراق الاختبار إذا كنت بحاجة إلى مسودة. الإجابات المكتوبة خارج المربعات لن يتم احتسابها.
- اكتب الحسابات ذات الصلة في المربعات المناسبة عند الضرورة. سيتم إعطاء درجات كاملة للإجابات الصحيحة فقط عندما يتم كتابة طريقة عملك.

- سيعلم المراقب عن تنبيه لمدة **30 دقيقة** قبل أمر التوقف.
- عليك **التوقف عن الكتابة** بمجرد إعطاء الأمر توقف **STOP**. عدم التزامك سيؤدي إلى إلغاء الامتحان
- تتوفر النسخة الإنجليزية الرسمية من هذا الامتحان عند الطلب فقط للتوضيح.

- لن يسمح لك بمغادرة مكان عملك دون إذن. إذا كنت بحاجة إلى أي مساعدة (آلة حاسبة معطلة ، تحتاج إلى الذهاب إلى دورة المياه، وما إلى ذلك) ، ارفع يدك وانتظر حتى حضور المراقب.



Problems & Grading Information

معلومات عن المسائل والدرجات

% of Total Score	Total Score	Title	Problem No
8	24	Two Beauties of Turkey: the Van Cat and the Ankara Cat	1
10	77	A Tale of a Reactive Intermediate	2
8	51	(±)-Coerulescine	3
10	66	Symmetry Does Matter!	4
14	100	Konya, Carrot, Beta-Carotene, Vitamin-A, Immune System, Vision	5
12	80	Thermodynamics through an Interstellar Journey	6
12	85	Phthalocyanines	7
14	58	Boron Compounds and Hydrogen Storage	8
12	100	Quantification of Heavy Metal Ions	9
100	641	TOTAL	

Theory IChO 2020



G0-3

Arabic (Saudi Arabia)

كتاب الأسئلة

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*

المحرر

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



الثوابت الفيزيائية والمعادلات

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



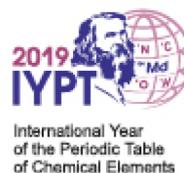
الثوابت الفيزيائية والمعادلات

$H = U + PV$	Enthalpy
$G = H - TS$	Gibbs free energy
$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$	
$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$	
$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, where q_{rev} is heat for the reversible process	Entropy change
$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (for isothermal expansion of an ideal gas)	Entropy change
$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$	Nernst equation
$E = \frac{hc}{\lambda}$	Energy of a photon
	Integrated rate law
$[A] = [A]_0 - kt$	Zeroth-order
$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$	First-order
$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	Second order
$k = Ae^{-E_a/RT}$	Arrhenius equation
$y = mx + n$	Equation of linear calibration curve
$A = \epsilon lc$	Lambert-Beer equation



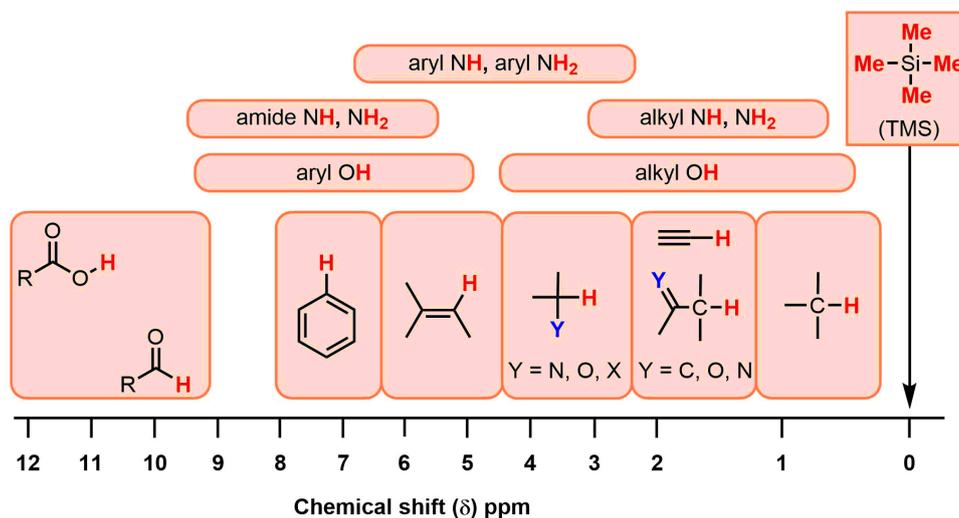
1											18							
1 H 1.008	2		atomic number Symbol atomic weight										13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	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 -

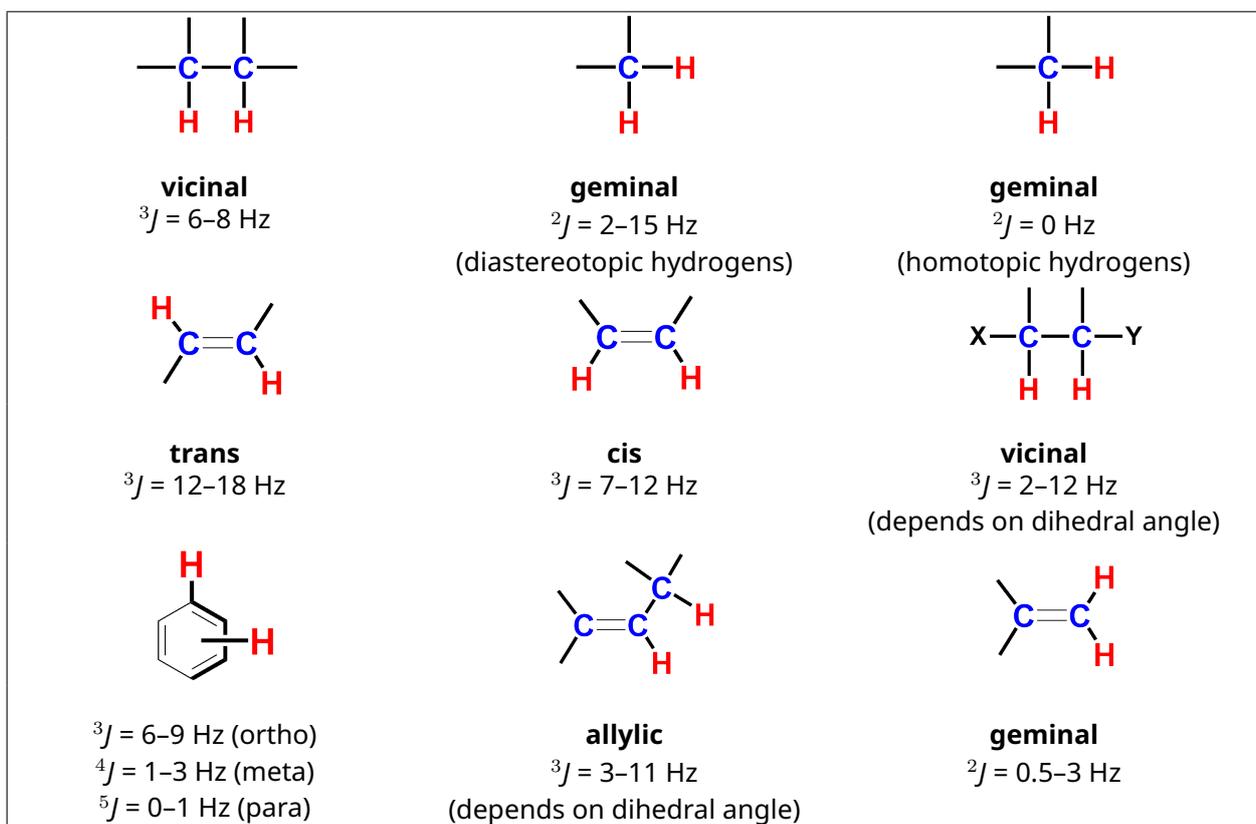




Chemical Shifts

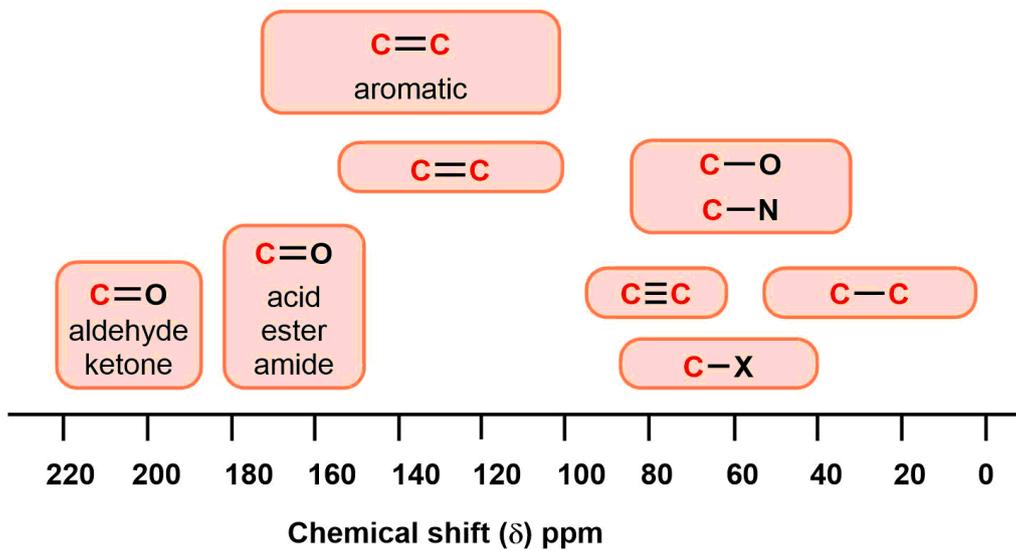


Typical Coupling Constants





Chemical Shifts





IR Absorption Frequency Table

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



IR Absorption Frequency Table

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



IR Absorption Frequency Table

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



جميلان من تركيا: قطة فان, قطة أنقرة



The most beautiful of cats, the Van cat is a pure breed living only in Lake Van basin. Another endemic cat breed is the Ankara cat. They are called Angora cats. Their most important feature is their two different eye colors.

أجمل القطط, قطة فان فهي من سلالة نقية تعيش فقط في حوض بحيرة فان. من السلالات النقية الأخرى, قطة أنقرة و يطلق عليهم قطط الأنجورا. أهم ما يميزهما أن لديهما لونين مختلفين للعين.

Van cat



Ankara cat



Nepeta cataria (catnip)



Just like people, cats can sometimes be stressed and angry. Just as people are made happy by melatonin, the stress of cats can be reduced and they can be made happy thanks to a natural product. Nepetalactone is an organic compound isolated from the plant catnip (*Nepeta cataria*), which acts as a cat attractant. Nepetalactone is a ten-carbon bicyclic monoterpene compound derived from isoprene with two fused rings: a cyclopentane and a lactone.

يمكن للقطط أحياناً أن تشعر بالتوتر والغضب تمامًا مثل الإنسان. كما الإنسان يشعر بالسعادة بسبب الميلاتونين , يمكن تقليل ضغط القطط و يمكن أن يكونوا سعداء نتيجة منتجات طبيعية. نبيبتالاكتون (Nepetalactone) مركب عضوي مستخلص من نبتة النعناع البري (*Nepeta cataria*), والذي يعمل كجاذب للقطط . مركب نبيبتالاكتون (Nepetalactone) مركب أحادي التربينويد ثنائي الحلقات ذو عشرة ذرات كربون مشتق من الأيزوبرين مع حلقتين مدمجتين : سيكلوبنتان و لاکتون .



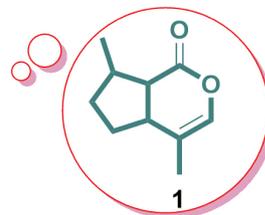
Q1-2

Arabic (Saudi Arabia)

Cat eating catnip in the garden



Cat's dream

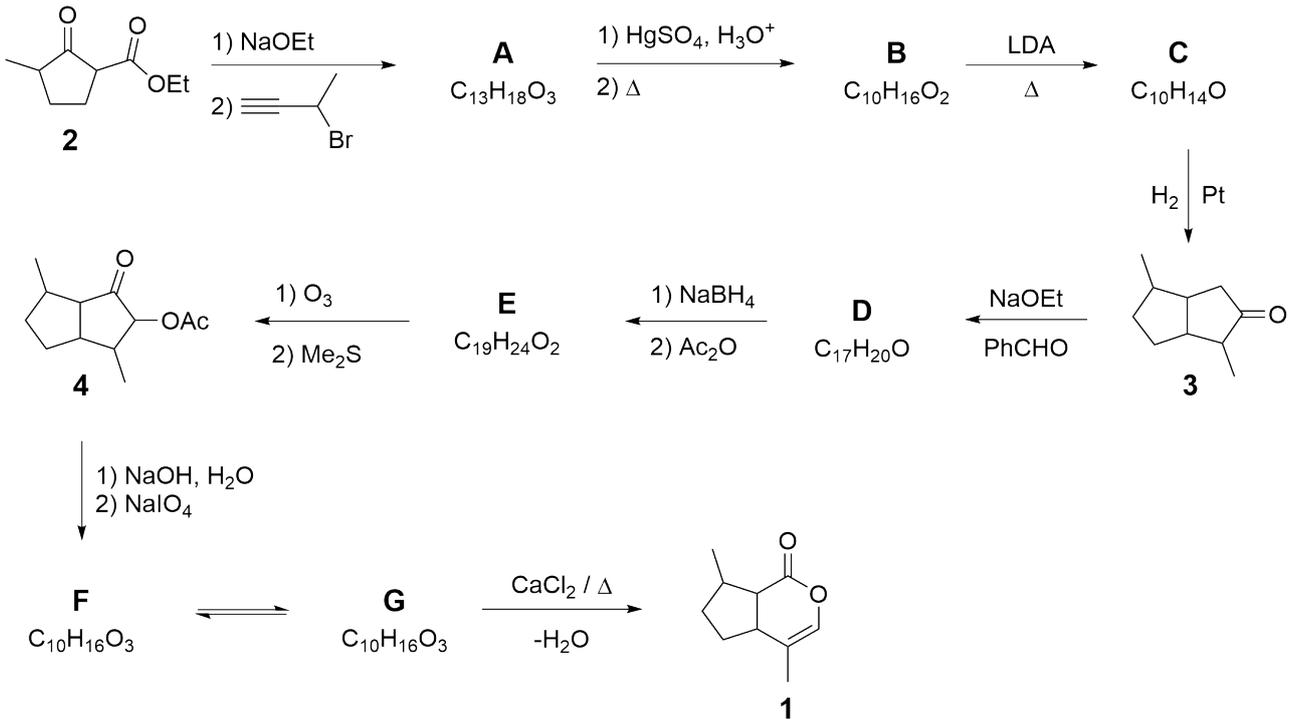


Nepetalactone



Total synthesis of nepetalactone:

التشبيد الكامل للنبيتالاکتون:



14.0pt

The above scheme describes the total synthesis of nepetalactone. **Draw** structures of **A-G**, without stereochemical details.

يصف المخطط أعلاه التشبيد الكلي للنبيتالاکتون: **ارسم** التراكيب من **A-G** بدون تفاصيل الكيمياء الفراغية.

1.1

Hints:

- Compound **A** has strong and sharp band at 3300 cm^{-1} in the IR spectrum
- **A**, **B**, and **F** are monocyclic, while **C**, **D**, **E**, and **G** are bicyclic compounds.
- **F** has one doublet at $\sim 9.8\text{ ppm}$ in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum.

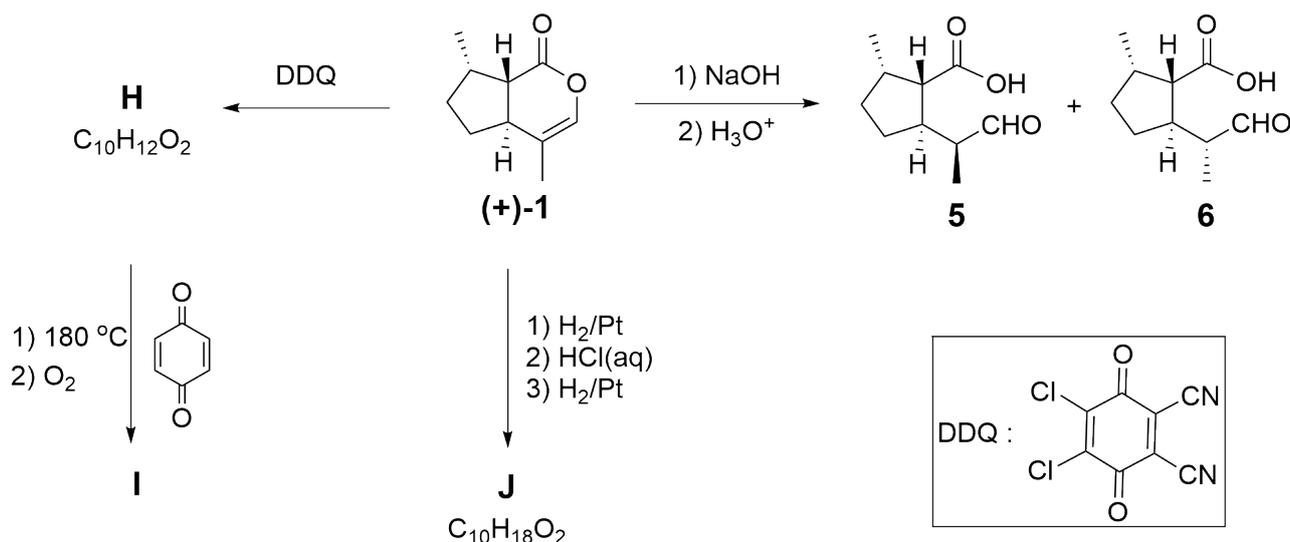
تنويه:

- المركب **A** لديه قمة شديدة و حادة عند 3300 cm^{-1} في طيف IR.
- **A** و **B** و **F** هي مركبات أحادية الحلقة، في حين أن **C** و **D** و **E** و **G** مركبات ثنائية الحلقة.
- **F** لديه حزمة مضاعفة عند $\sim 9.8\text{ ppm}$ في طيف $^1\text{H-NMR}$.



