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 P_4 ، CH_4 و XeF_4 را با هم مقایسه کنید. (از علامت‌های $= > <$ استفاده کنید) (۱/۵ نمره)

پ) اگر طول پیوند گوگرد ـ اکسیژن در SO_2 ، SO_3 و SO_3^{2-} ره 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 ـ 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_3H_8 ، H_2O_2 ، N_2O ، گونه یا گونه‌هایی را که در آن(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.

$$N_4H_4 \ , \ N_2H_4 \ , \ N_2H_2 \ , \ N_5^+ \ , \ HN_3 \ , \ N_2F^+ \ , \ CH_2N_2$$

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_5^+ رسم کنید که در آن تنها دو نوع پیوند نیتروژن ـ 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.

$$K^+(aq) \quad + \quad B(C_6H_5)_4^-(aq) \quad \longrightarrow \quad KB(C_6H_5)_4(s)$$

$$NH_4^+(aq) \quad + \quad B(C_6H_5)_4^-(aq) \quad \longrightarrow \quad NH_4B(C_6H_5)_4(s)$$

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:

$$NH_4^+(aq) \quad + \quad OH^-(aq) \quad \xrightarrow{\Delta} \quad NH_3(g) + H_2O(l)$$

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

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

باشگاه طلایی‌ها

سؤال سوم:

محلول سدیم‌هیدروکسید را می‌توان از واکنش سدیم‌کربنات با آهک هیدراته، $Ca(OH)_2$ ، تهیه کرد. به این منظور معمولاً آهک را به صورت اضافی استفاده می‌کنند و پس از تکمیل واکنش، آهک واکنش نداده که نامحلول می‌باشد همراه با رسوب حاصل از واکنش صاف شده و جدا می‌گردد.

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

ب) در یک آزمایش ۳٫۹۵۹ گرم سدیم کربنات متبلور، $Na_2CO_3.xH_2O$ ، در مقداری آب حل شده و پس از واکنش با مقدار اضافی آهک هیدراته، $Ca(OH)_2$ ، رسوبات حاصل صاف می‌شود. محلول زیر صافی به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شده و با ۱ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ با درصد وزنی ۹۸ % و چگالی ۱٫۸۵ g/cm^3 خنثی می‌شود. مقدار x را در نمونه‌ی سدیم کربنات متبلور محاسبه کنید. (۸ نمره)

پ) اگر وزن رسوب باقی‌مانده پس از صاف کردن، ۳٫۲۱۹ گرم باشد، مقدار آهک هیدراته‌ی اولیه چند برابر مقدار مورد نیاز به کار رفته است؟ (۴ نمره)

$Ca = ۴۰$, $C = ۱۲$, $O = ۱۶$, $S = ۳۲$, $Na = ۲۳$, $H = ۱$ g/mol

باشگاه طلایی‌ها

سؤال چهارم:

براساس مدل اتمی بوهر، هنگامی که الکترون در اتم هیدروژن از یک تراز انرژی با n بالاتر به ترازی با n پایین‌تر انتقال می‌یابد، نوری متناسب با اختلاف انرژی دو تراز نشر می‌کند. 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:

$$n_۲ \ , \ \ell_۲ \longrightarrow n_۱ \ , \ \ell_۱$$

نشان دهیم که در آن $n_۱$ و $n_۲$ به ترتیب اعداد کوانتومی تراز پایینی و تراز بالایی و $\ell_۱$ و $\ell_۲$ به ترتیب اعداد کوانتومی مربوط به آن‌ها هستند. براساس این مدل، علاوه بر شرط $n_۲ > n_۱$ باید شرط زیر برقرار باشد تا انتقال مربوطه مجاز (امکان‌پذیر) بوده و در طیف نشری قابل مشاهده باشد:

$$\Delta\ell = \ell_۲ - \ell_۱ = \pm ۱$$

بنابراین به عنوان مثال اگر الکترون اتم هیدروژن برانگیخته شده و به اوربیتال $۴s$ $(n = ۴ \ , \ \ell = ۰)$ منتقل شده باشد، تنها دو مسیر مجاز برای بازگشت آن به اوربیتال $۱s$ (حالت پایه) وجود خواهد داشت:

مسیر ۱ $۴s \longrightarrow ۳p \longrightarrow ۱s$

مسیر ۲ $۴s \longrightarrow ۲p \longrightarrow ۱s$

با توجه به شرایط ذکر شده در بالا، همه‌ی مسیرهای مجاز برای بازگشت الکترون اتم هیدروژن از اوربیتال $۵d$ به اوربیتال $۱s$ 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 نمره‌ی یکی از مسیرهای درست کم می‌شود. (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:

$$E_n = -۲/۱۸ \times ۱۰^{-۱۸} \frac{Z^۲}{n^۲}$$

انرژی فوتون منتشر شده در اثر انتقال الکترونی $۵p \longrightarrow ۴s$ در یون He^+ را محاسبه کنید. (۳ نمره)

باشگاه طلایی‌ها

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

سؤال پنجم:

الف) واکنش زیر یکی از مرحله‌های مهم خالص‌سازی سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای است:

$$UO_2(s) + 4HF(g) \longrightarrow UF_4(s) + 2H_2O(g) \quad : \quad \Delta H^\circ = -230\ \text{kJ}$$

اگر در موقع انجام کامل این واکنش موازنه شده در فشار ثابت، ۵ کیلوژول کار تغییر حجم به درون سامانه‌ی واکنش راه یابد، ΔE° واکنش برحسب کیلوژول با رعایت علامت جبری چه مقدار است؟ (۱/۵ نمره)

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

ب) آنتالپی استاندارد تشکیل $H_2O(g)$ ، $HF(g)$ و $UO_2(s)$ را برحسب کیلوژول بر مول به ترتیب برابر با ۲۴۲- ، ۲۷۱- و ۱۰۸۵- است. طرف دوم تساوی‌های زیر را در شرایط یکسان و با رعایت علامت جبری کامل کنید. (از معادله‌ی بخش (الف) کمک بگیرید.) (۳ نمره)

$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(UF_4(s)) =$ ☐ (به صورت یک معادله‌ی نمادی)

$=$ ☐ kJ (پاسخ عددی)

پ) واکنش زیر مرحله‌ی مهم دیگری در خالص سازی سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای است:

$$UF_4(s) + F_2(g) \longrightarrow UF_6(s) \quad : \quad \Delta H^\circ = -283\ \text{kJ}$$

طرف دوم تساوی‌های زیر را در شرایط یکسان و با رعایت علامت جبری کامل کنید. (۳ نمره)

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

ت) $UF_6(s)$ یکی از چند ترکیب معدنی جامد و فرّار با دمای جوش تقریبی 56°C است که به آسانی به $UF_6(s)$ که ماده‌ی اصلی در چرخه‌ی غنی‌سازی اورانیوم است تصعید می‌شود (آنتالپی تصعید آن 50 kJ/mol می‌باشد). گرمای لازم برای تصعید ۱/۷۶۰ کیلوگرم $UF_6(s)$ در فشار ثابت در شرایط یکسان کدام است؟ (۱/۵ نمره) $F = 19\ ,\ U = 238\ \text{g/mol}$

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

ث) با فرض مساوی بودن آنتالپی تصعید مولی $UF_4(s)$ و $UF_6(s)$ و اینکه آنتروپی استاندارد مولی $F_2(g)$ ، $UF_4(g)$ و $UF_6(g)$ برحسب kJ/mol در شرایط سؤال به ترتیب برابر با ۲۰۳ ، ۳۰۰ و ۳۷۶ باشد، طرف دوم تساوی‌های داده شده را برای واکنش زیر کامل کنید. (دما در تمام بندهای این سؤال را 300 K در نظر بگیرید، علامت جبری و واحد را رعایت کنید.) (۴/۵ نمره)

$$UF_6(g) \longrightarrow UF_4(g) + F_2(g)$$

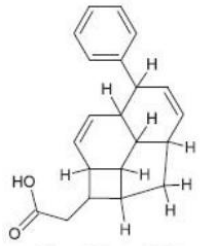
$\Delta H^\circ =$ ☐ kJ , $\Delta S^\circ =$ ☐ J/K , $\Delta G^\circ =$ ☐ J

ج) گزینه‌ی درست را برای واکنش داده شده در شرایط (ث) مشخص نمایید. (در یکی از خانه‌ها علامت ضربدر بزنید.) (۱/۵ نمره)

به حالت تعادل است ☐ , خودبه‌خود انجام می‌شود ☐ , غیر خودبه‌خودی است ☐

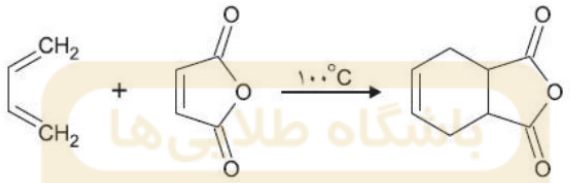
سؤال ششم:

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



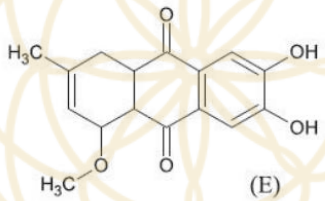
endiandric acid A

مثالی از واکنش دیلز ـ آلدر 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 ـ آلدر و طی یک مرحله از دوماده‌ی اولیه‌ی مناسب S1 و S2 تهیه می‌شود.



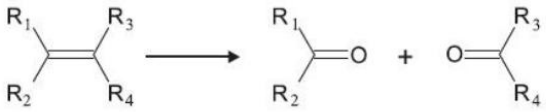
(E)

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 ـ آلدر 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)

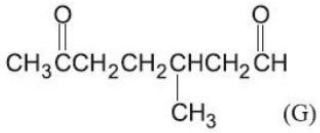
(B)

پیوندهای دوگانه‌ی کربن ـ 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_{12} به کمک واکنش دیلز ـ آلدر از مواد اولیه‌ی S3 و S4 تحت شرایط مناسب تهیه می‌شود. از اوزونولیز M ، ترکیب G به دست می‌آید.



(G)

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

باشگاه طلایی‌ها