

IN THE NAME OF GOD

Dore 22

WWW.OLAMPIADIHA.BLOG.IR

By Morteza Khelina & Shayan Moradi

تذکرات آزمون: ضمن آرزوی موفقیت برای شما داوطلب گرامی، خواهشمند است قبل از آزمون به موارد زیر توجه کنید:

- تعداد سؤالات این آزمون، ۶ پرسش تشریحی و زمان آن ۹۰ دقیقه است.
- پاسخ هر بخش از سؤال را باید فقط در مستطیل مشخص شده بنویسید.
- نمره‌ی هر بخش در انتهای آن بخش مشخص شده است.
- استفاده از ماشین حساب در این آزمون مجاز است.
- همراه داشتن تلفن همراه در این آزمون مجاز نیست. حتی اگر از آن استفاده نکنید، متخلف محسوب می‌شوید.

تکثیر این آزمون و پاسخ‌های ارایه شده فقط به صورت رایگان آزاد است.

سؤال اول:

الف) جدول زیر، انرژی شبکه‌ی تعدادی جامد یونی را بر حسب کیلوژول بر مول نشان می‌دهد. اعداد ۷۰۴، ۷۸۷، ۲۱۷۶، ۲۵۲۴، ۲۹۲۵، ۳۵۰۵ را در جاهای خالی جدول در محل مناسب قرار دهید. (۳ نمره)

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
Li^+	۱۰۳۶	۸۵۳	۸۰۷	۷۵۷	
Na^+	۹۲۳		۷۴۷		۲۶۹۵
K^+	۸۲۱	۷۱۵	۶۸۲	۶۴۹	۲۳۶۰
Be^{2+}		۳۰۲۰	۲۹۱۴	۲۸۰۰	۴۴۴۳
Mg^{2+}	۲۹۵۷		۲۴۴۰	۲۳۲۷	۳۷۹۱
Ca^{2+}	۲۶۳۰	۲۲۵۸		۲۰۷۴	۳۴۰۱

ب) زاویه‌ی پیوند سه مولکول CH_4 ، P_4 و XeF_4 را با هم مقایسه کنید. (از علامت‌های $>$ ، $<$ استفاده کنید) (۱/۵ نمره)

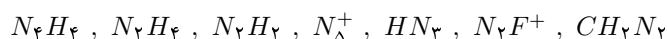
پ) اگر طول پیوند گوگرد-اکسیژن در SO_2 ، SO_3 و SO_3^{2-} را به ترتیب با a ، b و c نشان دهیم، با استفاده از علامت‌های $>$ ، $<$ ، $=$ آن‌ها را با هم مقایسه کنید. (۱/۵ نمره)

ت) با توجه به اینکه هیدروژن دارای سه ایزوتوپ 1H ، 2D ، 3T و اکسیژن دارای سه ایزوتوپ ^{16}O ، ^{17}O ، ^{18}O است، امکان تشکیل چند نوع مولکول آب وجود دارد؟ (۱ نمره)

ث) XCl_2^+ و YCl_2^+ هر دو ساختار خمیده دارند و در آرایش الکترون-نقطه‌ای آن‌ها، الکترون جفت نشده‌ای وجود ندارد. اگر X و Y هر دو در یک دوره از جدول تناوبی قرار داشته باشند، فرمول ترکیب هیدروژن‌دار هر یک را بنویسید. (۱ نمره)

ج) از بین گونه‌های $S_2O_3^{2-}$ ، C_2H_8 ، H_2O_2 ، N_2O ، گونه یا گونه‌هایی را که در آن‌ها (ها) همه‌ی اتم‌های یکسان عدد اکسایش مشابه ندارند، مشخص کنید. (نوشتن گونه‌ی اضافی نمره‌ی منفی دارد). (۱/۵ نمره)

در گونه‌های نیتروژن‌دار غیر حلقوی زیر، با رعایت قاعده‌ی اکتت، به سؤالات (چ)، (ح)، (خ) و (د) پاسخ دهید.