Reactions of nepetalactone:

تفاعلات نيبيتالاکتون:



The above scheme includes a few reactions of one of the enantiopure nepetalactone **1** isomers. Three of the reaction products (**5**, **6**, and **J**) are used as insect repellents in industry.

يتضمن المخطط أعلاه بعض من تفاعلات لوحد من الايزوميرات الضوئية لنيبيتالاکتون **1**. يتم استخدام ثلاث من نواتج التفاعل (**5** و **6** و **J**) كمبيدات طاردة للحشرات في الصناعة.

4.0pt

For the relationship between **5** and **6**, which of the following is/are true? **Tick** the box next to the correct answer(s) on your answer sheets.
 بالنسبة للعلاقة بين **5** و **6** ، أي من التالي صحيح؟ **ضع** إشارة مقابل الاجابة (أو الإجابات) الصحيحة في ورقة إجابتك.

1.2

Reaction of **1** with DDQ gives highly conjugated compound **H**. Also, thermal reaction of compound **H** with *p*-quinone gives **I** with molar mass of 226.28 g/mol.

تفاعل **1** مع DDQ يعطي مركب عالي الترافق **H** . كما أن التفاعل الحراري للمركب **H** مع *p*-quinone يعطي **I** مع كتلة مولية 226.28 g/mol

6.0pt

Draw the structures of **H**, **I**, and **J** indicating stereochemistry.

ارسم التراكييب لكل **H** و **I** و **J** مشيرًا للكيمياء الفراغية.

1.3

Hints:

• During the formation of **I**, sequential pericyclic reactions and an oxidation reaction (due to the presence of O_2) take place, and a well-known gas forms during the reaction.

• **J** has a strong and very broad band between 3300 and 2500 cm^{-1} in the IR spectrum.



Q1-5

Arabic (Saudi Arabia)

تنويه:

- أثناء تكوين **I** , تحدث تفاعلات حلقيه متتابعة وتفاعل أكسدة (بسبب وجود الأوكسجين)، ويتكون غاز معروف جدًا أثناء التفاعل.
- **J** لديه نطاق حزمة عريضة وقوية جدا تتراوح بين 3300 cm^{-1} و 2500 cm^{-1} في طيف الأشعة IR.



A1-1

Arabic (Saudi Arabia)

جميلان من تركيا: قطة فان وقطة أنقرة

(14.0 pt) **1.1**



A1-2

Arabic (Saudi Arabia)

B	A
D	C
F	E
	G

(4.0 pt) **1.2**



A1-3

Arabic (Saudi Arabia)

Enantiomers	<input type="checkbox"/>
	متماكبات ضوئية <input type="checkbox"/>
Diastereomers	<input type="checkbox"/>
	متماكبات غير ضوئية (صنوان) <input type="checkbox"/>
Identical	<input type="checkbox"/>
	متطابق <input type="checkbox"/>
Stereoisomers	<input type="checkbox"/>
	متماكبات فراغية <input type="checkbox"/>

(6.0 pt) **1.3**

I	H
	J



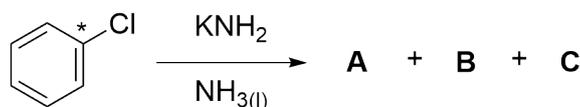
حكاية المركب الوسطي النشط

Arynes constitute a special class of reactive intermediates. The first experimental evidence for the structure of an aryne (benzyne) was demonstrated in 1953 via the elegant labeling experiments by John D. Roberts and coworkers.

تشكل المركبات العطرية (arynes) فئة خاصة من المركبات الوسطية الفعالة. أول إثبات تجريبي لتركيب المركب العطري (benzyne) كانت في عام 1953، من خلال تجارب المصقات الأنيقة التي قام بها جون د. روبرتس و زملاؤه.

In one such experiment, chlorobenzene, whose carbon at position 1 was labeled with radioactive ^{14}C , was reacted with KNH_2 in liquid NH_3 to give nearly equal amounts of isotopic isomers **A** and **B** along with the inorganic salt **C**. This reaction proceeds via the formation of aryne intermediate **D**.

في إحدى هذه التجارب، تفاعل كلوروبينزن، الذي تم توسيم كربونه في الموضع 1 بعنصر ^{14}C المشع، مع KNH_2 في سائل NH_3 ليعطي كميات متساوية تقريبا من أيزوميرات نظائرية **A** و **B** مع الملح غير العضوي **C**. يتم هذا التفاعل عن طريق تكوين المركب الوسطي **D**.



7.0pt

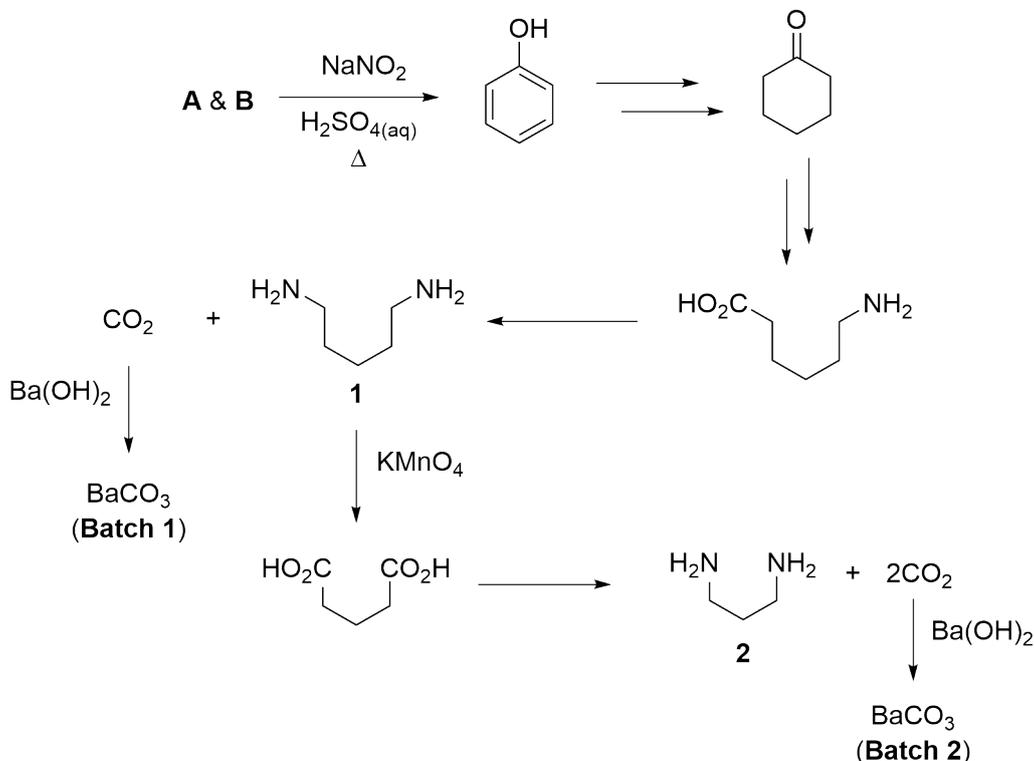
Draw the structures of **A**, **B** and **D**, and provide the formula of **C**. Indicate the position(s) of ^{14}C -labeled carbon(s) with an asterisk (*) whenever applicable.

2.1

أرسم تراكييب **A** و **B** و **D**، و **اكتب** صيغة **C**. **أشّر** الى موضع (مواضع) الكربون ^{14}C بوضع إشارة النجمة (*) في اي موقع قابل للتطبيق.

Analysis of the ^{14}C -labeled product(s) was achieved via degradation experiments (the ^{14}C -labeled carbons are not shown on the structures). Radioactivities of the intermediates and final products were examined.

تم تحليل الناتج (نواتج) الموسومة بالكربون ^{14}C عن طريق تجارب تحلل ذرات الكربون الموسومة ^{14}C غير موضحة في التركيب). تم فحص النشاط الإشعاعي للمركبات الوسطية والنواتج النهائية.



9.0pt

2.2

Tick the appropriate boxes on the answer sheet for the intermediates and products that you expect to exhibit radioactivity.

ضع إشارة في المربعات المناسبة في ورقة الإجابة للمركبات الوسيطة والنواتج التي تتوقع أن تظهر نشاطًا إشعاعيًا.

With the aim of facilitating aryne formation, Kobayashi and co-workers developed a fluoride-induced aryne generation protocol. Using this method, benzene derivative **3** is reacted with furan (**4**) in the presence of CsF , resulting in the formation of **E**, **F**, and **G**.

بهدف تسهيل تكوين العطريات، طور كوباياشي وزملاؤه طريقة لتوليد مركب فلوريد-مستحث عطريا. باستخدام هذه الطريقة، مشتق البنزين **3** يتفاعل مع الفوران (**4**) بوجود CsF ، مما يؤدي إلى تكوين **E** و **F** و **G**.



- Combustion analysis of **E** revealed the following atom content: 75.8% carbon, 5.8% hydrogen, and 18.4% oxygen.
- **E** does not have a proton that is exchangeable with D_2O in $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.
- **F** is an ionic compound.



- أظهر تحليل احتراق **E** عن محتوى الذرات التالية: 75.8% كربون , 5.8% هيدروجين, و 18.4% أكسجين.
- **E** لا يحتوي على بروتون قابل للتبادل مع D_2O في طيف 1H -NMR.
- **F** مركب أيوني.

8.0pt

Determine the structures of **E**, **F**, and **G**. (without stereochemical details).

2.3

حدد تراكيب **E** و **F** و **G** (بدون تفاصيل كيميائية فراغية).

In the absence of a nucleophile or a trapping agent, arynes can undergo [2+2]-type cyclodimerization or [2+2+2]-type cyclotrimerization reactions under suitable conditions. The aryne derivative that is obtained when **3** is treated with one equivalent of CsF in MeCN can give, in principle, four different dimerization and trimerization products (**H-K**).

- **H** has two planes of symmetry.
 - **I** is expected to exhibit 21 signals in its ^{13}C -NMR spectrum.
 - **I** and **J** both exhibit an m/z value of 318.1 in their mass spectra.
- في حالة عدم وجود نيكلو فيل أو عامل إصطياد، يمكن أن تخضع لتفاعلات العطريات ديمرة (ثنائية) الحلقات من نوع- [2+2] أو ترايمر (ثلاثة) الحلقات نوع- [2+2+2] في ظروف مناسبة. يمكن للمشتق العطري الذي يتم الحصول عليه عند معالجة **3** بمكافئ واحد من CsF في MeCN، أن يعطي، من حيث المبدأ، أربعة نواتج مختلفة من الديمرة والترايمنة (**H-K**).

• **H** لديه مستويين تماثل• **I** متوقع أن يُظهر 21 إشارة عند طيف ^{13}C -NMR• **I** و **J** يعطيان بقيمة m/z تساوي 318.1 في مطياف كتلتها

16pt

Determine the structures of **H-K**.

2.4

حدد التراكيب **H-K**

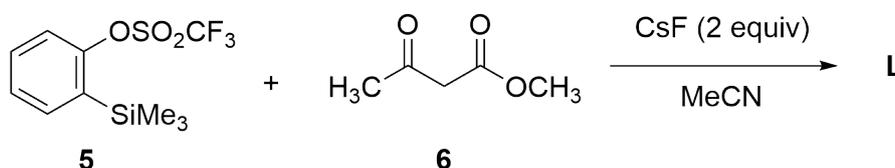
When **5** is reacted with β -ketoester **6** in the presence of 2 equivalents of CsF at 80 °C, **L** is obtained as the major product. The H-NMR¹ and ^{13}C -NMR data for **L**, recorded in $CDCl_3$, are as follows:

عندما يتفاعل **5** مع بيتا-كيتو استر **6** في وجود مكافئين من CsF عند 80 درجة مئوية. يتم الحصول على **L** كنواتج رئيسي.

بيانات 1H -NMR و ^{13}C -NMR للمركب **L** المسجلة في $CDCl_3$ هي كالتالي:

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.

^{13}C -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.





5.0pt	Determine the structure of L .	2.5
		حدد تركيب L.
4.0pt	In the reaction shown in task 2.5 , which of the statement(s) in the answer sheet describe(s) the function of CsF? في التفاعل الموضح في الفقرة 2.5 أي عبارة (عبارات) في ورقة الإجابة تصف دور CsF? • The pK_a values of HF and β -ketoester 6 in dimethyl sulfoxide (DMSO) are about 15 and 14, respectively. • قيم pK_a لـ HF و بيتا-كيتو استر 6 في ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) هي حوالي 15 و 14 على التوالي.	2.6

Diazapyrone derivative **8** was shown to be a useful reactant for the construction of a variety of cyclic frameworks. Its preparation from phenylglyoxylic acid (**7**) and its use in two different reactions are described below.

أظهر المشتق داي ازابيرون **8** أنه مادة متفاعلة مفيدة لبناء مجموعة متنوعة من التراكيب الحلقية. حيث يتم تحضيره من حمض فينيل جليوكوسليك (**7**) و يستخدم في تفاعلين مختلفين كما هو موضح أدناه

- **Q** and **T** are gases under ambient conditions.
- **O** and **P** are constitutional isomers.
- **Q** does not have a signal in its IR spectrum.
- Heating 1 mol of **R** at 85 °C generates 1 mol of reactive intermediate **S**.
- Reaction of **8** with two equivalents of **S** gives **U**, **Q**, and **T**.

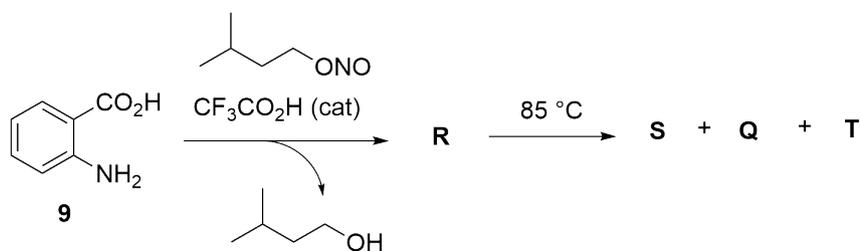
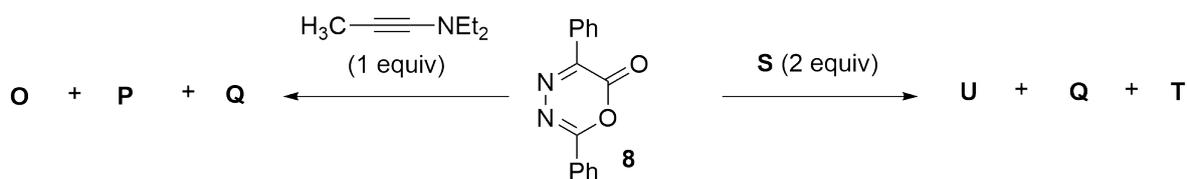
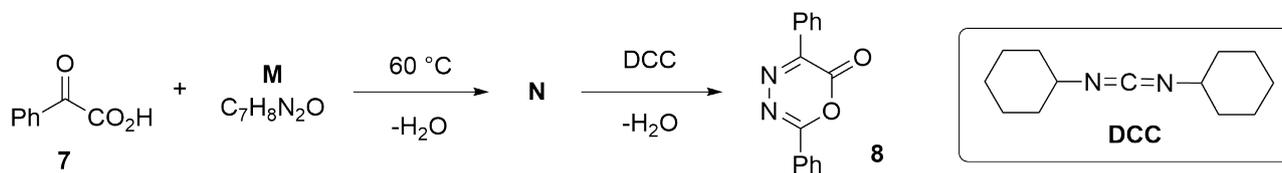
• **Q** و **T** غازات في الظروف المحيطة

• **O** و **P** أيزوميرات هيكلية

• **Q** ليس لديه إشارة في الطيف IR

• تسخين 1 مول من **R** عند 85 درجة مئوية يولد 1 مول من المركب الوسيط الفعّال **S**.

• تفاعل **8** مع مكافئين من **S** يعطي **U** و **Q** و **T**

**Note:**

equiv= equivalent

cat= catalyst

28.0pt

Determine the structures of **M-U**.

2.7

حدد التراكيب **M-U**.



A2-1

Arabic (Saudi Arabia)

حكاية المركب الوسيطى النشط

(7.0 pt) **2.1**

B	A
D	C

(9.0 pt) **2.2**

Considering only B :		Considering only A :	
Compound 1	<input type="checkbox"/>	Compound 1	<input type="checkbox"/>
BaCO ₃ (Batch 1)	<input type="checkbox"/>	BaCO ₃ (Batch 1)	<input type="checkbox"/>
Compound 2	<input type="checkbox"/>	Compound 2	<input type="checkbox"/>
BaCO ₃ (Batch 2)	<input type="checkbox"/>	BaCO ₃ (Batch 2)	<input type="checkbox"/>





(8.0 pt) **2.3**

F	E
	G

(16.0 pt) **2.4**

I	H
K	J



(5.0 pt) **2.5**

L

(4.0 pt) **2.6**

- F^- hydrolyzes the trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) group of **5**.
- F^- attacks the $-SiMe_3$ group of **5**.
- F^- acts as a base to deprotonate of **6**.
- F^- acts as a nucleophile and attacks the ester group of **6**.



(28.0 pt) **2.7**

N	M
Q	O and P
S	R
U	T



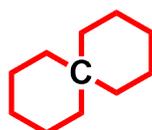
Q3-1

Arabic (Saudi Arabia)

(±)-Coerulescine

A spiro compound is typically an organic compound containing rings linked together by one common atom (spiroatom) as carbon atom with bold in figure below. The spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] ring system is a structural framework incorporated in several cytostatic alkaloids and unnatural compounds. Coerulescine (**1**) and horsfiline are the simplest prototype members of this subfamily that show diverse biological activity and can be synthesized by the route shown below.

تكون مركبات السبايرو (spiro) في الغالب مركبات عضوية تحتوي على حلقات ترتبط ببعضها عن طريق ذرة مشتركة تسمى ذرة السبايرو (spiroatom) كما هو الحال مع ذرة الكربون الغامقة الموضحة بالاسفل، النظام الحلقي لـ spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] عبارة عن بنية تركيبية يتواجد في العديد من اشباه القلويات الخلوية (cytostatic alkaloids) و المركبات غير الطبيعية. المركبات (Coerulescine (**1**)) و (horsfiline) من ابسط المركبات التي تنتهي لذلك النموذج المبدئي و هي مركبات ذات نشاط بيولوجي متعدد و يمكن تشييدها عن طريق المسار الموضح ادناه.

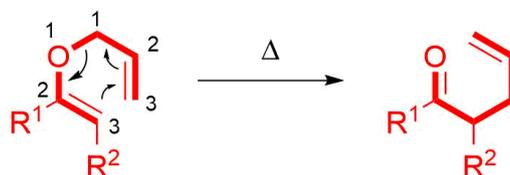


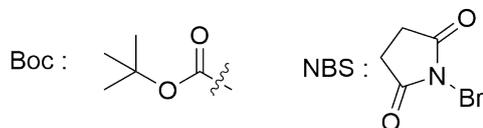
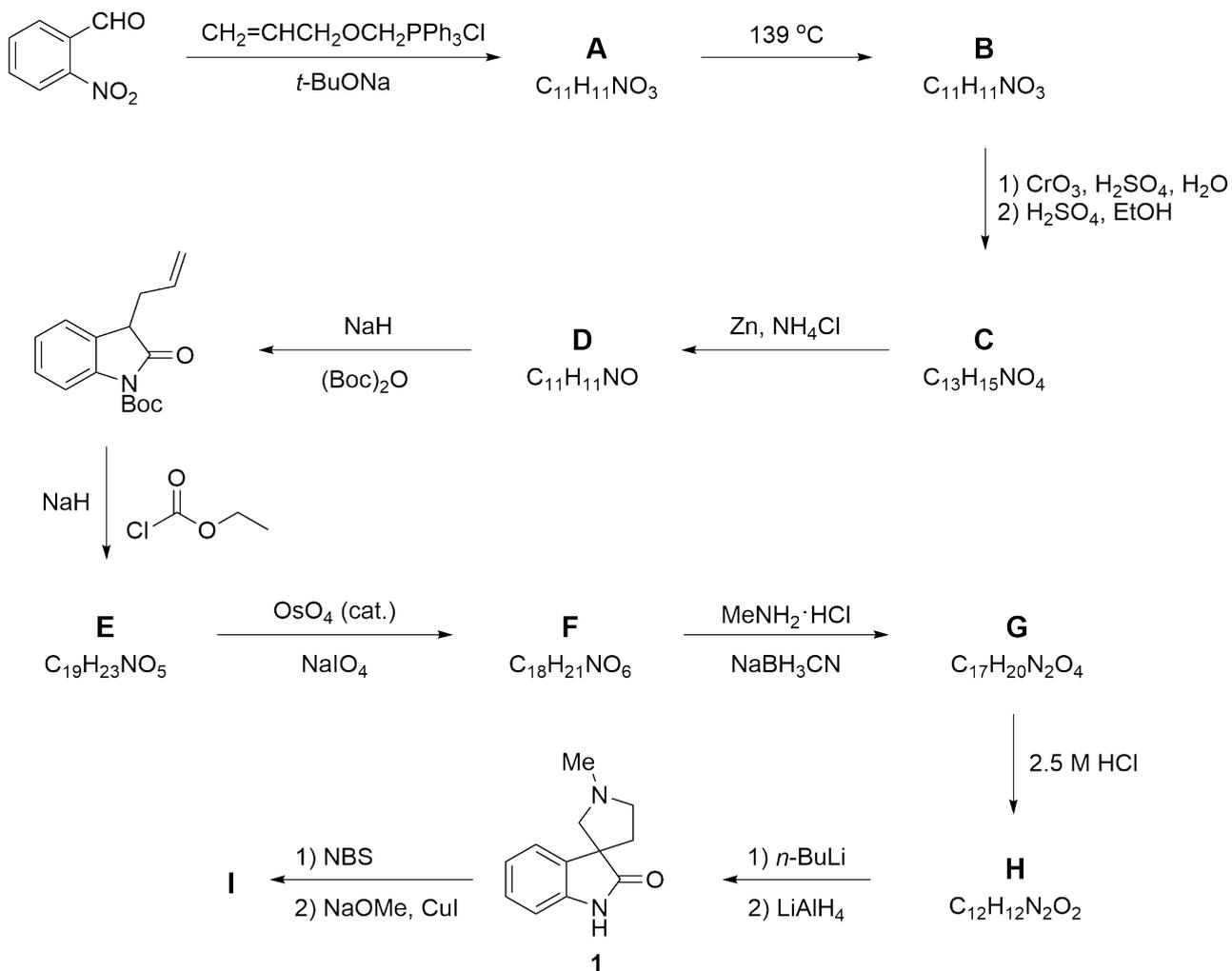
Claisen rearrangement, which is a [3,3]-sigmatropic rearrangement, is a powerful carbon-carbon bond-forming reaction in which an allyl vinyl ether is converted thermally to an unsaturated carbonyl compound as shown in the Scheme below. When compound A is heated, it undergoes Claisen rearrangement to give carbonyl compound B.

اعادة ترتيب (Claisen)، و التي هي تفاعل من نوع اعادة ترتيب من النوع [3,3]-sigmatropic rearrangement، وذلك عن طريق تفاعل قوي يتم من خلاله تكوين رابطة كربون - كربون بحيث يتحول الايل فينايل ايثر حراريا الى مركب كاربونيل غير مشبع كما هو موضح ادناه، عندما يتم تسخين المركب A فإنه يخضع الى اعادة ترتيب مركب لإعطاء مركب كاربونيل B.

For this entire task, your answers can be given without any stereochemical details.

من أجل هذا السؤال، إجاباتك تكون معطاة من دون أي تفصيل عن الكيمياء الفراغية.







8.0pt

Draw the structures of **A** and **B**.

3.1

أرسم تراكييب **A** و **B**

- A** is an inseparable mixture of *cis/trans* isomers.
- B** has IR absorption at 1726cm^{-1} .

- A** عبارة عن خليط لا يمكن فصله من ايزوميرات (*cis/trans*).
- B** له قمة امتصاص في IR عند 1726cm^{-1} .

16.0pt

Draw structures for **C**, **D**, **E**, and **F**.

3.2

- D-F** have a bicyclic structure.

ارسم تراكييب (**F,E,D,C**).

- F-D** تحتوي على تركيب ثنائي الحلقة.

4.0pt

Choose the correct order of steps for the transformation of **F** to **G**.

3.3

أختَر الترتيب الصحيح لخطوات تحول **F** الى **G**

8.0pt

Draw structures for **G** and **H** (both spiro compounds).

3.4

ارسم تراكييب **G** و **H** (جميعها مركبات سبايرو)

5.0pt

Draw the structure of the intermediate produced by treatment with *n*-BuLi in the step **H** → **coerulescine (1)**.

3.5

ارسم التركيب للمركب الوسطي الناتج عن المعالجة بمركب *n*-BuLi في الخطوة **H** → **coerulescine (1)**

Coerulescine (1), on treatment with *N*-bromosuccinimide (NBS), gives the bromo derivative, which upon heating with sodium methoxide in the presence of cuprous iodide gives **horsfiline (I)** in 60% yield.

Coerulescine (1), عند معالجته بالمركب *N*-bromosuccinimide (NBS) فإنه ينتج عن ذلك مشتق البرومو و الذي عند التسخين مع ميثوكسيد الصوديوم مع تواجد اليوديد النحاس الاحادي ينتج عنه horsfiline (I) بمرود 60%

5.0pt

Choose the correct structure for compound **I** consistent with the following selected $^1\text{H-NMR}$ data: δ 7.05 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H) ppm.

3.6

أختَر التركيب الصحيح للمركب **I** الذي يتوافق مع البيانات المختارة التالية ($^1\text{H-NMR}$) التالية:

δ 7.05 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H) ppm.

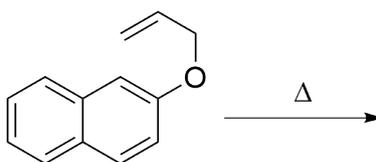


5.0pt

When the allyl ether of 2 naphthol is heated a sigmatropic rearrangement is initiated. **Write** the structure of major product isolated from this reaction.

3.7

عندما يتم تسخين الايل ايثر لـ (2 نافتول) فإنه يحفز بدء تفاعل اعادة ترتيب سيجمما. **أكتب** تركيب الناتج الرئيسي الذي يتم عزله من هذا التفاعل.





A3-1

Arabic (Saudi Arabia)

(±)-Coerulescine

(8.0 pt) **3.1**

B	A
----------	----------

(16.0 pt) **3.2**

D	C
F	E



(4.0 pt) **3.3**

- | | |
|---|--------------------------|
| Imine formation, then reduction, then amidation | <input type="checkbox"/> |
| (تكون الإيمين , ثم الإختزال , ثم تكوين الاميد) | |
| Amidation, then imine formation, then reduction | <input type="checkbox"/> |
| (تكوين الاميد, ثم تكون الإيمين , ثم الإختزال) | |
| Reduction, then amidation, then imine formation | <input type="checkbox"/> |
| (الإختزال, ثم تكوين الاميد, ثم تكون الإيمين) | |

(8.0 pt) **3.4**

H	G
----------	----------

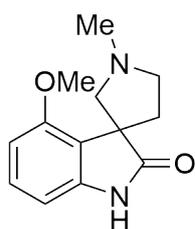
(5.0 pt) **3.5**

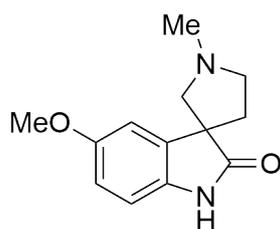


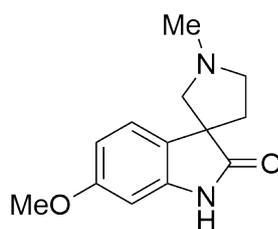
A3-3

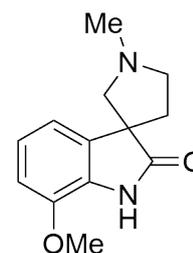
Arabic (Saudi Arabia)

(5.0 pt) **3.6**









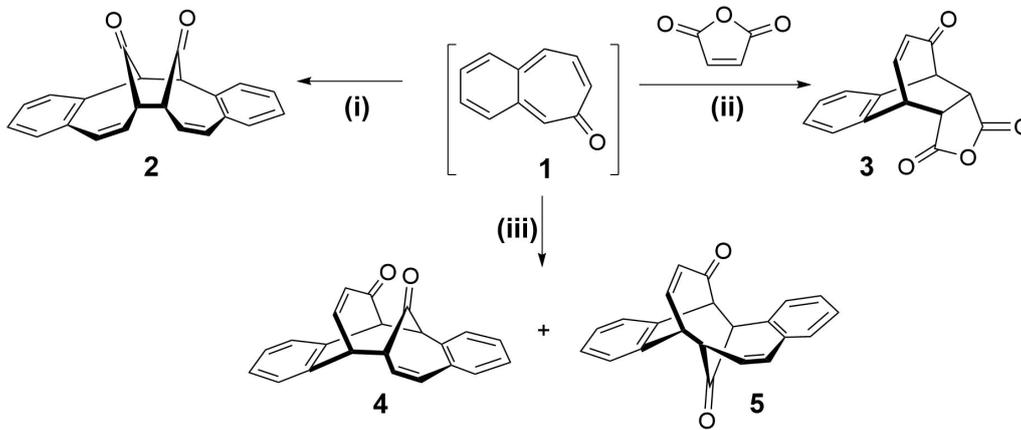
(5.0 pt) **3.7**



التناظر مهم!

There are numerous reactions in organic chemistry that proceed through cyclic transition states and these are classified as pericyclic reactions. Woodward–Hoffmann rules, developed by Robert B. Woodward and Roald Hoffmann, are used to rationalize stereochemical aspects and the activation energy of pericyclic reactions.

هناك العديد من التفاعلات في الكيمياء العضوية التي تتم عن طريق المرور بحالات انتقالية حلقية و هي تصنف على انها تفاعلات حلقية (pericyclic reactions) , قوانين (Woodward–Hoffmann) و التي تم تطويرها عن طريق روبرتز، ودوارد و رولد هوفمان اعتادا على دراسة الكيمياء الفراغية و طاقة التنشيط للتفاعلات الحلقية.



قوانين ودوارد و هوفمان (Woodward–Hoffmann rules)				
Cycloadditions اضافات حلقية		Electrocyclic reactions تفاعلات الكتروحلقية		
Photochemical ($h\nu$) كيميائي ضوئي	Thermal (Δ) حراري	Photochemical ($h\nu$) كيميائي ضوئي	Thermal (Δ) حراري	Number of electrons عدد الإلكترونات
Favored مفضل	Disfavored غير مفضل	Disrotatory دوران متعاكس -كيميائية ضوئية	Conrotatory (con) -حراريا -دوران متعاكس	$4n$ ($n = 1, 2, ..$)
Disfavored غير مفضل	Favored مفضل	Conrotatory حراريا - دوران متعاكس	Disrotatory (dis) دوران متعاكس -كيميائي ضوئي	$4n+2$ ($n = 1, 2, ..$)



12.0pt

Fill in the table for reactions (i)–(iii) or products 2–5:

4.1

املأ الجدول للتفاعلات (i)–(iii) او النواتج 2 - 5 :

There are three possible benzotropone isomers. Although two of the benzotropone isomers were isolated, 3,4-benzotropone (**1**) has not been isolated. Its instability is attributed to the *o*-quinoidal structure of **1** because it has no sextet electron system in the benzene ring.

هنالك ثلاث متماكبات محتملة للبنزوتروپون (benzotropone), مع ان اثنين من متماكبات البينتاتروبون تم عزلها, إلا ان (1) (3,4-benzotropone) لم يتم عزله, كون المركب غير مستقر يعود الى تركيب ال (*o*-quinoidal) ل **1** لانه ليس له نظام السداسي الالكترن في حلقة البنزن

6.0pt

Draw the structures of stable benzotropone isomers **A** (with 6 signals in its ^{13}C -NMR) and **B** (with 11 signals in its ^{13}C -NMR).