چ) ساختار لوویس گونه یا گونه‌هایی را که شکل خطی دارند رسم کنید. (نوشتن گونه‌ی اضافی نمره‌ی منفی دارد). (۱ نمره)

ح) در کدام گونه (ها) عدد اکسایش همه‌ی نیتروژن‌ها منفی است؟ (نوشتن گونه‌ی اضافی نمره‌ی منفی دارد). (۱/۵ نمره)

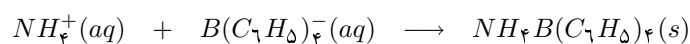
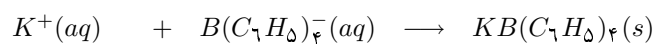
خ) برای N_4H_4 ساختار لوویسی رسم کنید که تنها یک نوع زاویه‌ی پیوند NNN داشته باشد. (۱/۵ نمره)

د) یک ساختار لوویس برای N_3^+ رسم کنید که در آن تنها دو نوع پیوند نیتروژن-نیتروژن (از نظر طول پیوند) وجود داشته باشد.

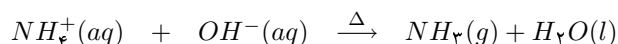
(۱/۵ نمره)

سؤال دوم:

۱/۴۷۵ گرم نمونه‌ای حاوی NH_4Cl ، K_2CO_3 و مواد بی‌اثر دیگر در آب حل شده و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود. ۲۵ میلی‌لیتر از محلول فوق، اسیدی شده و با مقدار اضافی از سدیم تترافنیل بورات $Na^+B(C_6H_5)_4^-$ واکنش می‌دهد به طوری که تمامی یون‌های K^+ و NH_4^+ رسوب کنند. وزن رسوب حاصل ۰/۶۱۷ گرم می‌باشد.