4.2

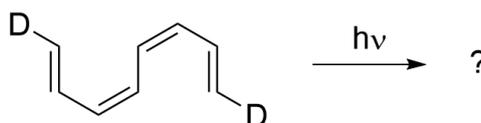
ارسم تراكيب الايزوميرات المستقرة لبنزوتروپون **A** (مع 6 حزم في ال ^{13}C -NMR) و **B** (مع 11 حزمة في ال ^{13}C -NMR)

6.0pt

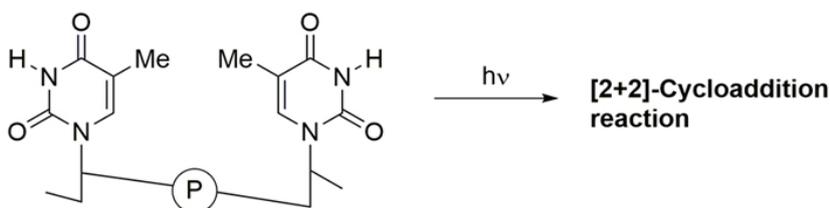
When the following tetraene is reacted under photochemical conditions, symmetry-allowed product(s) of three different ring sizes can form according to the Woodward–Hoffmann rules. **Tick** the correct answer in each row.

4.3

عندما يتفاعل التيتراين (tetraene) التالي في شروط كيميائية ضوئية ينتج عنه ناتج (نواتج) مسموحة تماثلها لثلاث احجام حلقيه مختلفة (symmetry-allowed) حسب قوانين Woodward–Hoffmann , **ضع** اشارة على الاجابة الصحيحة في كل سطر.



Prof. Dr. Aziz Sancar



The Nobel Prize in Chemistry 2015 was awarded jointly to the Turkish scientist Aziz Sancar, Swedish scientist Tomas Lindahl, and American scientist Paul Modrich for their “mechanistic studies of DNA repair”. Pyrimidine bases found in DNA may undergo a photochemical **[2+2]-cycloaddition reaction** (see above

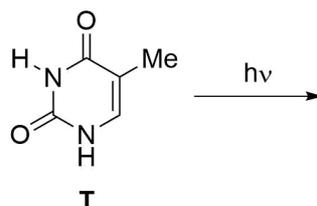


figure) with UV light that reaches a person's skin, causing damage to DNA, which may ultimately lead to skin cancer. The research by Professor Aziz Sancar focused on the DNA repair mechanism for this type of damage.

Thymine (T) is one of the nucleobases that can undergo such a photochemical reaction with UV light. Let us assume that we have a solution of free thymine that was subjected to UV irradiation.

منحت جائزة نوبل في الكيمياء لعام 2015 بالتشارك للعالم التركي عزيز سانسر و العالم السويدي توماس لنغال و العالم الأمريكي بول مودريتش على "دراساتهم لميكانيكية ترميم الاحماض النووية"، تبين ان قواعد البيريميدين (Pyrimidine bases) في الاحماض النووية يمكن ان يمر بتفاعل اضافة حلقيه كيميائية ضوئية photochemical reaction [2+2]-cycloaddition reaction (كما هو موضح بالاعلى) بالاشعة فوق البنفسجية (UV light) التي تصل الى البشرة و التي تتسبب باضرار في الحمض النووي و الذي يتسبب تدريجيا في سرطان الجلد، ابحاث البروفيسور عزيز سانسر ركزت على ميكانيكية ترميم الاحماض النووية (DNA repair mechanism) لهذه الانواع من الاضرار.

الثايمين (T) (thymine) هو واحد من القواعد النيكلوية (nucleobases) التي يمكن لها ان تخضع لتفاعل كيميائي ضوئي عن طريق اشعة ال (UV)، لنعتبر اننا نملك محلول من الثايمين الحر وتم تعرضه لأشعه ال (UV)



16.0pt

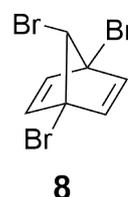
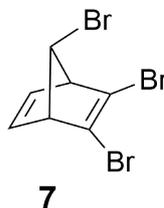
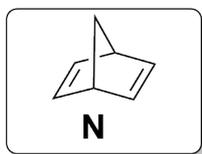
4.4

Considering stereochemistry, **draw** the structures of **all possible products** of this reaction between two free thymine (**T**) molecules. **Circle** the compound(s) which is/are chiral. Drawing only one enantiomer of an enantiomeric pair is sufficient. Please note that only C=C bonds participate in this reaction.

مع الاخذ بعين الاعتبار للكيمياء الفراغية (stereochemistry)، **ارسم** تراكيب النواتج **المحتملة كلها** لهذا التفاعل بين جزيئات الثايمين (T) الحر، **ضع دائرة** على المركب(ات) الكيرالية. ارسم متماكب ضوئي واحد او زوج متماكبات ضوئية مقبولة، لاحظ انه فقط رابطة روابط C=C تشارك في هذا التفاعل.

A broad range of halogenated derivatives of norbornadiene (**N**) are known in the literature. Tribromonorbornadiene ($C_7H_5Br_3$) has six achiral (meso) isomers. Three of these isomers (**6**, **7**, and **8**) are given below.

مجال واسع من المشتقات التي تم هاجتها للنوربورنديين (norbornadiene (**N**)) معروفة في الاوراق العلمية، التريبرونوربورنديين بصيغة ($C_7H_5Br_3$) ست متماكبات لا كيراليه (ميزو). ثلاثة من هذه المتماكبات (**6** و **7** و **8**) معطاة أدناه.



9.0pt

How many signals do you expect from the ^{13}C -NMR spectra of isomers **6**, **7**, and **8**? **Fill in** the following boxes.
 كم عدد الحزم في طيف ال ^{13}C -NMR للمتماكبات **6** و **7** و **8**؟ **املأ** المربعات التالية.

4.5

9.0pt

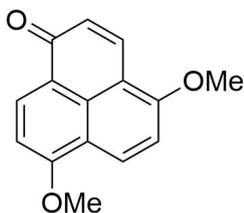
Draw structures of the remaining achiral (meso) tribromo-norbornadiene ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) achiral (meso) isomers (**C**, **D**, and **E**) in addition to **6-8** over the given figures in the boxes.

ارسم تراكيب لباقي المتماكبات اللاكيرالية (الميزو) للتريبرومونيورنوردين بصيغة ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) المتماكبات اللاكيرالية (**C** و **D** و **E**) بالاضافة الى **6-8** على الاشكال المعطاة في المربعات.

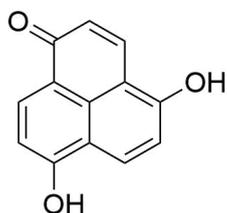
4.6

The NMR spectrum of ether **9** is complex. Two MeO- groups are different as are all the hydrogen atoms on the rings. However, diphenol **10** has a very simple NMR spectrum and there are only three types of protons (marked as a, b, and c). A reasonable average structure responsible for all resonance structures and its symmetry is shown as **11**.

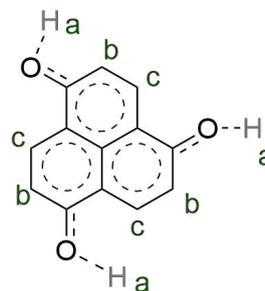
طيف ال (NMR) للايثر **9** معقد. مجموعتي (MeO-) مختلفان كما هو الحال مع كل ذرات الهيدروجين على الحلقات، لكن الدايفينول **10** (diphenol) يملك طيف NMR بسيط و يوجد فقط ثلاثة انواع للبروتونات (معنونة ب a, b, c), تركيب متوسط مقبول مسؤول عن التراكيب الرنينية و التناظر (symmetry) كما هو موضح في **11**



9



10



11

8.0pt

How many signals do you expect from the ^{13}C - and ^1H -NMR spectra of **12** and **13**?

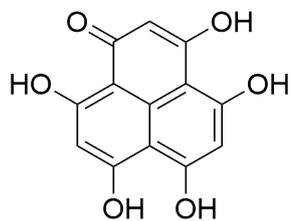
كم عدد الحزم المتوقعة لطيف ال (^{13}C - و ^1H -NMR) للمركب **12** و **13**؟

4.7

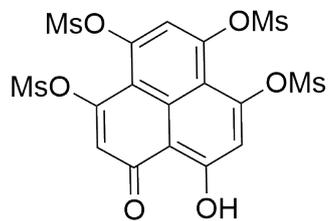


Q4-5

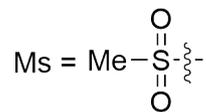
Arabic (Saudi Arabia)



12



13





Matter! Does Symmetry

(12.0 pt) **4.1**

Δ or $h\nu$	cycloaddition [? + ?]	Product	Reaction
		2	i
		3	ii
		4	iii
		5	

(6.0 pt) **4.2**

B	A
----------	----------



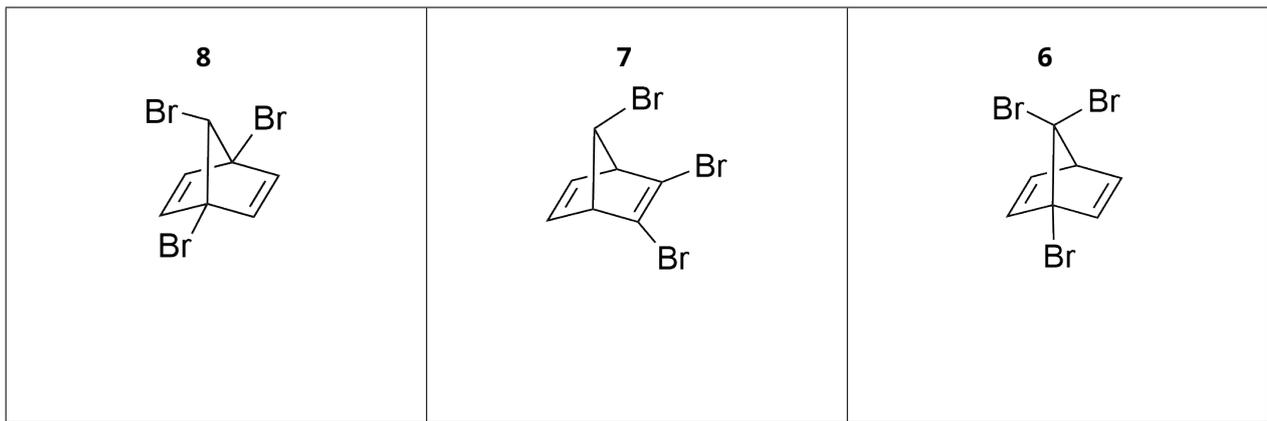
(6.0 pt) **4.3**

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

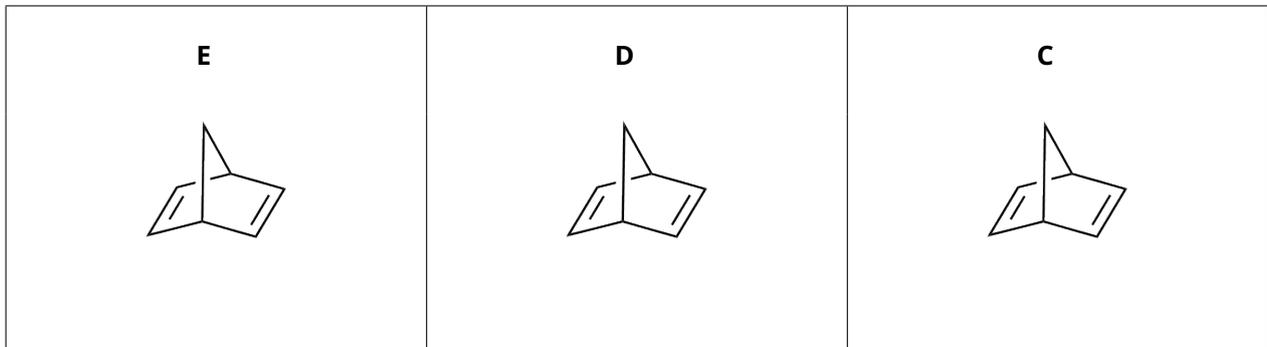
(16.0 pt) **4.4**



(9.0 pt) **4.5**



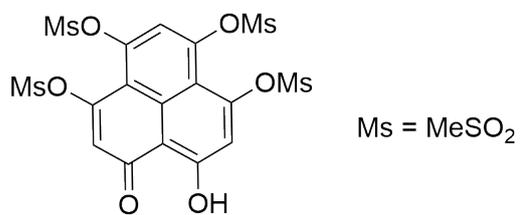
(9.0 pt) **4.6**



(8.0 pt) **4.7**



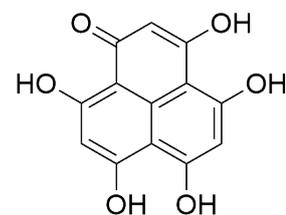
13



..... signals in ¹³C-NMR

..... signals in ¹H-NMR

12

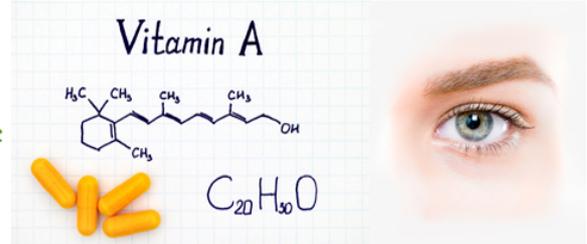


..... signals in ¹³C-NMR

..... signals in ¹H-NMR



كونيا، الجزر، بيتا-كاروتين، فيتامين أ، جهاز المناعة، النظر



Mevlana (Rumi) was a great mystic and Sufi poet who lived out his days in Konya in the 13th century. The indirect relevance of Konya to chemistry is that the city provides 65% of the country's carrot production, from which one of the essential vitamins (vitamin A) is obtained.

كان ميفلانا (الرومي) شاعرًا صوفيًا وزاهدًا عظيمًا عاش أيامه في كونيا في القرن الثالث عشر. الصلة غير المباشرة لكونيا بالكيمياء هي أن المدينة توفر 65 % من إنتاج الجزر في البلاد، حيث يتم الحصول على أحد الفيتامينات الأساسية (فيتامين أ).

Carrot is an important source of β -carotene, which gives the vegetable its orange color. This molecule is a red-orange pigment naturally found in plants and fruits and is a provitamin A carotenoid. It is converted to vitamin A, which is essential for normal growth and development, the immune system, and vision function.

يعتبر الجزر مصدرا مهما للكاروتين- β ، والذي يعطي الخضار لونها البرتقالي. هذا الجزيء هو صبغة حمراء-برتقالية موجودة بشكل طبيعي في النباتات والفواكه وهو بروفيتامين A كاروتينويد. يتم تحويله إلى فيتامين A ، وهو ضروري للنمو والتطور الطبيعي، ونظام المناعة، ووظيفة الرؤية.

β -Carotene has an extended polyene chain of 22 carbon atoms. It is a conjugated π -system, having alternating single and double bonds. Its experimental maximum absorption wavelength (λ_{max}) is 455 nm. We assume that all the bonds between C1 and C22 are conjugated bonds. There are 22 π -electrons in the molecule (Figure 1).

يمتلك كاروتين- β سلسلة ممتدة متعددة الروابط المضاعفة من 22 ذرة كربون. إنه نظام π مترافق، يمتلك روابط مفردة ومضاعفة متناوبة. يبلغ أقصى طول موجي للامتصاص التجريبي (λ_{max}) القيمة 455nm. نفترض أن جميع الروابط ما بين C1 و C22 هي روابط مترافقة. يوجد 22 من الكترونات π في الجزيء (الشكل 1).

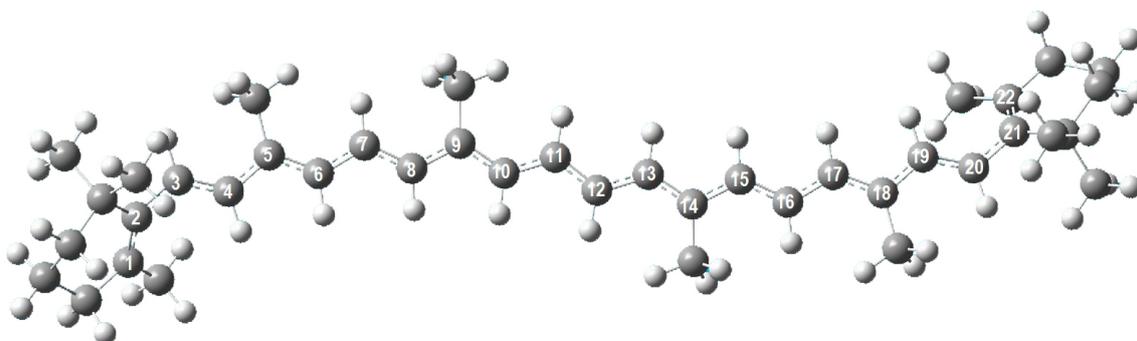


Figure 1. Ball and stick representation of the structure of β -carotene. The gray and white spheres represent the carbon and hydrogen atoms, respectively. The numbered carbon atoms belong to the linear conjugated π -segment of the molecule.

الشكل 1. رسم توضيحي باستخدام الكرة والعصا لتركيب β -كاروتين. حيث تمثل الكريات الرمادية والبيضاء ذرات الكربون والهيدروجين، على التوالي. تنتمي ذرات الكربون المرقمة إلى الجزء π المترافق الخطي من الجزيء.

To a crude approximation, the electrons in the C-2Pz orbitals, which are perpendicular to the molecular plane, are assumed to move along the entire molecule, without interacting with each other. They are like independent particles confined in a molecule moving along the x-axis in one dimension. These characteristics of π -electrons make them eligible for being treated by the simplest model called the **particle in one-dimensional box** model.

للتقدير التقريبي، يفترض أن الإلكترونات تتحرك في مدارات C-2Pz، المتعامدة مع المستوى الجزيئي، على كامل طول الجزيء بأكمله، دون التداخل مع بعضها البعض. بحيث تشبه الجسيمات المستقلة المحصورة في جزيء يتحرك على طول المحور x- في بعد واحد. هذه الخصائص للإلكترونات- π تجعلها مؤهلة لدراستها بأبسط نموذج يسمى **جسيم في نموذج صندوق أحادي البعد**.

The wave function and the energies of the quantized levels for an electron moving in a one-dimensional box with infinite potential walls are given as follows:

تعطى دالة الموجة وطاقات المستويات الكمية لإلكترون يتحرك في صندوق أحادي البعد مع جدران لا نهائية على النحو التالي:

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

where n is the quantum number, $n=1,2,3,4,\dots, \infty$, and L is the box length.

حيث n هو العدد الكمي ، $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ و L طول الصندوق.

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

In two dimension, within the framework of independent particle approximation, the wavefunction is expressed as a product of one-dimensional wavefunctions, and the energy is expressed as a sum of one-dimensional energies. The energy levels of the two dimensional rectangular box is given as follows:

في بُعدين، ضمن نظام تقريبي للجسيمات المستقلة، يتم التعبير عن دالة الموجة كنتاج لدوال الموجة أحادية البعد، ويتم التعبير عن الطاقة كمجموع لطاقات أحادية البعد. يتم إعطاء مستويات الطاقة لصندوق ثنائي الأبعاد مستطيل على النحو التالي:

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



where n_x, n_y are the quantum numbers and they are positive integers. L_x, L_y are the dimensions of the box in the 2D model. They are positive numbers.

حيث n_x, n_y هي الأعداد الكمية وهي أعداد صحيحة موجبة. L_x, L_y هي أبعاد الصندوق في النموذج 2D. وهي أرقام موجبة.

13.0pt

5.1

Which two of the sentences given below are correct? **Tick** only one answer which includes correct sentences in your answer sheet.

أي جملتين من الجمل المعطاة أدناه صحيحة؟ **ضع علامة** على إجابة واحدة فقط والتي تتضمن الاجابات الصحيحة في ورقة الإجابة الخاصة بك.

The β -carotene molecule is orange in color because:

يكون جزيء β -كاروتين لونه برتقالي لأنه:

i) it absorbs in the visible region of the electromagnetic spectrum.

إنه يمتص في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي.

ii) HOMO \rightarrow LUMO transition occurs by absorption of IR photon.

يحدث انتقال HOMO \rightarrow LUMO عن طريق امتصاص فوتون IR.

iii) the spacing between the 22nd and the 23rd energy levels is equal to the energy of the IR photon at the orange wavelength.

الفرق بين مستويي الطاقة 22 و 23 يساوي طاقة فوتون IR عند الطول الموجي البرتقالي.

iv) it absorbs green/blue light and it transmits red/yellow color.

إنه يمتص الضوء الأخضر / الأزرق ويحوله الى اللون الأحمر/ الأصفر.

v) it absorbs in the UV-Vis region since the molecule has no net dipole moment.

إنه يمتص في المجال UV-Vis حيث أن الجزيء ليس لديه عزم ثنائي قطب صافي.

Although it is highly unrealistic, let us assume that the conjugated segment of the molecule is linear and treated with the particle in a one-dimensional box model as shown in figure 2. In this case, the length of the box can be approximated as $L=1.40 \times n_C$ (in Å), where n_C is the number of carbon atoms in the conjugated segment.

بالرغم من أن هذا الافتراض غير واقعي، نفترض أن الجزء المترافق من الجزيء خطي ويتم استخدام نموذج الجسيم في صندوق أحادي البعد كما هو موضح في الشكل 2. في هذه الحالة، يمكن اعتبار بشكل تقريبي أن طول الصندوق على أنه $L=1.40 \times n_C$ (بوحدة Å)، حيث n_C هو عدد ذرات الكربون في الجزء المترافق.

Use this information to answer the questions 5.2-5.6.

استخدم هذه المعلومات للإجابة على الأسئلة 5.2-5.6.



Q5-4

Arabic (Saudi Arabia)

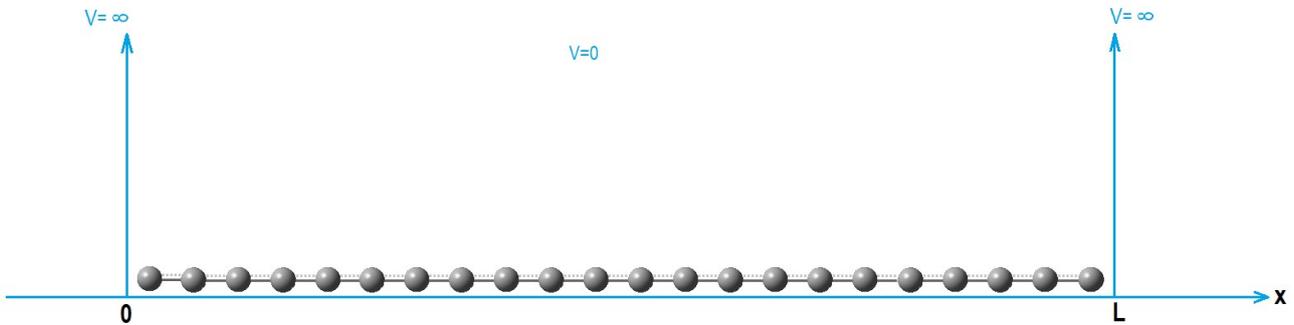


Figure 2. Schematic representation of the conjugated line segment made up carbon atoms of β -carotene in a one-dimensional box of length L .

الشكل 2. تمثيل تخطيطي للجزء الخطي المترافق لذرات الكربون في بيتا كاروتين في صندوق أحادي البعد طوله

13.0pt	Calculate the energies (in J) of the lowest two energy levels احسب الطاقات (بوحدة) لأدنى مستويين للطاقة.	5.2
15.0pt	Draw the wavefunctions of the lowest two energy levels with proper labelling the x-axis. . ارسم الدوال الموجية لأدنى مستويين للطاقة مع وضع العلامات الصحيحة على المحور السيني X.	5.3
8.0pt	$n = 4$ showing the relative spacing وضح التباعد النسبي $n=4$	5.4
12.0pt	What is the total π -energy (in J) of the molecule? ما طاقة π الكلية للجزيء بوحدة الجول؟	5.5
10.0pt	Calculate the wavelength (in nm) at which the transition between the highest occupied and lowest unoccupied energy levels occurs. احسب الطول الموجي بوحدة nm الذي يحدث عنده الانتقال بين أعلى مستوى طاقة مشغول بالالكترونات وأدنى مستوى طاقة غير مشغول بالالكترونات. .	5.6

Use the particle in a two-dimensional box model to answer questions 5.7–5.8.

استخدم الجسيمة في نموذج صندوق ثنائي الأبعاد للإجابة على الأسئلة 5.7-5.8.

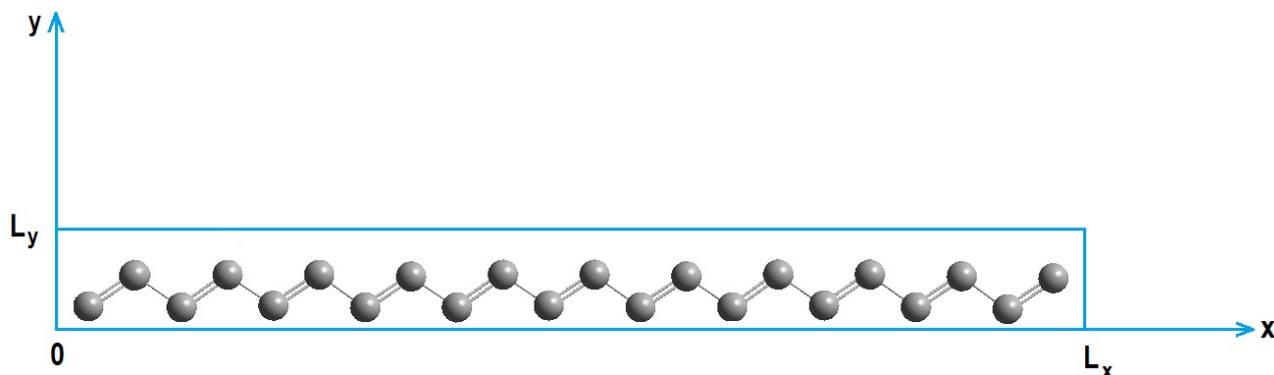


Figure 3. Schematic representation of the conjugated carbon atoms of β -carotene in a two-dimensional box.

الشكل 3. تمثيل تخطيطي لذرات الكربون المترافقة في β كاروتين في صندوق ثنائي الأبعاد.

Assume that the conjugated segment is made up of carbon atoms that are all-trans to each other. The motion of the π -electrons is studied in the two-dimensional rectangular box with the dimensions $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Figure 3).

افتراض أن الجزء المترافق يتكون من ذرات الكربون التي تكون جميعها مع بعضها البعض بالوضع ترانس. يتم دراسة حركة الإلكترونات في صندوق مستطيل ثنائي الأبعاد بأبعاد $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ ، $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (الشكل 3).

17.0pt

Calculate the energies (in J) of the highest occupied and the lowest unoccupied energy levels and the wavelength (in nm) at which the transition between these energy levels occurs.

احسب الطاقات بوحدة J لأعلى مستوى طاقي مشغول بالإلكترونات وأخفض مستوى طاقي غير مشغول بالإلكترونات و كذلك الطول الموجي بوحدة النانومتر التي تحصل عند الانتقال ما بين هذين المستويين.

5.7

12.0pt

What should be the L_x value (in \AA) in order for the molecule to absorb light at the experimental $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ if L_y is kept constant at 3.0 \AA . (Assume that the quantum numbers for homo and lomo are the same as in the question 5.7.)

ما الذي يجب أن يكون قيمة L_x بوحدة \AA لكي يمتص الجزيء الضوء عند $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ إذا تم الحفاظ على L_y ثابتا عند 3.0 \AA . (افتراض أن أعداد الكم لكل من lomo و homo هي نفسها كما في السؤال 5.7.)

5.8



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

(13.0 pt) **5.1**

- | | | | | |
|---|---|--|---|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> d) i and v | <input type="checkbox"/> c) i and iv | <input type="checkbox"/> b) i and iii | <input type="checkbox"/> a) i and ii | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> h) iii and iv | <input type="checkbox"/> g) ii and v | <input type="checkbox"/> f) ii and iv | <input type="checkbox"/> e) ii and iii | <input type="checkbox"/> |
| | | <input type="checkbox"/> k) iv and v | <input type="checkbox"/> j) iii and v | <input type="checkbox"/> |

(13.0 pt) **5.2**

Calculation:

(15.0 pt) **5.3**



A5-2

Arabic (Saudi Arabia)

(8.0 pt) **5.4**



(12.0 pt) **5.5**

(10.0 pt) **5.6**

calculation:

(17.0 pt) **5.7**



calculation:



(12.0 pt) **5.8**

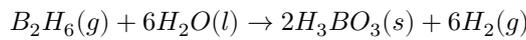


الثيرموديناميك عبر رحلة بين النجوم

Part 1

In a hypothetical universe, an unknown amount of diborane participates in the following reaction:

في عالم افتراضي، تشارك كمية مجهولة من diborane في التفاعل التالي:



Assume that in this hypothetical universe, $H_3BO_3(s)$ obtained from this reaction was completely sublimed at 300 K. The necessary energy for sublimation was obtained through work released by **one cycle** of an ideal heat engine in which one mole of monoatomic perfect gas flows through the cycle described in the pressure (p) - volume (V) diagram below:

افتراض أن في هذا العالم الافتراضي، يتسامى $H_3BO_3(s)$ الناتج من هذا التفاعل كلياً عند 300 كالفن. تم الحصول على الطاقة اللازمة للتسامي من خلال كمية الشغل (work) الناتجة من **دورة واحدة** لمحرك حراري مثالي يمر فيه مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة خلال دورة مشروحة في منحنى الضغط (p) - الحجم (V) بالأسفل:

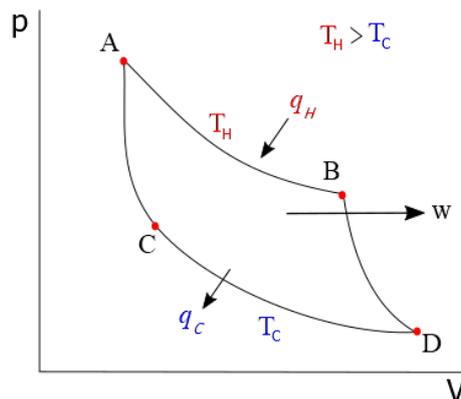
- A → B; isothermal reversible expansion receiving 250 J by heat transfer (q_H) at a temperature of 1000 K (T_H) from a hot source.
- B → D; reversible adiabatic expansion.
- D → C; isothermal reversible compression at a temperature of 300 K (T_C) releasing some amount of heat (q_C) to a cold sink.
- C → A; reversible adiabatic compression.

• A → B: تمدد عكوسي عند درجة حرارة ثابتة 1000 K (T_H) تستقبل 250 ج من الحرارة (q_H) من مصدر ساخن.

• B → D: تمدد عكوسي أدياباتي.

• D → C: تقلص عكوسي عند درجة حرارة ثابتة 300 K (T_C) تطرد حرارة (q_C) إلى مصرف بارد.

• C → A: تقلص عكوسي أدياباتي.





After heat transfers, the remaining energy is released as work (w). Also, q_H and q_C are related to T_C and T_H as follows:

بعد انتقالات الحرارة، تتحرر الطاقة المتبقية على شكل شغل (w). بالإضافة، q_H و q_C مرتبطة بـ T_C و T_H كالتالي:

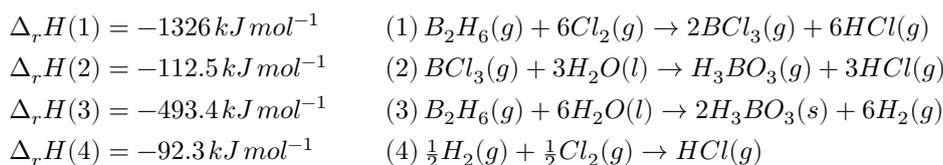
$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

The efficiency of the cycle can be found by work released by cycle (w) divided by heat absorbed by cycle (q_H).

يمكن الحصول على كفاءة الدورة بقسمة الشغل الناتج من الدورة (w) على الحرارة الممتصة من الدورة (q_H).

You are provided with the change in enthalpies of the following reactions at 300 K.

تم تزويدك بتغير الإنثالبيات للتفاعلات التالية عند 300 K.



5.0pt

Calculate the molar enthalpy of sublimation (in kJ mol^{-1}) for H_3BO_3 at 300 K.
احسب الإنثالبي المولاري (بوحدة kJ mol^{-1}) لتسامي H_3BO_3 عند 300 K.

6.1

12.0pt

Calculate the $\Delta_r U$ (internal energy) in terms of kJ mol^{-1} at 300 K for the reactions (2) and (4) given above (assume ideal gas behavior for each gaseous species in each reaction).
احسب $\Delta_r U$ (الطاقة الداخلية) بوحدة kJ mol^{-1} عند 300 K للتفاعلات (2) و (4) المعطاة بالأعلى (افتراض طبيعة الغاز مثالي لكل المواد الغازية في كل تفاعل).

6.2

6.0pt

Calculate the amount of overall work produced by a heat engine ($|w|$) in terms of J and the amount of overall heat released to the cold sink ($|q_C|$) in terms of J.
احسب كمية محصلة الشغل الناتجة من المحرك الحراري ($|w|$) بوحدة J وكمية الحرارة المنطلقة إلى المصرف البارد ($|q_C|$) بوحدة J.

6.3

3.0pt

Calculate the efficiency of the heat engine described above.

احسب كفاءة المحرك الحراري الموصوف بالأعلى.