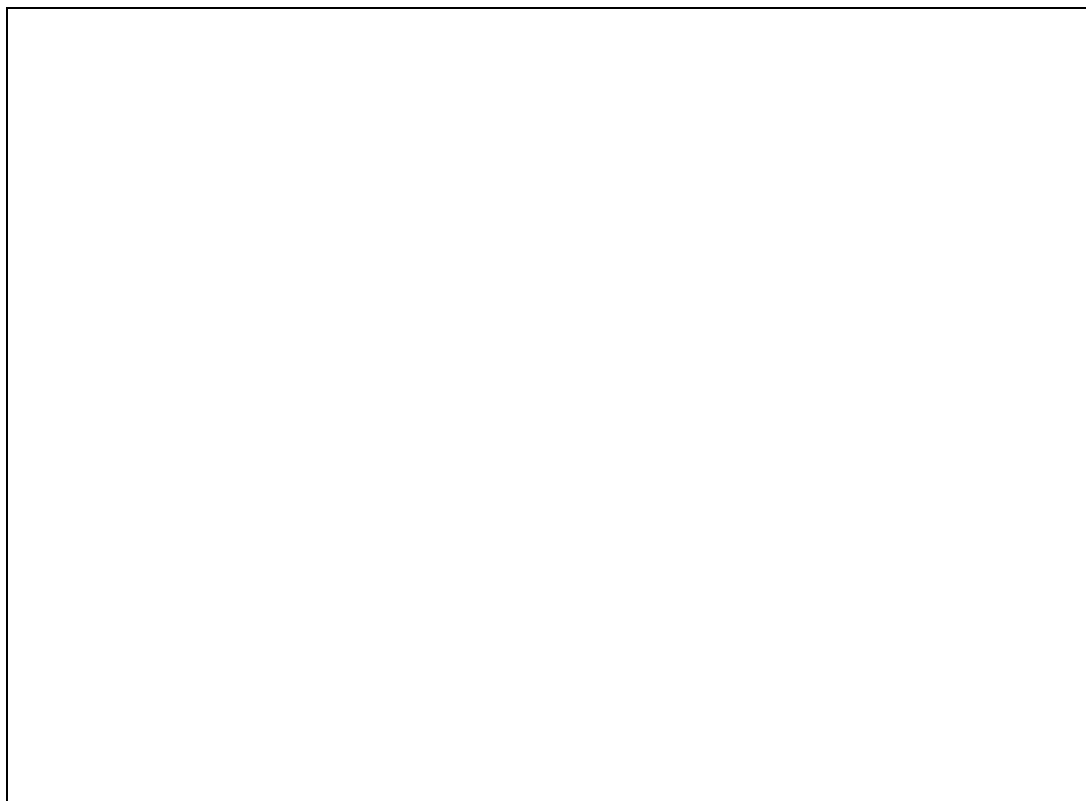


۵۰ میلی‌لیتر دیگر از محلول اولیه قلیایی شده و سپس حرارت داده می‌شود تا همه‌ی یون‌های NH_4^+ به صورت NH_3 گازی خارج شود:



سپس محلول حاصل اسیدی شده و در نتیجه‌ی واکنش با مقدار اضافی از سدیم تترافنیل بورات، ۰/۵۵۲ گرم رسوب تولید می‌کند. درصد وزنی NH_4Cl و K_2CO_3 را در نمونه‌ی جامد اولیه محاسبه کنید. (۱۵ نمره)

$$KB(C_6H_5)_4 = 358/33, NH_4B(C_6H_5)_4 = 337/27, K_2CO_3 = 138/21, NH_4Cl = 53/49 \text{ g/mol}$$



سؤال سوم:

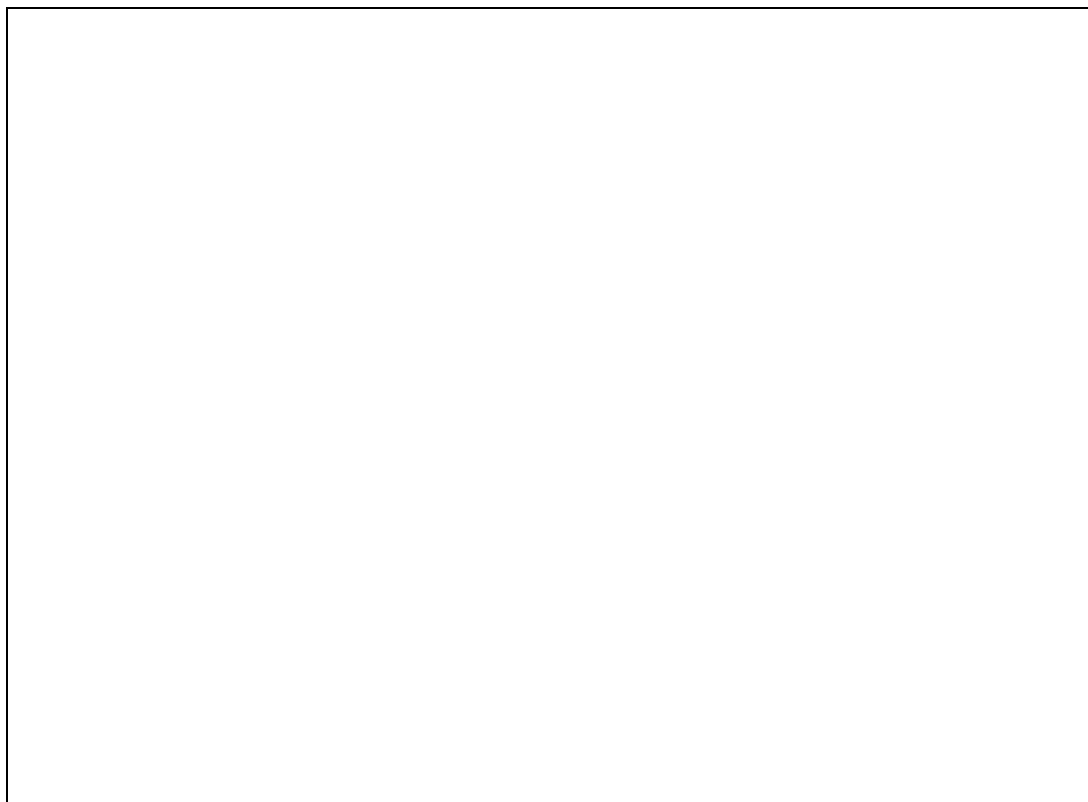
محلول سدیم هیدروکسید را می توان از واکنش سدیم کربنات با آهک هیدراته، $Ca(OH)_2$ ، تهیه کرد. به این منظور معمولاً آهک را به صورت اضافی استفاده می کنند و پس از تکمیل واکنش، آهک واکنش نداده که نامحلول می باشد همراه با رسوب حاصل از واکنش صاف شده و جدا می گردد.