6.4



6.0pt

Calculate the entropy change (ΔS) for $A \rightarrow B$ and $D \rightarrow C$ processes in the heat engine in terms of $J K^{-1}$.

احسب تغير الإنتروبي (ΔS) للعمليات $A \rightarrow B$ و $D \rightarrow C$ في المحرك الحراري، بوحدة $J K^{-1}$.

6.5

6.0pt

Calculate the Gibbs energy change (ΔG) in terms of J for $A \rightarrow B$ and $D \rightarrow C$ processes in the heat engine.

احسب تغير طاقة جيبس (ΔG) بوحدة J للعمليات $A \rightarrow B$ و $D \rightarrow C$ في المحرك الحراري.

6.6

5.0pt

Calculate the ratio of pressure at point A to the pressure at point B in the cycle (standard pressure: 1 bar).

احسب نسبة الضغط عند النقطة A إلى الضغط عند النقطة B في الدورة (الضغط القياسي: 1 bar).

6.7

3.0pt

Calculate the amount of $H_2(g)$ (in moles) produced according to the reaction given at the beginning of the task for one cycle of the engine.

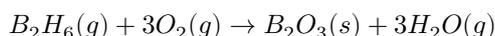
احسب كمية $H_2(g)$ (بوحدة المول) الناتج من التفاعل المعطى في بداية السؤال لدورة واحدة من المحرك.

6.8

Part 2

Interstellar journeys can be done by using diborane as rocket fuel. Combustion of diborane is shown below:

يمكن للرحلات بين النجوم أن تتم باستخدام diborane كوقود للصواريخ. احتراق diborane مبيّن أدناه:



Combustion of diborane is experimented in a 100 L closed container at different temperatures and the equilibrium conditions were recorded.

تم حرق diborane تجريبياً في وعاء مغلق بحجم 100 L عند درجات حرارة مختلفة وتم تسجيل ظروف الاتزان.

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

Partial pressure of $O_2(g)$ was stabilized to 1 bar and kept constant at all conditions. Assume that in this hypothetical universe; $\Delta_r S^\circ$ and $\Delta_r H^\circ$ are independent of temperature, the standard molar entropy (S°) of $B_2O_3(s)$ does not change with pressure, all the gas species behave as an ideal gas, and all species remain



in the same phase, without any further decomposition before or after reaction, at all temperatures then:

تم تثبيت الضغط الجزئي لـ $O_2(g)$ عند 1 bar وإبقائه ثابتاً عند جميع الظروف. افترض أن هذا الكون الافتراضي أن $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ مستقلين عن درجة الحرارة، وأن الإنتروبي المولاري القياسي $\Delta_r S^\circ$ لـ $B_2O_3(s)$ لا يتغير بالضغط، وأن جميع الجسيمات الغازية تعتبر غاز مثالية، وأن جميع المواد تبقى في نفس الطور من غير أي تحلل إضافي قبل أو بعد التفاعل عند كل درجات الحرارة عندها:

8.0pt	Calculate K_p (pressure based equilibrium constant) at 8930 K and 9005 K. احسب K_p (ثابت الاتزان بالنسبة للضغوط) عند 8930 K و 9005 K.	6.9
6.0pt	Calculate $\Delta_r G^\circ$ of the reaction in terms of $kJ mol^{-1}$ at 8930 K and 9005 K. (If you failed to find K_p , please use $K_p(8930 K) = 2$, $K_p(9005 K) = 0.5$) احسب $\Delta_r G^\circ$ للتفاعل بوحدة $kJ mol^{-1}$ عند 8930 K و 9005 K. (إذا لم تتمكن من إيجاد K_p سابقاً، استخدم $K_p(8930 K) = 2$ و $K_p(9005 K) = 0.5$).	6.10
6.0pt	Calculate $\Delta_r G^\circ$ (in terms of $kJ mol^{-1}$), $\Delta_r H^\circ$ (in terms of $kJ mol^{-1}$), and $\Delta_r S^\circ$ ((in terms of $J mol^{-1} K^{-1}$) of the combustion reaction at 298 K. (If you failed to find K_p , please use $K_p(8930 K) = 2$, $K_p(9005 K) = 0.5$) احسب $\Delta_r G^\circ$ (بوحدة $kJ mol^{-1}$) و $\Delta_r H^\circ$ (بوحدة $kJ mol^{-1}$) و $\Delta_r S^\circ$ (بوحدة $J mol^{-1} K^{-1}$) لتفاعل الاحتراق عند 298 K. (إذا لم تتمكن من إيجاد K_p سابقاً، استخدم $K_p(8930 K) = 2$ و $K_p(9005 K) = 0.5$).	6.11
8.0pt	Tick the correct answer in the table by determining whether combustion reactions are favored or not at given T below under standard pressure (1 bar). ضع إشارة عند الإجابة الصحيحة في الجدول عن طريق تحديد إن كانت تفاعلات الاحتراق مفضلة أو لا عند درجة الحرارة المعطاة تحت الضغط القياسي (1 bar).	6.12
6.0pt	Calculate the $\Delta_r H^\circ$ ($kJ mol^{-1}$) and S° ($kJ mol^{-1} K^{-1}$) of $H_2O(g)$ using the values given in the table below. ($\Delta_r H^\circ$ = enthalpy of formation, S° = standard entropy) (If you fail to find $\Delta_r H^\circ$ and $\Delta_r S^\circ$ of the combustion, please use $\Delta H^\circ = 1000 kJ mol^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 J K^{-1} mol^{-1}$) احسب $\Delta_r H^\circ$ (بوحدة $kJ mol^{-1}$) و S° (بوحدة $kJ mol^{-1} K^{-1}$) لـ $H_2O(g)$ باستخدام القيم المعطاة في الجدول التالي. ($\Delta_r H^\circ$ = إنثالبي التكوين و S° = الإنتروبي القياسي). (إذا لم تتمكن من إيجاد $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ لتفاعل الاحتراق، استخدم $\Delta H^\circ = 1000 kJ mol^{-1}$ و $\Delta S^\circ = 150 J K^{-1} mol^{-1}$)	6.13



Q6-5

Arabic (Saudi Arabia)

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



A6-1

Arabic (Saudi Arabia)

الثيرموديناميكس عبر رحلة بين النجوم

(5.0 pt) **6.1**

Show your calculation:

(12.0 pt) **6.2**

Show your calculation:

(6.0 pt) **6.3**



Show your calculation:

(3.0 pt) **6.4**

Show your calculation:

(6.0 pt) **6.5**

Show your calculation:



(6.0 pt) **6.6**

Show your calculation:

(5.0 pt) **6.7**

Show your calculation:

(3.0 pt) **6.8**



Show your calculation:



(8.0 pt) **6.9**

Show your calculation:



(6.0 pt) **6.10**

Show your calculation:

(6.0 pt) **6.11**



Show your calculation:

(8.0 pt) **6.12**

Unfavored	favored	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	298 K
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	8930 K
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	9005 K
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	9100 K

(6.0 pt) **6.13**



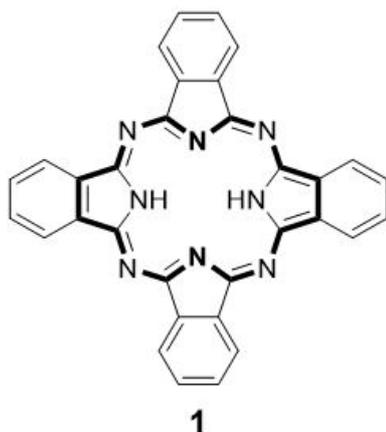
Show your calculation:



Q7-1

Arabic (Saudi Arabia)

فثالوسيانين



*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

The term phthalocyanine (Pc) takes its origin from the Greek “naphtha”, which means rock oil, and “cyanine”, which means dark blue. Turkish scientist Özer Bekaroğlu can be regarded as the pioneer of Pc chemistry in Turkey.

يستمد مصطلح فثالوسيانين (Pc) أصله من “النافثا” اليونانية ، التي تعني زيت الصخور ، و “السيانين” ، الذي يعني الأزرق الداكن. يمكن اعتبار العالم التركي Özer Bekaroğlu رائداً في كيمياء Pc في تركيا.

Metal-free phthalocyanine (1, H₂Pc) is a large planar macrocyclic compound with the formula (C₈H₄N₂)₄H₂.

الفثالوسيانين الخالي من المعادن (1, H₂Pc) هو مركب حلقي كبير مع الصيغة (C₈H₄N₂)₄H₂.

4.0pt

How many π -electrons are there in the bold region of the H₂Pc molecule in compound 1 shown above?

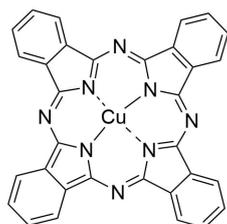
7.1

كم عدد الإلكترونات π الموجودة في المجال ذو الخطوط الغامقة لجزيء H₂Pc في المركب 1 الموضح أعلاه؟

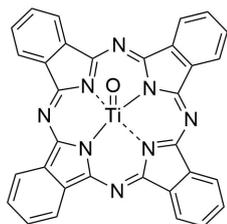


Q7-2

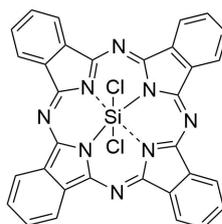
Arabic (Saudi Arabia)



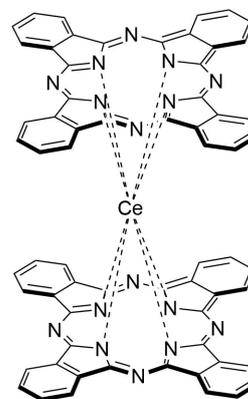
CuPc
2



TiOPc
3



SiCl₂Pc
4



Ce(Pc)₂
5



Q7-3

Arabic (Saudi Arabia)

Pcs containing one or two metal ions are called metallo-phthalocyanines (MPcs) and they exhibit different geometries as given above.

تسمى Pcs التي تحتوي على واحد أو اثنين من الأيونات المعدنية MPcs metallo-phthalocyanines وتعطي اشكال هندسية مختلفة كما هو موضح أعلاه.

8.0pt	Complete the table in your answer sheet by determining the coordination number of central ions in 2-5 . أكمل الجدول في ورقة إجابتك عن طريق تحديد عدد التناسق للأيونات المركزية في 2-5 .	7.2
6.0pt	Complete the table in your answer sheet by determining the oxidation number of each metal (Cu, Ti, and Ce) in 2, 3, and 5 . أكمل الجدول في ورقة إجابتك عن طريق تحديد عدد الأكسدة لكل معدن (Ce و Ti و Cu) في 2 و 3 و 5 .	7.3
8.0pt	Complete the table in your answer sheet by determining the geometry of compounds 2-5 . أكمل الجدول في ورقة إجابتك بتحديد الشكل الهندسي للمركبات 2-5 .	7.4
8.0pt	Complete the table in your answer sheet by determining the magnetic property of compounds 2-5 . أكمل الجدول في ورقة إجابتك عن طريق تحديد الخاصية المغناطيسية للمركبات 2-5 . Use the letter " p " for paramagnetic property and letter " d " for a diamagnetic property. استخدم الحرف " p " للدلالة على الخاصية البارامغناطيسية والحرف " d " للدلالة على الخاصية الدايمغناطيسية.	7.5
14.0pt	Write the ground-state electron configuration of the silicon (Si) ion in the compound 4 , and find all the quantum numbers for the 2p electrons in its ground state. اكتب الترتيب الإلكتروني في الحالة المستقرة لأيون السليكون (Si) في المركب 4 ، و أوجد جميع الأعداد الكمية للإلكترونات 2p في حالتها المستقرة.	7.6

Metal-free phthalocyanine (**1**, H₂Pc) is commonly formed through the cyclotetramerization of phthalonitriles. On the other hand, Pcs having different substituents are called asymmetric, which can be prepared by the statistical cyclization of two different phthalonitriles. This method has no selectivity and the product is a mixture of all possible isomers.

عادة ما يتم تكوين فثالوسيانين الخالي من المعدن **1** ، H₂Pc من خلال cyclotetramerization من الفثالونيتريلات. من ناحية أخرى، تسمى Pcs التي تحتوي على مستبدلات مختلفة غير متناظرة ، والتي يمكن تحضيرها عن طريق التحلق الإحصائي لاثنتين من الفثالونيتريلات المختلفة. هذه الطريقة ليس لها انتقائية والناتج هو مزيج من جميع الايزوميرات الممكنة.



19.0pt

7.7

Draw the possible products that may occur in the statistical cyclization method by using **F** and **G**. If there are any stereoisomers label as *cis*- or *trans*-.

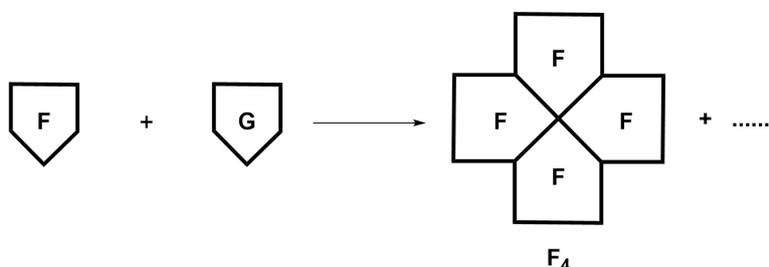
ارسم النواتج المحتملة التي قد تحدث في طريقة التحلق الإحصائي باستخدام **F** و **G**.

إذا كان هناك أي أيزوميرات فراغية معنونة *cis*- أو *trans*-.

F and **G** represent two different symmetrical phthalonitriles. One of the products is **F₄** as given below. Draw other products similar to the format in **F₄**.

يمثل **F** و **G** نوعين مختلفين من الفثالونيتريلات المتماثلة. أحد النواتج هو **F₄** كما هو

موضح أدناه. ارسم نواتج أخرى مماثلة للصيغة في **F₄**.



Pcs are used as photosensitizers in the photodynamic therapy (PDT) of cancer due to their strong absorption in the visible spectrum and high molar absorption coefficients. PDT consists of three essential components: **photosensitizer**, light, and oxygen. None of these is individually toxic, but together they initiate a photochemical reaction resulting in the generation of cytotoxic singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) that can destroy cancer cells.

(multiplicity) ($^1\text{O}_2$)

The multiplicity of an energy level is defined as $2S+1$ If the two spins are parallel ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, and if the two spins are antiparallel ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

يتم استخدام Pcs كمنشط ضوئي في العلاج الضوئي الديناميكي للسرطان (PDT) بسبب امتصاصها القوي في الطيف المرئي ومعاملات امتصاص مولارية عالية. يتكون PDT من ثلاثة مكونات أساسية: **المنشط الضوئي** والضوء والأكسجين. لا يعتبر أي من هذه المواد سامة بشكل فردي، لكن مع بعضهم يبدآن معًا تفاعلًا كيميائيًا ضوئيًا يؤدي إلى توليد الأكسجين الأحادي oxygen singlet السام للخلايا ($^1\text{O}_2$) الذي يمكن أن يدمر الخلايا السرطانية.

(تعددية) ($^1\text{O}_2$) multiplicity

• يتم تعريف تعددية مستوى الطاقة على أنه $1 + 2S$

• إذا كان الدوران المغزلي متوازيان ($\uparrow\uparrow$)، $S = 1$ ، وإذا كان الدوران المغزلي متعاكسان ($\uparrow\downarrow$)، $S = 0$.

12.0pt

7.8

Draw the molecule orbital (MO) diagram of the lowest energy singlet state of dioxygen (1O_2) and calculate bond order.

There are no unpaired electrons in that state! •

ارسم مخطط المدار الجزيئي (MO) لأدنى حالة احادية من ثنائي الاوكسجين (1O_2) واحسب رتبة الرابطة.

• لا توجد إلكترونات مفردة في هذه الحالة!



Q7-5

Arabic (Saudi Arabia)

6.0pt

If the wavelength of the light needed to excite triplet oxygen into singlet oxygen is 1270 nm, **calculate** the energy (in kJ per mole) needed for this transition process.

إذا كان الطول الموجي للضوء اللازم لإثارة أكسجين الثلاثي إلى أكسجين أحادي هو 1270 نانومتر ، **احسب** الطاقة (بالكيلو جول لكل مول) اللازمة لعملية الانتقال هذه.

7.9



A7-1

Arabic (Saudi Arabia)

Phthalocyanines

(4.0 pt) **7.1**

The number of π -electrons in an H_2Pc :

(8.0 pt) **7.2**

Cerium ion	Silicon ion	Titanium ion	Copper ion	Central ion
				Coordination number

(6.0 pt) **7.3**

5	3	2	Metal in compounds
			Oxidation number

(8.0 pt) **7.4**

Compound	Geometry
	Octahedral
	Square prism
	Square pyramidal
	Square planar





(8.0 pt) **7.5**

Magnetic property	Compound
	2
	3
	4
	5

(14.0 pt) **7.6**

Electron configuration:				
m_s	m_l	l	n	electrons: 2p for numbers Quantum



(19.0 pt) **7.7**

Products:



A7-5
Arabic (Saudi Arabia)

(12.0 pt) **7.8**

MO diagram:

Bond order:

(6.0 pt) **7.9**

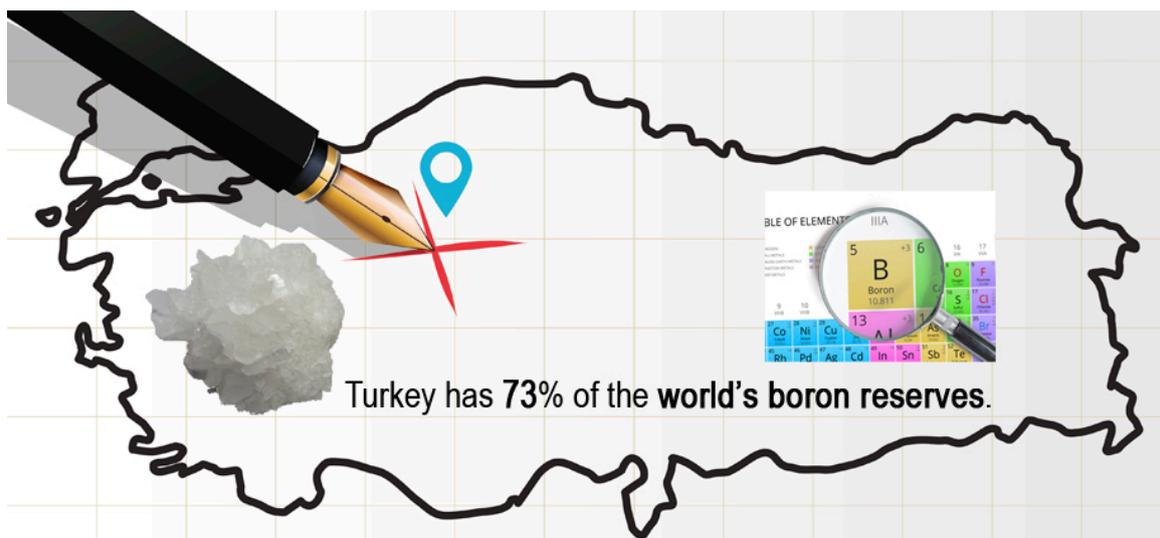


Show your calculation:

Energy = kJ/mol



مركبات البورون وتخزين الهيدروجين



Sodium borohydride (NaBH_4) and ammonia borane (BNH_6) are the most studied chemical hydrogen storage materials. In this question, you will explore the chemistry of boron and the use of boron compounds as hydrogen storage materials.

تعتبر (NaBH_4) Sodium borohydride و (BNH_6) ammonia borane أكثر المواد دراسة للتخزين الكيميائي للهيدروجين. في هذا السؤال، ستقوم بدراسة كيمياء البورون واستخدام مركباته كمادة لتخزين الهيدروجين.

Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) is a boron mineral that is produced by ETI Mining Company in Turkey. NaBH_4 can be synthesized by the reduction of anhydrous borax with metallic sodium under high-pressure hydrogen gas in the presence of silicon dioxide (silica) at $700\text{ }^\circ\text{C}$, namely the Bayer process. In this process, all hydrogen is stored in NaBH_4 . On the other hand, it has been shown that ammonia borane (BNH_6) can be synthesized by the reaction of NaBH_4 and ammonium sulfate in dry tetrahydrofuran (THF) at $40\text{ }^\circ\text{C}$ (**Hint:** BNH_6 synthesis must be conducted in a well-ventilated fume-hood because flammable gas is generated as one of the by-products). While NaBH_4 is an ionic compound, ammonia borane is a Lewis acid-base adduct.

الـ Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) هو معدن بورون ينتج من قبل ETI Mining Company في تركيا. يمكن تحضير NaBH_4 باختزال Borax اللامائية مع معدن الصوديوم تحت ضغط عالي من غاز الهيدروجين مع وجود silicon dioxide (silica) عند $700\text{ }^\circ\text{C}$ ، وتسمى عملية Bayer. في هذه العملية، كل الهيدروجين يخزن في NaBH_4 . في المقابل، قد تبين أن ammonia borane (BNH_6) يمكن تحضيره بتفاعل NaBH_4 مع ammonium sulfate في tetrahydrofuran (THF) عند درجة حرارة $40\text{ }^\circ\text{C}$. (**تنويه:** تحضير BNH_6 يجب أن يكون في خزانة أبخرة جيدة التهوية بسبب تكون غاز قابل للاشتعال كواحد من النواتج الثانوية). في حين يعتبر NaBH_4 مركب أيوني، يعتبر ammonia borane معقد إضافة حمض-قاعدة لويس.

3.0pt

Write a balanced chemical equation for the synthesis of NaBH_4 from anhydrous borax.

8.1

اكتب معادلة كيميائية موزونة لتحضير NaBH_4 من borax اللامائية.



3.0pt

Write a balanced chemical equation for the synthesis of ammonia borane from NaBH_4 .

8.2

اكتب معادلة كيميائية موزونة لتحضير ammonia borane من NaBH_4 .

4.0pt

Draw the molecular geometries of the BH_4^- ion and BNH_6 molecule.

8.3

ارسم الشكل الهندسي الجزيئي لأيون BH_4^- و جزيء BNH_6 .

4.0pt

Calculate the hydrogen content of NaBH_4 and BNH_6 as a percentage by mass (wt%).

8.4

احسب محتوى الهيدروجين في NaBH_4 و BNH_6 كنسبة كتلية (wt%).

The hydrogen stored in both compounds can be released via hydrolysis reactions in the presence of a suitable catalyst at room temperature. Upon the hydrolysis reactions, 4 and 3 moles of H_2 gas are released from the hydrolysis of 1 mole of NaBH_4 and BNH_6 , respectively, along with metaborate anion including B-O bonds.

يمكن للهيدروجين المخزن في هذين المركبين من الانبعاث عبر تفاعلات التحلل المائي بوجود حفاز مناسب في درجة حرارة الغرفة. عند تفاعلات الانحلال، ينبعث 4 و 3 مولات من غاز الهيدروجين من انحلال 1 مول من NaBH_4 و BNH_6 ، على الترتيب، مع metaborate أنيون يتضمن روابط B-O.

4.0pt

Write the balanced chemical equations for the hydrolysis of NaBH_4 and BNH_6 .

8.5

اكتب معادلات كيميائية موزونة لتحلل NaBH_4 و BNH_6 .

One of the simplest stable borates is diboron trioxide (B_2O_3). Higher borates such as $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ having cyclic structures containing B-O-bonds can be formed. Since B_2O_3 is an acidic compound, it is easily reacted with water to produce boric acid (H_3BO_3). On the other hand, the high temperature and high-pressure reaction of B_2O_3 with ammonia yields two-dimensional boron nitride, which consists of planar graphite-like sheets of alternating B and N atoms.

واحد من أبسط borates المستقرة هو diboron trioxide (B_2O_3) ويمكن أن تتكون borates عالية مثل $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ذات التراكيب الحلقية المحتوية على روابط B-O. بما أن B_2O_3 هو مركب حمضي، يتفاعل بسهولة مع الماء لتكوين boric acid (H_3BO_3). على النقيض، تفاعل الحرارة العالية والضغط العالي بين B_2O_3 والأمونيا تنتج nitride boron ثنائية الأبعاد، التي تحتوي على صفائح مستوية شبيهة بال graphite ومكونة من ذرات B و N متبادلة.

4.0pt

Write the balanced chemical equations for the synthesis of boric acid and boron nitride.

8.6

اكتب تفاعلات كيميائية موزونة لتحضير boron nitride و boric acid.



6.0pt

8.7

Draw the molecular structures of the $B_3O_6^{3-}$ ion, boric acid, and a single two-dimensional boron nitride sheet. **Hint:** show at least 10 B atoms in the boron nitride structure.

ارسم التراكيب الجزيئية لأيون $B_3O_6^{3-}$, و boric acid, و صفيحة واحدة من boron nitride ثنائية الأبعاد. **تنويه:** اظهر على الأقل 10 ذرات بورون في تركيب boron nitride.

Furthermore, B-H compounds, called boranes, are an important class of boron compounds. The simplest stable borane is diborane (B_2H_6) and many of the higher boranes can be prepared by the pyrolysis of diborane. Diborane can be synthesized via metathesis of a boron halide and a hydride source.

بالإضافة، تعتبر مركبات B-H، تسمى boranes، فئة مهمة من مركبات البورون. أبسط borane المستقرة هو dibo-rane (B_2H_6)، و تحضر العديد من ال boranes العالية بالتحلل الحراري لـ diborane. يكون تحضير diborane بعملية metathesis بين boron halide و مصدر hydride.

3.0pt

8.8

Write a balanced chemical equation for the synthesis of diborane from the reaction of BF_3 and $LiBH_4$. **Hint:** both products are boron compounds.

اكتب معادلة كيميائية موزونة لتحضير diborane من تفاعل BF_3 مع $LiBH_4$. **إشارة:** الناتجان هما مركبان للبورون.

2.0pt

8.9

Draw the molecular geometry of the diborane molecule. **Hint:** there is no B-B bond in the molecule.

ارسم الشكل الهندسي الجزيئي لجزيء diborane. **تنويه:** لا توجد رابطة B-B في الجزيء.

BH_3 (borane) is an unstable and highly reactive molecule. Therefore, it is not possible to isolate it as BH_3 under ordinary conditions. However, it can be stabilized via its reaction with carbon monoxide to yield borane carbonyl (BH_3CO) compound, which is an adduct of borane. The preparation of BH_3CO plays an important role in exploring the chemistry of boranes as it indicates the likely existence of the borane molecule.

يعتبر BH_3 (borane) جزيء غير مستقر وشديد التفاعل. لهذا السبب، لا يمكن عزله كـ BH_3 في الظروف العادية. لكن يمكن جعله مستقراً بتفاعله مع carbon monoxide لينتج مركب borane carbonyl (BH_3CO)، الذي يعتبر معقد إضافة لـ borane. يلعب تحضير BH_3CO دوراً مهماً في دراسة كيمياء boranes لإشارته بإمكانية تواجد جزيء borane.

3.0pt

8.10

Sketch the Lewis dot structure of BH_3CO molecule by showing the formal charges.

ارسم تركيب لويس النقطي لجزيء BH_3CO مع إظهار الشحنات الشكلية.



2.0pt

Which of the statements given in the answer sheet is observed in the C–O bond of a CO molecule upon the bond formation between BH_3 and CO

Tick the correct box.

أي من العبارات المعطاة في ورقة الإجابة يلاحظ في رابطة C–O لجزيء CO عند تكوين رابطة بين BH_3 و CO
ضع علامة عند المربع الصحيح

8.11

Borazine consists of single and double bonded cyclic B–N units and hydrogen atoms attached to these atoms with the molecular formula $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ and is isostructural to benzene. Borazine can be synthesized by using a two-step procedure including the synthesis of symmetrically trisubstituted chlorine derivatives of borazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) from the reaction of ammonium chloride and boron trichloride, and then reduction of $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ with LiBH_4 in THF.

تتكون borazine من روابط أحادية وثنائية لوحدة B–N حلقية مع ذرات هيدروجين مرتبطة مع هذه الذرات، بصيغة جزيئية $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ وتراكيب متساوية مع benzene. يتم تحضير borazine بطريقة ذات خطوتين تتضمن تحضير sym- (التي هي مشتقة من borazine) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ من تفاعل ammonium chloride مع boron trichloride، ومن ثم اختزال $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ بواسطة LiBH_4 في THF.

4.0pt

Write the balanced chemical equations for the two-step synthesis of borazine starting from ammonium chloride in THF (tetrahydrofuran). **Hint:** THF stabilizes one of the products by forming a Lewis acid-base adduct.

اكتب المعادلات الكيميائية الموزونة لخطوتي تحضير borazine ابتداءً من ammonium chloride في THF (tetrahydrofuran). **إشارة:** يقوم THF باستقرار أحد النواتج بواسطة تكوين معقد إضافة حمض-قاعدة لويس.

8.12

4.0pt

Draw the molecular structures of borazine and its symmetrically trisubstituted chlorine derivative.

ارسم التراكيب الجزيئية لـ borazine و المشتق التماثلي الكلوري المستبدل ثلاثياً منه symmetrically trisubstituted chlorine derivative.

8.13

Catalysts are substances that accelerate the rate of reactions by allowing them to proceed in a lower energy pathway. The catalytic activity of the catalysts is generally determined by the turnover frequency (TOF), which is calculated by dividing the molar amount of the product to the mole of active catalyst and the time ($\text{TOF} = \text{mole product}/(\text{mole catalyst} \times \text{time})$). A typical hydrolysis of BNH_6 was carried out in 10.0 mL of water by using 100.0 mM BNH_6 and 5.0 mg of CuPt/C catalyst (CuPt alloy nanoparticles supported on carbon black containing 8.2 wt% Pt atom). 67.25 mL of hydrogen gas was generated in 5 minutes.

الحفازات هي مواد تسرع من معدل التفاعلات عن طريق إيجاد مسار ذو طاقة أقل. يعبر عن نشاط الحفاز بشكل عام بواسطة turnover frequency (TOF)، الذي يمكن إيجاده عن طريق قسمة كمية مولات الناتج على مولات الحفاز الفعال والزمن ($\text{TOF} = \text{mole product}/(\text{mole catalyst} \times \text{time})$). تم إجراء انحلال نموذجي لـ BNH_6 في 10.0 mL من الماء باستخدام 100.0 mM BNH_6 و 5.0 mg من الحفاز CuPt/C (الجسيمات النانوية من سبيكة CuPt المدعومة على carbon black المحتوية على 8.2 wt% Pt atom). نتج 67.25 mL من غاز الهيدروجين في 5 minutes.



4.0pt

Assuming the catalytic reaction is performed in standard conditions (1 atm and 273.15 K), **calculate** the TOF (min^{-1}) of the CuPt/C catalyst **in terms of only Pt atoms** in the hydrolysis of BNH_6 by considering the volume of the hydrogen gas generated.

على فرض أن التفاعل الحفزي تم في الظروف القياسية (1 atm و 273.15 K)، احسب TOF (بوحدة min^{-1}) للحفاز CuPt/C **باستخدام فقط ذرات Pt** في انحلال BNH_6 من خلال دراسة حجم غاز الهيدروجين الناتج.

8.14

As a result of detailed crystal analysis of a synthesized Cu_xPt_y alloy nanoparticle (the subscripts indicate molar percentages of the atoms in the alloy structure), it was determined that the face centered cubic (fcc) unit cell was formed by Pt atoms and the Pt atoms on the face of the fcc unit cell are supposed to be replaced with Cu atoms to form Cu_xPt_y displacement alloy nanoparticles. According to this information, answer the following questions.

من خلال تحليل بلوري مفصل للجسيمات النانوية لسبيكة Cu_xPt_y المحضرة (حيث x و y تدل على النسب المئوية المولارية للذرات في تركيب السبيكة)، تم استنتاج أن وحدة الخلية fcc نتجت بواسطة ذرات Pt وتم استبدال ذرات Pt في وجوه وحدة خلية fcc بواسطة ذرات Cu لتكوين سبيكة نانوية الجسيمات المستبدلة Cu_xPt_y . بناءً على هذه المعطيات، أجب على الأسئلة التالية.

2.0pt

Determine the composition of the alloy nanoparticles by finding x and y in the Cu_xPt_y alloy composition.

حدد تركيب الجسيمات النانوية للسبيكة عن طريق إيجاد x و y في تركيب سبيكة Cu_xPt_y .

8.15

2.0pt

Sketch the shape of the described crystal unit cell of Cu_xPt_y alloy nanoparticles by showing the placement of atoms on the unit cell.

ارسم شكل وحدة الخلية البلورية الموصوفة للجسيمات النانوية لسبيكة Cu_xPt_y عن طريق تحديد مكان الذرات في وحدة الخلية.

8.16

4.0pt

Another alloy has a Cu_2Pt_1 composition. Assume that this alloy also has an fcc unit cell with an edge length of 380 pm, but the Cu and Pt atoms are randomly distributed in the atomic positions. **Calculate** the density of this alloy in g/cm^3 .

سبيكة أخرى لها التركيب Cu_2Pt_1 . افترض أن لهذه السبيكة وحدة خلية fcc مع طول ضلع 380 pm، لكن ذرات Cu و Pt موزعة بشكل عشوائي في أماكن الذرات. **احسب** كثافة هذه السبيكة بوحدة g/cm^3 .

8.17



A8-1

Arabic (Saudi Arabia)

مركبات البورون وتخزين الهيدروجين

(3.0 pt) **8.1**

(3.0 pt) **8.2**

(4.0 pt) **8.3**

(4.0 pt) **8.4**



(4.0 pt) **8.5**

Blank response area for question 8.5.