الف) معادله ی واکنش را نوشته و موازنه کنید. (۳ نمره)

ب) در یک آزمایش $3/959$ گرم سدیم کربنات متبلور، $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$ ، در مقداری آب حل شده و پس از واکنش با مقدار اضافی آهک هیدراته، $Ca(OH)_2$ ، رسوبات حاصل صاف می شود. محلول زیر صافی به حجم 50 میلی لیتر رسانده شده و با 1 میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ با درصد وزنی 98% و چگالی $1/85 \text{ g/cm}^3$ خنثی می شود. مقدار x را در نمونه ی سدیم کربنات متبلور محاسبه کنید. (۸ نمره)

پ) اگر وزن رسوب باقی مانده پس از صاف کردن، $3/219$ گرم باشد، مقدار آهک هیدراته ی اولیه چند برابر مقدار مورد نیاز به کار رفته است؟ (۴ نمره)

$$Ca = 40, C = 12, O = 16, S = 32, Na = 23, H = 1 \text{ g/mol}$$



سؤال چهارم:

براساس مدل اتمی بوهر، هنگامی که الکترون در اتم هیدروژن از یک تراز انرژی با n بالاتر به تراز n پایین تر انتقال می یابد، نوری متناسب با اختلاف انرژی دو تراز نشر می کند. اگر طیف نشری اتم هیدروژن را براساس مدل کوانتومی اتم بررسی کنیم، باید علاوه بر عدد کوانتومی اصلی (n)، عدد کوانتومی اوربیتالی (l) را نیز در نظر بگیریم و انتقال الکترون را بین دو اوربیتال اتمی به صورت:

$$n_2, l_2 \rightarrow n_1, l_1$$

نشان دهیم که در آن n_2 و n_1 به ترتیب اعداد کوانتومی تراز پایینی و تراز بالایی و l_2 و l_1 به ترتیب اعداد کوانتومی مربوط به آنها هستند. براساس این مدل، علاوه بر شرط $n_2 > n_1$ باید شرط زیر برقرار باشد تا انتقال مربوطه مجاز (امکان پذیر) بوده و در طیف نشری قابل مشاهده باشد:

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1$$

بنابراین به عنوان مثال اگر الکترون اتم هیدروژن برانگیخته شده و به اوربیتال $4s$ ($l = 0, n = 4$) منتقل شده باشد، تنها دو مسیر مجاز برای بازگشت آن به اوربیتال $1s$ (حالت پایه) وجود خواهد داشت:

$$\begin{array}{l} 4s \rightarrow 3p \rightarrow 1s \text{ مسیر ۱} \\ 4s \rightarrow 2p \rightarrow 1s \text{ مسیر ۲} \end{array}$$

با توجه به شرایط ذکر شده در بالا، همه ی مسیرهای مجاز برای بازگشت الکترون اتم هیدروژن از اوربیتال $5d$ به اوربیتال $1s$ از طریق نشر نور را مانند مثال فوق بنویسید. **توجه:** از نوشتن مسیرهایی که طبق شرایط بالا مجاز نیستند خودداری کنید. به ازای هر مسیر نادرست نمره ی یکی از مسیرهای درست کم می شود. (۹ نمره)

ادامه‌ی سؤال چهارم:

ب) برای اتم هیدروژن و یون‌های تک‌الکترونی مانند He^+ ، انرژی الکترون در اوربیتال‌ها از معادله‌ی زیر به دست می‌آید که در آن n عدد کوانتومی اصلی، Z عدد اتمی و E_n انرژی برحسب ژول است که به l بستگی ندارد:

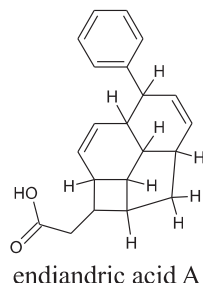
$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2}$$

انرژی فوتون منتشر شده در اثر انتقال الکترونی $4s \rightarrow 5p$ در یون He^+ را محاسبه کنید. (۳ نمره)

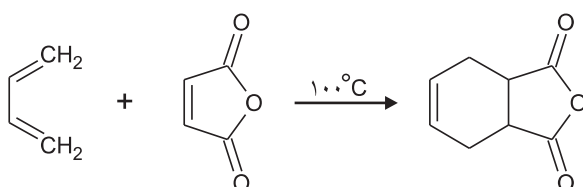
پ) انرژی سومین یونش اتم Li را برحسب kJ/mol به دست آورید. (۳ نمره)

سؤال ششم:

در سال ۱۹۲۸ دو شیمییدان معروف به نام‌های دیلز (Otto Diels) و آلدِر (Kurt Alder) واکنشی را کشف کردند که بعدها به نام واکنش دیلز-آلدِر معروف شد. به خاطر اهمیت این واکنش و کاربردهای فراوان آن در شیمی آلی جایزه نوبل سال ۱۹۵۰ به این دو نفر تعلق گرفت. A اندیاندریک اسید از جمله ترکیباتی است که برای سنتز (تهیه‌ی) آن از واکنش دیلز-آلدِر کمک گرفته شده است:

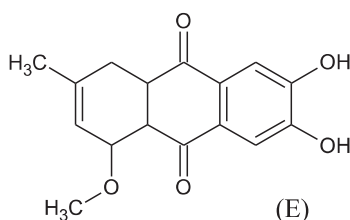


مثالی از واکنش دیلز-آلدِر در زیر دیده می‌شود:



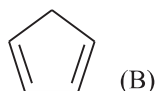
الف) انجام واکنش فوق با تشکیل تعداد پیوند و شکسته شدن تعداد پیوند همراه است. (۲ نمره)

ترکیب E به کمک واکنش دیلز-آلدِر و طی یک مرحله از دو ماده‌ی اولیه‌ی مناسب S1 و S2 تهیه می‌شود.

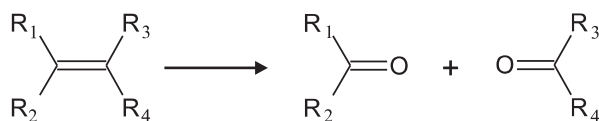


ب) ساختارهای S1 و S2 را رسم کنید. (۳ نمره)

سیکلو پنتادیان (B) در دمای محیط فعالیت بالایی دارد و به آهستگی از طریق واکنش دیلز-آلدِر به دی‌سیکلو پنتادیان (C) با فرمول مولکولی $C_{10}H_{12}$ تبدیل می‌شود. دی‌سیکلو پنتادیان (C) با مصرف دو مول گاز هیدروژن به طور کامل اشباع شده و به ترکیب D تبدیل می‌شود. ساختارهای C و D را رسم کنید. (۴ نمره)

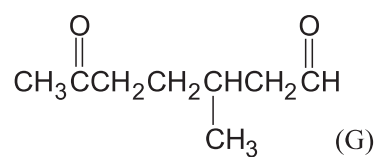


پیوندهای دوگانه‌ی کربن-کربن در مجاورت گاز اوزون، در واکنشی موسوم به اوزونولیز شکسته شده و به آلدهیدها و کتون‌ها تبدیل می‌شوند:



ادامه‌ی سؤال ششم:

پ) ترکیب M با فرمول مولکولی C_8H_{14} به کمک واکنش دیالز - آلدلر از مواد اولیه‌ی S3 و S4 تحت شرایط مناسب تهیه می‌شود. از اوزونولیز M، ترکیب G به دست می‌آید.



در واکنش تهیه‌ی M از مواد اولیه‌ی S3 و S4 در شرایط فوق، تشکیل محصول دیگری (N) نیز انتظار می‌رود که ایزومر ساختاری ترکیب M محسوب می‌شود. ساختارهای N، M، S3 و S4 را رسم کنید. (۴ نمره)

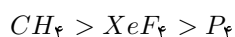
S1	S2	C	D
S3	S4	M	N

«پاسخنامه‌ی سؤالات»

پاسخ بخش «الف»: فقط اعداد مربوط به خانه‌های خالی نمایش داده شده است: IRYSC.COM (۱)

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
Li^+					۲۹۲۵
Na^+		۷۸۷		۷۰۴	
K^+					
Be^{2+}	۳۵۰۵				
Mg^{2+}		۲۵۲۴			
Ca^{2+}			۲۱۷۶		

پاسخ بخش «ب»:



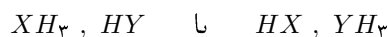
پاسخ بخش «پ»:



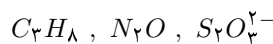
پاسخ بخش «ت»:

۱۸

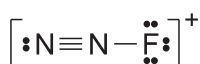
پاسخ بخش «ث»: صورت این بخش از سؤال اشکال دارد زیرا برای یک ترکیب دوتایی نمی‌توان زاویه‌ی پیوند در نظر گرفت. حدس «آیریسک» آن است که منظور طراح سؤال، ترکیبات XCl_4^+ و YCl_4^+ بوده است که به اشتباه حروفچینی شده است. پاسخ پیشنهادی برای سؤال اصلاح شده به صورت زیر است. توجه کنید که نمره‌ی این بخش از پرسش حذف خواهد شد!



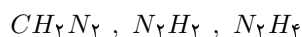
پاسخ بخش «ج»:



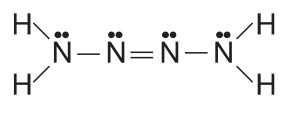
پاسخ بخش «چ»: در این بخش برای گونه‌های HN_3 و N_5^+ نیز می‌توان یک فرم رزونانسی خطی در نظر گرفت، اما براینند فرم‌های رزونانسی (هیبرید رزونانس) فقط در N_2F^+ خطی خواهد بود:



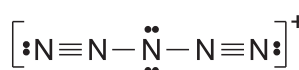
پاسخ بخش «ح»:



پاسخ بخش «خ»:



پاسخ بخش «د»:



(۲) IRYSC.COM با فرض x گرم NH_4Cl و y گرم K_2CO_3 در $۱/۴۷۵$ گرم نمونه خواهیم داشت:

جرم $KB(C_7H_5)_4$:

$$25 \text{ mL} \times \left(\frac{y \text{ g } K_2CO_3}{100 \text{ mL}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } K_2CO_3}{138.21 \text{ g } K_2CO_3} \right) \times \left(\frac{2 \text{ mol } K^+}{1 \text{ mol } K_2CO_3} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } KB(C_7H_5)_4}{1 \text{ mol } K^+} \right) \times \left(\frac{358.33 \text{ g } KB(C_7H_5)_4}{1 \text{ mol } KB(C_7H_5)_4} \right)$$

$$= 1.29632y \text{ g } KB(C_7H_5)_4$$

جرم $NH_4B(C_7H_5)_4$:

$$25 \text{ mL} \times \left(\frac{x \text{ g } NH_4Cl}{100 \text{ mL}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } NH_4Cl}{53.49 \text{ g } NH_4Cl} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } NH_4^+}{1 \text{ mol } NH_4Cl} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } NH_4B(C_7H_5)_4}{1 \text{ mol } NH_4^+} \right) \times \left(\frac{337.27 \text{ g } NH_4B(C_7H_5)_4}{1 \text{ mol } NH_4B(C_7H_5)_4} \right)$$

$$= 1.57632x \text{ g } NH_4B(C_7H_5)_4$$

$$\text{معادله (۱)} : 1.29632y + 1.57632x = 0.617 \text{ g} = \text{جرم کل رسوب}$$

در ۵۰ میلی لیتر دوم به دلیل حرارت دادن محلول اولیه ی قلیایی شده، تنها $KB(C_7H_5)_4$ رسوب می کند:

جرم $KB(C_7H_5)_4$:

$$50 \text{ mL} \times \left(\frac{y \text{ g } K_2CO_3}{100 \text{ mL}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } K_2CO_3}{138.21 \text{ g } K_2CO_3} \right) \times \left(\frac{2 \text{ mol } K^+}{1 \text{ mol } K_2CO_3} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } KB(C_7H_5)_4}{1 \text{ mol } K^+} \right) \times \left(\frac{358.33 \text{ g } KB(C_7H_5)_4}{1 \text{ mol } KB(C_7H_5)_4} \right)$$

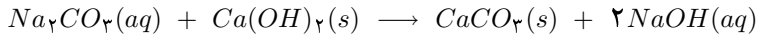
$$= 2.59265y \text{ g } KB(C_7H_5)_4$$

یا می توان نوشت:

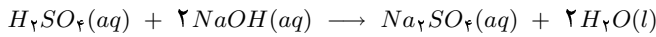
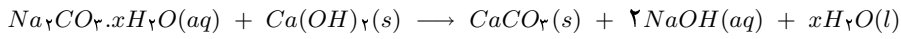
$$50 \text{ mL} \times \left(\frac{1.29632y \text{ g } KB(C_7H_5)_4}{25 \text{ mL}} \right) = 2.59265y \text{ g } KB(C_7H_5)_4$$

$$\Rightarrow 2.59265y = 0.554 \Rightarrow y = 0.21368 \text{ g } K_2CO_3 \Rightarrow \text{از معادله (۱)} : x = 0.21569 \text{ g } NH_4Cl$$

$$\% NH_4Cl = \frac{0.21569}{1.475} \times 100 = \% 14.62 \quad , \quad \% K_2CO_3 = \frac{0.21368}{1.475} \times 100 = \% 14.49$$



پاسخ بخش «ب»:



تعداد مول‌های $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$:

$$1 \text{ mL } H_2SO_4 \times \left(\frac{1.185 \text{ g } H_2SO_4(aq)}{1 \text{ mol } H_2SO_4(aq)} \right) \times \left(\frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} \right) \times \left(\frac{2 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot xH_2O}{2 \text{ mol } NaOH} \right)$$

$$= 0.1185 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot xH_2O$$

جرم مولی $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$:

$$1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot xH_2O \times \left(\frac{279.59 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot xH_2O}{0.1185 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot xH_2O} \right) = 214 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow 2(23) + 12 + 3(16) + 18x = 214 \Rightarrow x = 6$$

پاسخ بخش «پ»:

مقدار $Ca(OH)_2$ مصرف شده:

$$279.59 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O \times \left(\frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O}{214 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O} \right) \times \left(\frac{74 \text{ g } Ca(OH)_2}{1 \text{ mol } Ca(OH)_2} \right) \times 2 = 1736.9 \text{ g } Ca(OH)_2$$

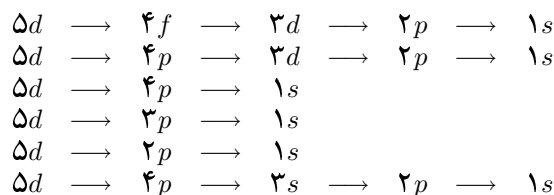
جرم $CaCO_3$:

$$279.59 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O \times \left(\frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O}{214 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 6H_2O} \right) \times \left(\frac{100 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3} \right) \times 1 = 118.5 \text{ g } CaCO_3$$

$$\text{مقدار } Ca(OH)_2 \text{ اضافی} = 1736.9 - 118.5 = 1618.4 \text{ g } Ca(OH)_2 \Rightarrow \text{کل } Ca(OH)_2 = 2 \times 1618.4 = 3236.8 \text{ g } Ca(OH)_2$$

مشاهده می‌شود که مقدار آهک هیدراته دو برابر مقدار مصرف شده است.

پاسخ بخش «الف»: IRYSC.COM (۴)



پاسخ بخش «ب»:

$$\Delta E = E_7 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \times 2^2 \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{25} \right) = 1.962 \times 10^{-19} \text{ J}$$

پاسخ بخش «پ»:

$$\Delta E = E_7 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \times 3^2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 1.962 \times 10^{-17} \text{ J/atom}$$

$$1.962 \times 10^{-17} \text{ J/atom} \times \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ atom}}{1 \text{ mol}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = 11815.64 \text{ kJ/mol}$$

پاسخ بخش «الف»: IRYSC.COM (۵)

$$\Delta E^\circ = \boxed{-225} \text{ kJ}$$

پاسخ بخش «ب»:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(SF_6(s)) &= \Delta H_{\text{واکنش}} + \Delta H_f UO_2(s) + 4\Delta H_f HF(g) - 2\Delta H_f H_2O(g) \\ &= \boxed{-1915} \text{ kJ} \end{aligned}$$

پاسخ بخش «پ»:

$$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(UF_6(s)) = \boxed{-2198} \text{ kJ}$$

پاسخ بخش «ت»:

$$q_P = \boxed{+250} \text{ kJ}$$

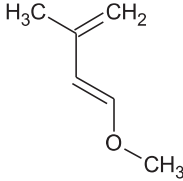
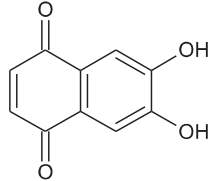
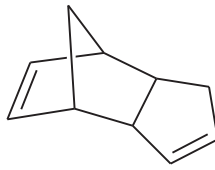
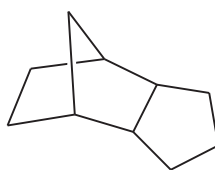
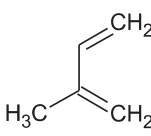
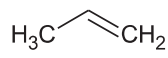
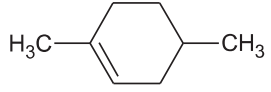
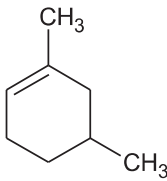
پاسخ بخش «ث»:

$$\Delta H^\circ = \boxed{+283} \text{ kJ}, \quad \Delta S^\circ = \boxed{+127} \text{ J/K}, \quad \Delta G^\circ = \boxed{+244900} \text{ J}$$

پاسخ بخش «ج»: علامت ΔG مثبت است، پس واکنش غیر خودبه خودی خواهد بود.

6) IRYSC.COM پاسخ بخش «الف»: انجام واکنش با تشکیل تعداد ۳ پیوند و شکسته شدن تعداد ۳ پیوند همراه است.

رسم ساختارهای خواسته شده:

 <p>S1</p>	 <p>S2</p>	 <p>C</p>	 <p>D</p>
 <p>S3</p>	 <p>S4</p>	 <p>M</p>	 <p>N</p>