(4.0 pt) **8.6**

Blank response area for question 8.6.

(6.0 pt) **8.7**

Boron nitride	Boric acid	$B_3O_6^{3-}$



(3.0 pt) **8.8**

(2.0 pt) **8.9**

(3.0 pt) **8.10**



(2.0 pt) **8.11**

- It gets longer because there will be π -back donation from BH_3 to CO.
- It gets longer because CO donates π -bonding electrons to BH_3
- No or slight change on it because CO donates its mainly non-bonding electrons to BH_3
- It gets shorter because CO donates π^* anti-bonding electrons to BH_3 .

(4.0 pt) **8.12**

(4.0 pt) **8.13**

(4.0 pt) **8.14**



(2.0 pt) **8.15**

(2.0 pt) **8.16**

(4.0 pt) **8.17**





تحديد كمي لأيونات المعادن الثقيلة

For the quantitative analysis of heavy metal ions in a factory' wastewater pool, the following steps have been applied by an analyzer at 298 K:

التحليل الكمي لأيونات المعادن الثقيلة في مياه الصرف الصحي في المصنع. تم تطبيق الخطوات التالية عند 298 كالفن:

Step 1) 10-mL samples of each were obtained from five different regions in a wastewater pool, mixed in a 100-mL beaker, and then stirred for 5 minutes using a magnetic stirrer.

الخطوة 1) تم الحصول على عينات سعة كل منها 10-ميلي ليتر من خمس مناطق مختلفة لتجميع مياه الصرف الصحي، تم خلطها في كأس سعة 100 مل، ثم تم التقليب لمدة 5 دقائق باستخدام خلط مغناطيسي.

Step 2) 10-mL of sample solution was taken from the 100-mL beaker and 142 mg of Na_2SO_4 was added while stirring, followed by transfer to a three-electrode cell as seen in Figure 1a. In this electrochemical cell, Pt wire, Ag/AgCl (3 M KCl), and Pt foil served as the working, reference, and counter electrodes, respectively.

الخطوة 2) تم أخذ 10 مل من محلول العينة الموجود في الكأس سعة 100 مل و أضيف لها 142 مجم من كبريتات الصوديوم أثناء التحريك متبوعاً بنقلها إلى خلية ثلاثية الأقطاب كما هو موضح في الشكل 1a. في هذه الخلية الكهروكيميائية، سلك من البلاتين، Ag/AgCl (3 M KCl) و رقاقة Pt بمثابة كأقطاب عاملة، مرجعية، ومضادة على التوالي.

Step 3) These electrodes were connected to a potentiostat and a constant potential of -0.50 V vs. Ag/AgCl for 14 minutes was applied as seen in Figure 1b (horizontal line). It is assumed that 14 min. is sufficient to complete the expected electrochemical reactions.

الخطوة 3) تم توصيل هذه الأقطاب الكهربية بجهد ثابت وتم تطبيق جهد مقداره -0.50 فولت مقابل Ag/AgCl لمدة 14 دقيقة كما هو موضح في الشكل 1b (الخط الأفقي). من المفترض 14 دقيقة تكفي لإكمال التفاعلات الكهروكيميائية المتوقعة.

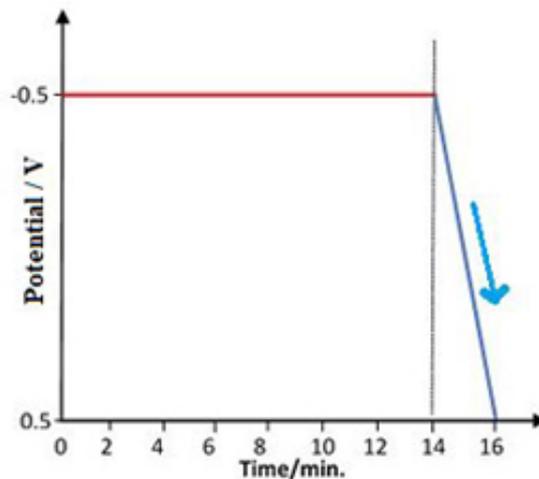
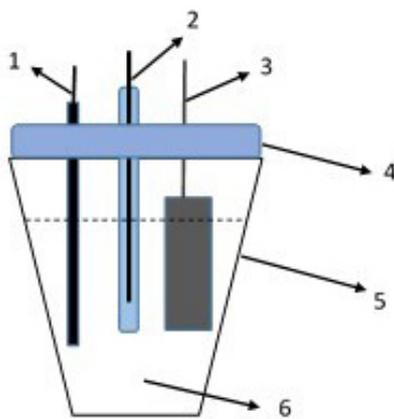


Figure 1. a) Electrochemical cell design; 1) Working electrode (Pt wire), 2) reference electrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) counter electrode (Pt foil), 4) cell tap, 5) electrochemical cell, 6) 10-mL of sample solution.



b) Potential change of working electrode as a function of time. y-axis: potential/V vs Ag/AgCl, x-axis: time/min.

الشكل 1. **a**: تصميم الخلية الكهروكيميائية، (1) قطب عامل (Pt wire)، (2) قطب مرجعي (Ag/AgCl, 3M KCl)، (3) قطب كهربائي مضاد (Pt foil)، (4) صنوبر الخلية، (5) خلية كهروكيميائية، (6) 10 مل من عينة المحلول. **b**: التغيير المحتمل للقطب العامل كدالة للزمن. المحور Y الصادي للجهد V/ والمحور X السيني للزمن / min

Step 4) The electrodes were rinsed with distilled water, placed into another electrochemical cell including 10-mL of 0.1 M H_2SO_4 solution, and potential was scanned between -0.50 and $+0.50$ V as seen in Figure 1b (downward sloping line in 2 min). Current vs. potential data for this step are presented in Figure 2a, which is like an excellent view of *Mount Ararat (Ağrı Dağı)*, the highest mountain in Turkey (Figure 2b).

الخطوة 4) تم غسل الأقطاب الكهربائية بالماء المقطر، ووضعها في خلية كهروكيميائية أخرى تحتوي 10 مل من محلول حمض الكبريتيك 0.1 M، وتم مسح الجهد بين -0.50 و $+0.50$ فولت كما هو موضح في الشكل 1b (الخط المنحدر للأسفل خلال 2 min). يتم عرض البيانات الحالية مقابل البيانات المحتملة لهذه الخطوة في الشكل 2a، والذي يمثل منظرًا ممتازًا لجبل أرارات، أعلى جبل في تركيا (الشكل 2b).

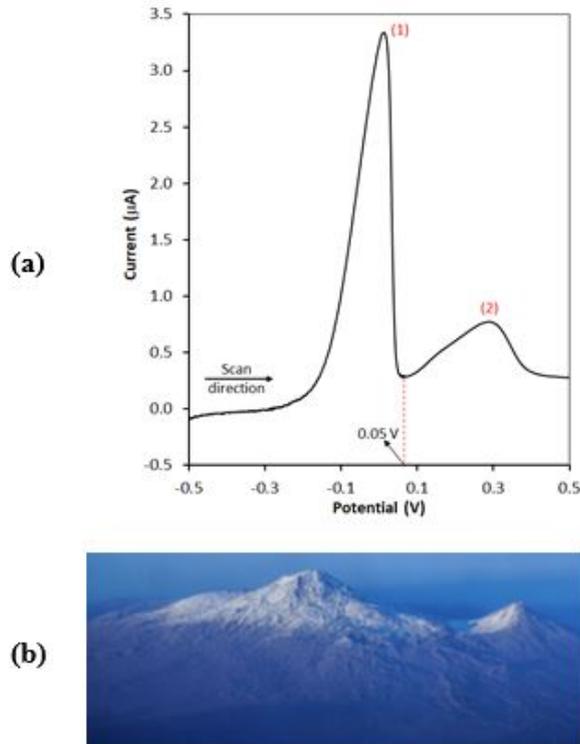


Figure 2. a) Potential scan of the working electrode as a function of current in 0.1 M H_2SO_4 solution after keeping it constant at a potential of -0.50 V in 10-mL of wastewater sample as seen in Figure 1b (horizontal line). y-axis: current/ μA , x-axis: potential/V vs Ag/AgCl, b) A view of Great and Little Ararat peaks.

الشكل 2 . a: مسح محتمل للقطب العامل كدالة للتيار في محلول 0.1 M H_2SO_4 بعد إبقائها ثابتة عند جهد -0.50 V في 10 مل من عينة مياه الصرف الصحي كما هو موضح في الشكل 1b (الخط الأفقي). المحور الصادي للتيار والمحور السيني: الجهد مقابل Ag/AgCl



Step 5) Another 10-mL of the sample solution prepared in *step 1* was taken and the processes explained in *steps 2 and 3* were applied in that order. The electrodes were rinsed with distilled water and placed into 10-mL of 0.1 M H_2SO_4 solution. Then the potential of the working electrode was kept constant at +0.05 V for 14 min. It is assumed that 14 minutes is sufficient to complete the expected electrochemical reactions.

الخطوة 5) تم أخذ 10 مل أخرى من محلول العينة الذي تم تحضيره في الخطوة 1 وتم تطبيق العمليات الموضحة في الخطوات 2 و 3 بهذا الترتيب . تم شطف الأقطاب الكهربائية بالماء المقطر ووضعها في 10 مل من محلول تركيزه 0.1 M من حمض الكبريتيك. بعد ذلك تم الحفاظ على جهد القطب العامل عند + 0.05 V لمدة 14 دقيقة . من المفترض أن 14 دقيقة كافية لإكمال التفاعلات الكهروكيميائية المتوقعة .

Step 6) After *step 5* was performed, the solution in the electrochemical cell was placed in a suitable oven to evaporate at 150 °C until dry solid was obtained.

الخطوة 6) بعد تنفيذ الخطوة 5 . المحلول في الخلية الكهروكيميائية تم وضعه في فرن مناسب لكي يتبخر عند 150 درجة مئوية حتى يتم الحصول على مادة صلبة جافة

Step 7) 5-mL of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, H_4Y) (Figure 3) solution was added to the solid obtained in *step 6* and it was shaken to dissolve. It is known that 1-mL of EDTA solution is equivalent to 3.85 mg/mL $BaCO_3$. Then, pH of the solution was adjusted to 10.0. Excess EDTA was titrated with standard 0.0010 M $Ni(NO_3)_2$ solution and it was observed that 95.60 mL of $Ni(NO_3)_2$ solution was consumed up to the endpoint.

الخطوة 7) تمت إضافة 5 مل من محلول حمض ايثيلين داى أمين تتراسيتيك (H_4Y , EDTA) (الشكل 3) إلى المادة الصلبة التي تم الحصول عليها في الخطوة 6 وتم رجها حتى تذوب . من المعروف أن 1 مل من محلول EDTA يعادل 3.85 mg/mL من $BaCO_3$ بعد ذلك، pH للمحلول تم تعديله إلى 10.0 . تمت معايرة الفائض من EDTA مع محلول قياسي من $Ni(NO_3)_2$ تركيزه 0.0010 M ولوحظ أن 95.60 ميلي من المحلول $Ni(NO_3)_2$ استهلك حتى نقطة النهاية

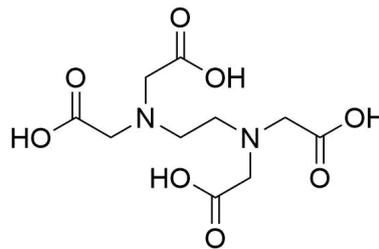


Figure 3. Chemical structure of EDTA (H_4Y).

In water saturated with H_2S , equilibrium concentration of $[H_2S]$ is 0.1 M.

• في الماء المشبع ب H_2S , تركيز التوازن ل $[H_2S]$ هو 0.1 M

$$K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}; K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$$

$$K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}; K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$$



E° /V (at 298 K)	Reaction
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(l)+2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)+2\text{OH}^-(aq)$
-0.24	$\text{Ni}^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$
0.00	$2\text{H}^+(aq)+2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$
+0.80	$\text{Ag}^+(aq)+e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$
+1.23	$\text{O}_2(g)+4\text{H}^+(aq)+4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$

5.0pt

Which of the following can be considered for peak 1 and peak 2 in Figure 2a, respectively? **Tick** the correct box on the answer sheet.

أي مما يلي يمكن إعتبره للقمّة 1 و للقمّة 2 في الشكل 2a ، على التوالي ؟ **ضع** علامة على المربع الصحيح في ورقة الإجابة

9.1

5.0pt

Which of the statement is expected, if the potential is applied as -1.2V instead of -0.5V at the first step (horizontal line) in Figure 1b? **Tick** the correct box on the answer sheet.

أي العبارات متوقعة، إذا تم تطبيق الجهد على أنه -1.2V بدلاً من -0.5V في الخطوة الأولى (الخط الأفقي) في الشكل 1b ؟ **ضع** علامة على المربع الصحيح في ورقة الإجابة

9.2

8.0pt

Calculate the scan rate of data presented in Figure 2a as mV/s at 298 K

احسب معدل مسح البيانات الموضحة في الشكل 2a على بوحدة mV/s عند 298 كالفن

9.3

The potential of the following cell is measured as 0.437V

تم قياس جهد الخلية واعطى قيمة 0.437V

$\text{Pt}, \text{H}_2 (0.92 \text{ bar}) | \text{HCl} (1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl}(\text{sat}) | \text{Ag}$

16.0pt

Calculate the standard electrode potential value(V) of half-cell of

احسب قيمة الجهد القياسي V لقطب نصف الخلية عند 298 كالفن

$\text{AgCl}(s)+e^- \rightarrow \text{Ag}(s)+\text{Cl}^-(aq)$ at 298 K

Note: You must show all works

ملاحظة : يجب كتابة جميع الحسابات

9.4

5.0pt

Which of the statements is the main purpose of step 5 in this analysis? **Tick** the correct box on the answer sheet.

أي من العبارات هي الغرض الرئيسي من الخطوة 5 في هذا التحليل ؟ **ضع** علامة في المربع الصحيح في ورقة الإجابة

9.5



Q9-5

Arabic (Saudi Arabia)

6.0pt

Write net ionic equations for the complexation and the back titration reaction of *step 7* on the answer sheet.

9.6

أكتب معادلات أيونية صافية للتعقيد و تفاعل المعايرة الخلفية في الخطوة 7 في ورقة الإجابة

25.0pt

Calculate Ni^{2+} concentration as *mg/L* in the wastewater of the factory. *Note:* You must show all works.

9.7

احسب تركيز Ni^{2+} mg/l في مياه الصرف الصحي بالمصنع
ملاحظة : يجب كتابة جميع الحسابات

30.0pt

Calculate the minimum pH value for starting the precipitation of Ni^{2+} ions in the solution obtained in *step 5* by passing saturated H_2S gas into the solution until saturation. If you cannot solve question **9.7**, use *20 mg/L Ni^{2+} sample* for this question. *Note:* You must show all works.

9.8

احسب أقل قيمة pH لبدء ترسيب أيونات Ni^{2+} في المحلول الذي تم الحصول عليه في الخطوة 5 بتمرير غاز H_2S المشبع في المحلول حتى التشبع . إذا لم تتمكن من حل السؤال 9.7 , فاستخدم 20 mg/L لمحلول من عينة Ni^{2+} لهذا السؤال
ملاحظة يجب كتابة جميع الحسابات



تحديد الكميات لأيونات المعادن الثقيلة

(5.0 pt) **9.1**

- Peak 1: electrochemical reduction of Ni / Peak 2: electrochemical reduction of Cu
- Peak 1: electrochemical reduction of Cu / Peak 2: electrochemical reduction of Ni
- Peak 1: electrochemical reduction of Ni / Peak 2: electrochemical oxidation of Cu
- Peak 1: electrochemical oxidation of Ni / Peak 2: electrochemical oxidation of Cu
- Peak 1: electrochemical oxidation of Cu / Peak 2: electrochemical oxidation of Ni

(5.0 pt) **9.2**

- NO evolution
- NO₂ evolution
- Nitrogen evolution
- Oxygen evolution
- Hydrogen evolution

(8.0 pt) **9.3**



Show your calculation:

Scan rate = mV/s



(16.0 pt) **9.4**

Show your calculation:

Standard electrode potential = V

(5.0 pt) **9.5**

- Modification of Pt wire with Ni-Cu alloy film
- Modification of Pt wire with Ni film
- Electrochemical stripping of both Cu and Ni from Cu-Ni-modified Pt wire to the solution
- Electrochemical stripping of Cu from Cu-Ni-modified Pt wire to the solution
- Electrochemical stripping of Ni from Cu-Ni-modified Pt wire to the solution



(6.0 pt) **9.6**

Complexation:

Back titration:



(25.0 pt) **9.7**

Show your calculation:

Ni²⁺ concentration: mg/L:





Show your calculation:

Minimum pH value: