

سؤال اول:

الف) جدول زیر، انرژی شبکه‌ای 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)

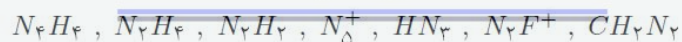
پ) اگر طول پیوند گوگرد-اکسیژن در SO_2 ، SO_3 و SO_3^{2-} به ترتیب با a ، b و c نشان دهیم، با استفاده از علامت‌های $>$ ، $<$ ، $=$ آن‌ها را با هم مقایسه کنید. (۱/۵ نمره)

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) YCl^{2+} و XCl^{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 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 اکت، به سوالات (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)

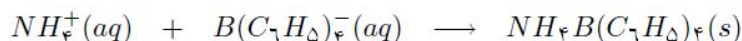
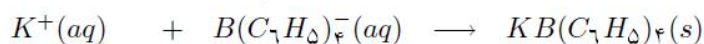
ح) در کدام گونه (ها) عدد اکسایش همه‌ی نیتروژن‌ها منفی است؟ (نوشتن گونه‌ی اضافی نمره‌ی منفی دارد). (۱/۵ نمره)

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

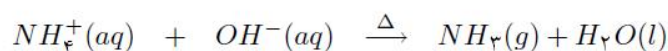
د) یک ساختار لوویس برای N_5^+ رسم کنید که در آن تنها دو نوع پیوند نیتروژن-نیتروژن (از نظر طول پیوند) وجود داشته باشد. (۱/۵ نمره)

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)

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



ذهن زیبا

سؤال سوم:

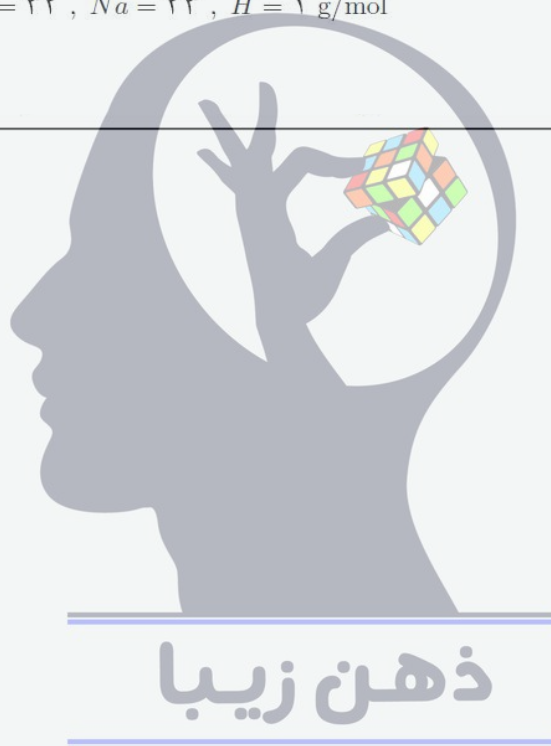
محلول سدیم هیدروکسید را می توان از واکنش سدیم کربنات با آهک هیدراته، $Ca(OH)_2$ ، تهیه کرد. به این منظور معمولاً آهک را به صورت اضافی استفاده می کنند و پس از تکمیل واکنش، آهک واکنش نداده که نامحلول می باشد همراه با رسوب حاصل از واکنش صاف شده و جدا می گردد.

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:

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

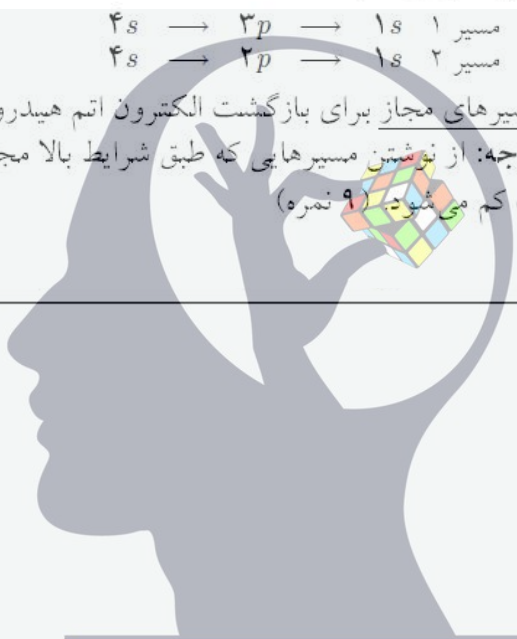
نشان دهیم که در آن n_2 و n_1 به ترتیب اعداد کوانتومی تراز پایینی و تراز بالایی و l_2 و l_1 به ترتیب اعداد کوانتومی مربوط به آن ها هستند. براساس این مدل، علاوه بر شرط $n_2 > n_1$ باید شرط زیر برقرار باشد تا انتقال مربوطه مجاز (امکان پذیر) بوده و در طیف نشری قابل مشاهده باشد:

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

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

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

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)



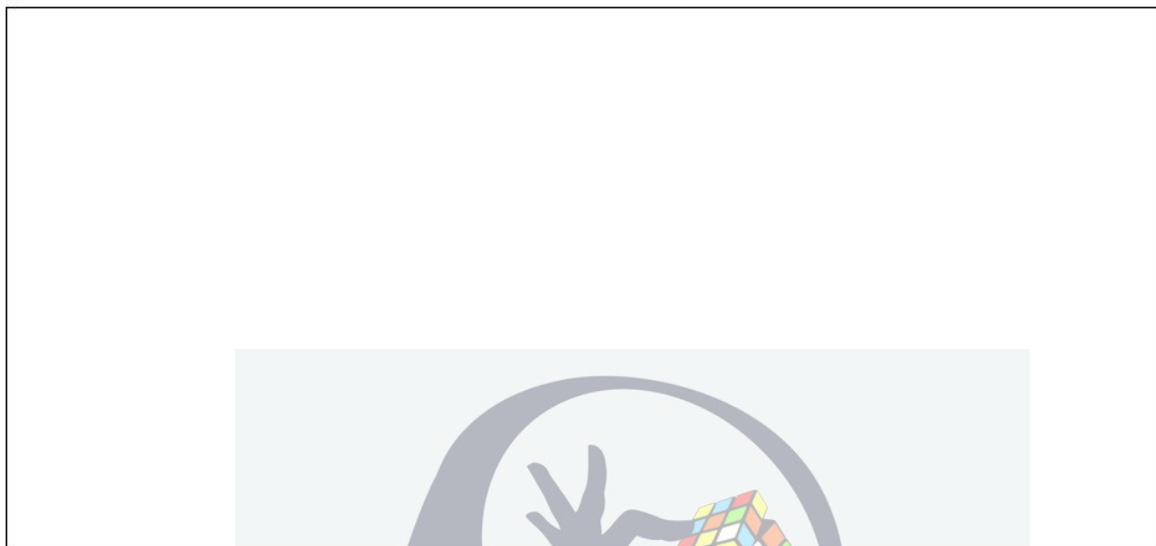
ذهن زیبا

ادامه‌ی سؤال چهارم:

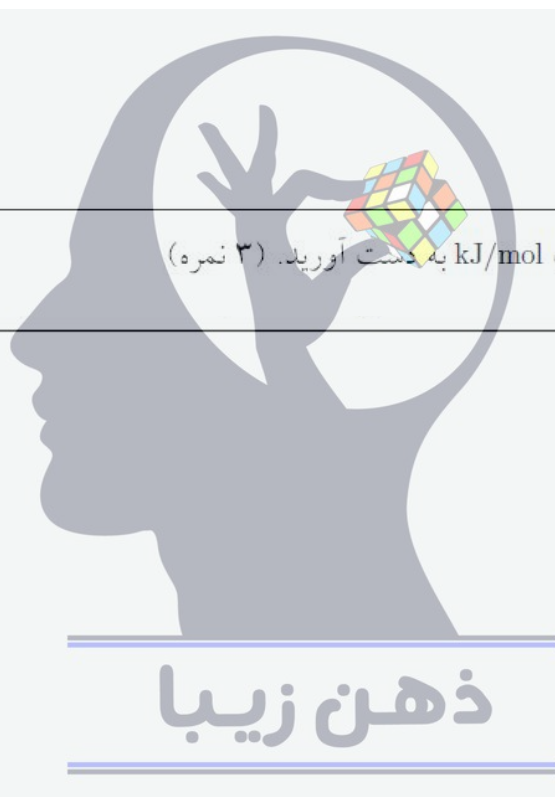
ب) برای اتم هیدروژن و یون‌های تک‌الکترونی مانند He^+ ، انرژی الکترون در اوربیتال‌ها از معادله‌ی زیر به دست می‌آید که در آن n عدد کوانتومی اصلی، Z عدد اتمی و E_n انرژی برحسب ژول است که به ℓ بستگی ندارد:

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

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

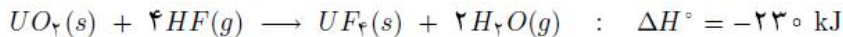


پ) انرژی سومین یونش اتم Li را برحسب kJ/mol به دست آورید. (۳ نمره)



سؤال پنجم:

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



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؟ (۵/۱ نمره)

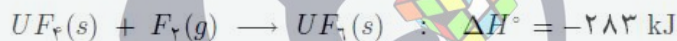
$$\Delta E^\circ = \boxed{} \text{ kJ}$$

ب) آنتالپی استاندارد تشکیل $H_2O(g)$ ، $HF(g)$ و $UO_2(s)$ را برحسب کیلوژول بر مول به ترتیب برابر با -242 ، -271 و -1085 است. طرف دوم تساوی‌های زیر را در شرایط یکسان و با رعایت علامت جبری کامل کنید. (از معادله‌ی بخش (الف) کمک بگیرید). (۳ نمره)

$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(UF_6(s)) =$ (به صورت یک معادله‌ی نمادی)

$=$ kJ (پاسخ عددی)

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



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

$$\Delta H^{\circ}_{\text{تشکیل}}(UF_7(s)) = \boxed{} \text{ kJ}$$

ت) $UF_6(s)$ یکی از چند ترکیب معدنی جامد و فرّار با دمای جوش تقریبی $56^\circ C$ است که به آسانی به $UF_6(s)$ که ماده‌ی اصلی در چرخه‌ی غنی‌سازی اورانیوم است تصعید می‌شود (انتالپی تصعید آن 50 kJ/mol می‌باشد). گرمای لازم برای تصعید $1/760$ کیلوگرم $UF_6(s)$ در فشار ثابت در شرایط یکسان کدام است؟ ($1/5$ نمره)

$F = 19$, $U = 238 \text{ g/mol}$

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

ث) با فرض مساوی بودن آنتالپی تصعید مولی $UF_6(s)$ و $UF_6(l)$ و اینکه آنتروپی استاندارد مولی $F_2(g)$ ، $UF_6(g)$ و $UF_6(l)$ بر حسب 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)



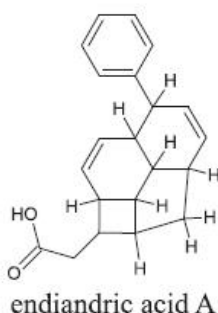
$$\Delta H^\circ = \boxed{} \text{ kJ} , \quad \Delta S^\circ = \boxed{} \text{ J/K} , \quad \Delta G^\circ = \boxed{} \text{ J}$$

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

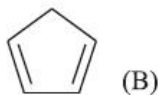
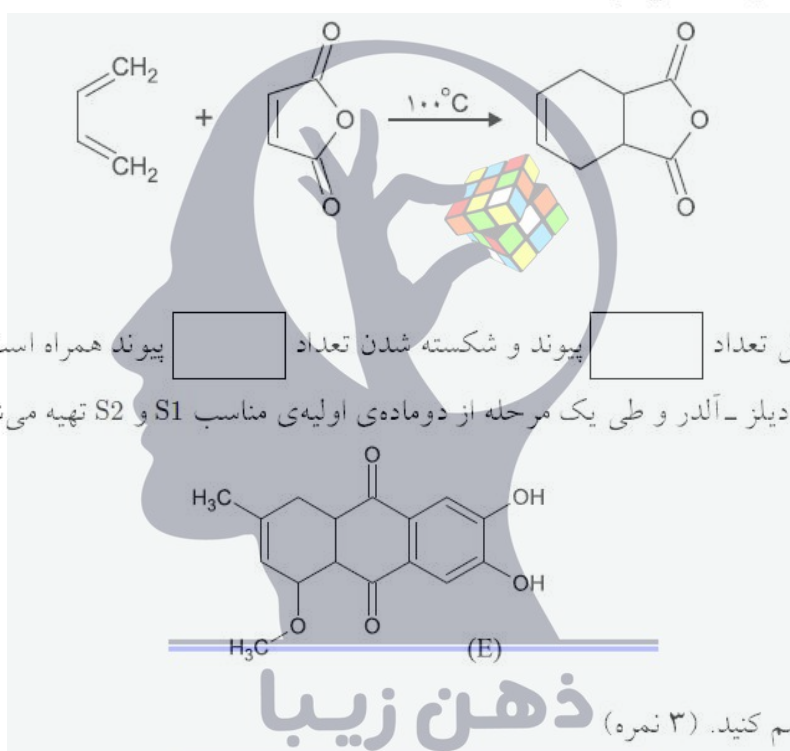
به حالت تعادل است ، خود به خود انجام می شود ، غیر خود به خودی است

سؤال ششم:

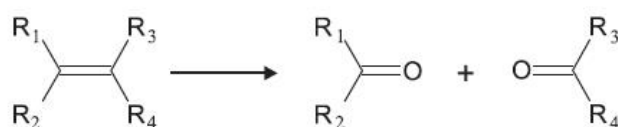
در سال ۱۹۲۸ دو شیمی‌دان معروف به نام‌های دیلز (Otto Diels) و آلدِر (Kurt Alder) واکنشی را کشف کردند که بعدها به نام واکنش دیلز-آلدِر معروف شد. به خاطر اهمیت این واکنش و کاربردهای فراوان آن در شیمی آلی جایزه‌ی نوبل سال ۱۹۵۰ به این دو نفر تعلق گرفت. A endiandric acid از جمله ترکیباتی است که برای سنتز (تهیه‌ی)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



مثالی از واکنش دیلز-آلدِر در زیر دیده می‌شود:

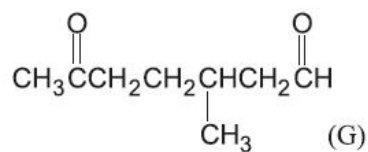


پیوندهای دوگانه‌ی کربن-کربن در مجاورت گاز اوزون، در واکنشی موسوم به اوزونولیز شکسته شده و به آلدهیدها و کتون‌ها تبدیل می‌شوند:



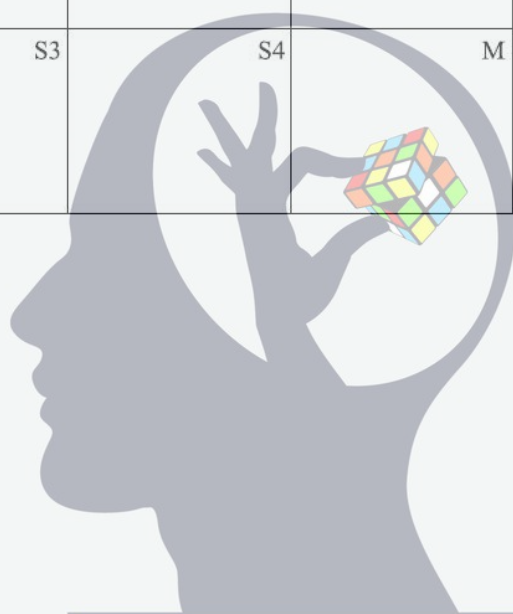
ادامه‌ی سؤال ششم:

پ) ترکیب M با فرمول مولکولی C_8H_{14} به کمک واکنش دیلز – آلدز 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 M، N، S3 و S4 را رسم کنید. (۴ نمره)

S1	S2	C	D
S3	S4	M	N



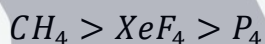
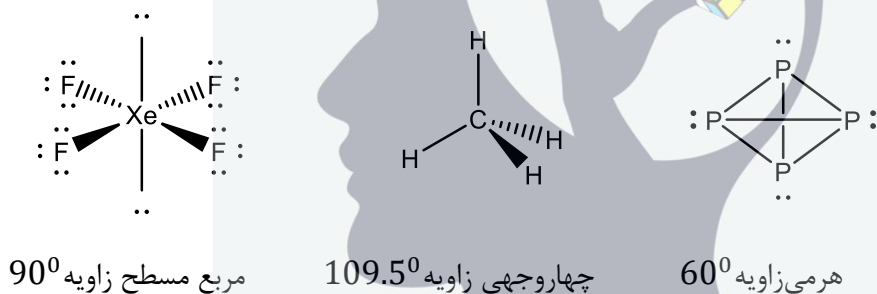
ذهن زیبا

۱-الف)

برای حل این سوال باید به این نکته توجه داشت که مقدار انرژی شبکه رابطه مستقیم با ضرب بار کاتیون در آنیون و رابطه معکوس با فاصله دو یون ناهمنام دارد.

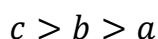
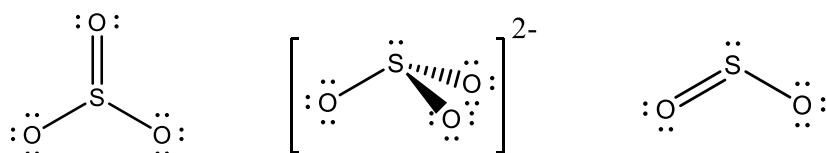
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
Li^+					۲۹۲۵
Na^+		۷۸۷		۷۰۴	
K^+					
Be^{2+}	۳۵۰۵				
Mg^{2+}		۲۵۲۴			
Ca^{2+}			۲۱۷۶		

۱-ب)

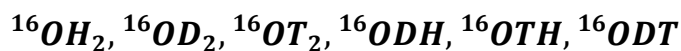


۱-پ)

با افزایش مرتبه پیوند طول پیوند کاهش می یابد. با توجه به ساختار لوئیس ترکیبات داده شده مرتبه پیوند در SO_3^{2-} برابر با ۱ و در مولکول های SO_2 و SO_3 به دلیل وجود ساختارهای رزونانسی به ترتیب برابر $1\frac{1}{2}$ و $1\frac{1}{3}$ می باشد.



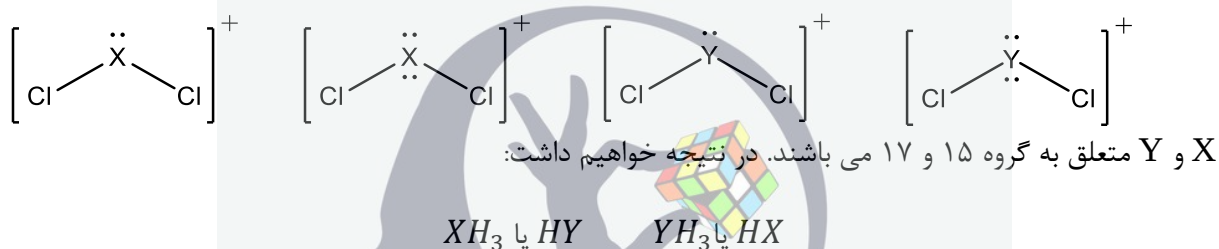
برای هر ایزوتوپ اکسیژن ۶ حالت وجود دارد. در نتیجه جمعا ۱۸ نوع مولکول آب خواهیم داشت



(ث-۱)

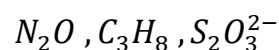
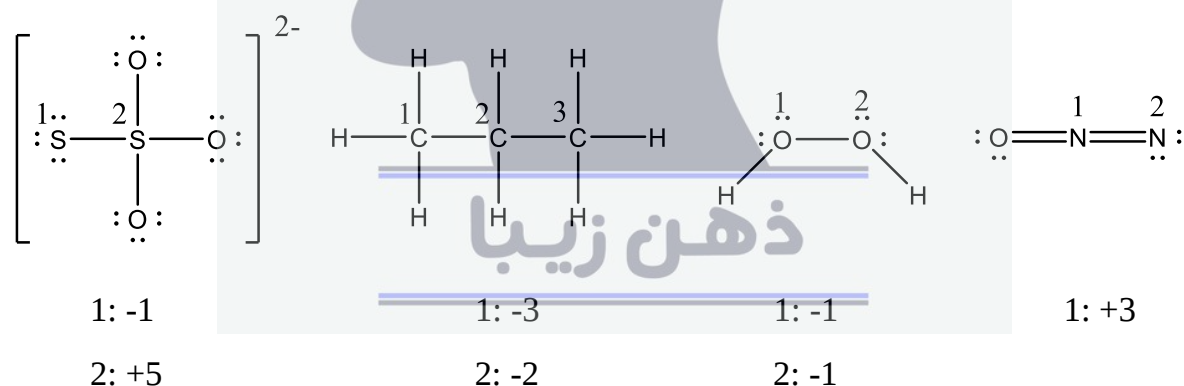
با اصلاح صورت سوال به XCl_2^+ و YCl_2^+ خواهیم داشت:

۲ ساختار زیر را برای XCl_2^+ و YCl_2^+ می توان در نظر گرفت:

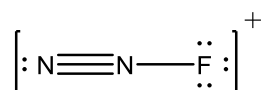


(ج-۱)

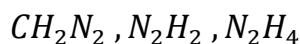
برای مشخص نمودن اتم ها با عدد اکسایش متفاوت باید به ساختار لوئیس ترکیبات توجه نمود.



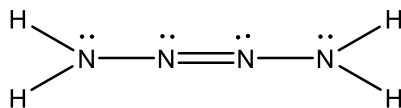
(چ-۱)



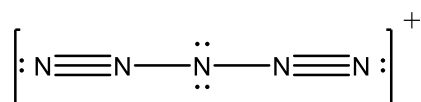
(ح-۱)



(خ-۱)



(د-۱)



۲-

در قسمت دوم وزن رسوب مربوط به $KB(C_6H_5)_4$ می باشد.

وزن $KB(C_6H_5)_4$ در ۵۰ میلی لیتر برابر با ۰.۵۵۲ گرم می باشد پس در ۲۵ میلی لیتر خواهیم داشت:

$$25 \text{ ml} \times \frac{0.552 \text{ g}}{50 \text{ ml}} = 0.276 \text{ g}$$

وزن $NH_4B(C_6H_5)_4$ در حجم ۲۵ میلی لیتر:

$$0.617 - 0.276 = 0.341 \text{ g}$$

در ۱۰۰ میلی لیتر محلول:

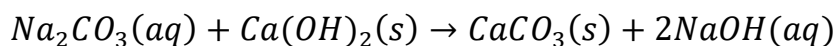
$$100 \text{ ml} \times \frac{0.276 \text{ g } KB(C_6H_5)_4}{25 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol } K^+}{358.33 \text{ g } KB(C_6H_5)_4} \times \frac{1 \text{ mol } K_2CO_3}{2 \text{ mol } K^+} \times \frac{138.21 \text{ g } K_2CO_3}{1 \text{ mol } K_2CO_3} = 0.21290 \text{ g } K_2CO_3$$

$$100 \text{ ml} \times \frac{0.341 \text{ g } NH_4B(C_6H_5)_4}{25 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol } NH_4^+}{337.27 \text{ g } NH_4B(C_6H_5)_4} \times \frac{1 \text{ mol } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4^+} \times \frac{53.49 \text{ g } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4Cl} = 0.2163 \text{ g } NH_4Cl$$

$$\%K_2CO_3 = \frac{0.2129}{1.475} \times 100 = 14.43 \%$$

$$\%NH_4Cl = \frac{0.2163}{1.475} \times 100 = 14.66\%$$

۳-الف)



۳-ب)

مقدار H_2SO_4 مصرفی جهت خنثی سازی $NaOH$

$$\begin{aligned} & 1 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ ناخالص} \times \frac{1.85 \text{ g } H_2SO_4 \text{ ناخالص}}{1 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ ناخالص}} \times \frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ ناخالص}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} \\ & = 0.0185 \text{ mol } H_2SO_4 \\ & \rightarrow 0.0185 \text{ mol } H_2SO_4 \times \frac{2 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2 \text{ mol } NaOH} \\ & = 18.5 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 \\ & 18.5 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 \times \frac{106 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} = 1.961 \text{ g } Na_2CO_3 \\ & \text{وزن آب} = 3.959 - 1.908 = 1.998 \text{ g } H_2O \rightarrow \frac{2.051}{18} = 0.111 \text{ mol } H_2O \\ & \text{نسبت مولی آب به نمک بی آب مقدار } x \text{ را می دهد} \\ & x = \frac{0.111}{0.0185} = 6 \end{aligned}$$

۴-

۴-الف)

مسیرهای مجاز:

$$5d \rightarrow 4f \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 4p \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 4p \rightarrow 3s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 4p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 3p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

ذهن زیبا

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \times Z^2 \times \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\Delta E = -2.18 \times 10^{-18} \times 2^2 \times \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 1.962 \times 10^{-19} J$$

(۴-پ)

برای کندن شدن الکترون شماره مداری را که الکترون باید به آن انتقال یابد را ∞ در نظر می گیریم پس خواهیم داشت:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \times 3^2 \times \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 1.962 \times 10^{-17} J \text{ برای یک اتم}$$

برای یک مول:

$$1.962 \times 10^{-17} \times 6.022 \times 10^{23} = 11815.6 \frac{kJ}{mol}$$

-۵

(۵-الف)

$$\Delta E^0 = q + w$$

در فشار ثابت $\Delta H = q_p$ و از طرفی چون کار بر روی سامانه انجام شده است، مقدار کار از لحاظ عددی مثبت می باشد

$$\Delta E^0 = -230 + 5 = -225 kJ$$

(۵-ب)

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ ها} - \sum \Delta H_f^0 \text{ فرآوردهها}$$

$$\Delta H_f^0(UF_4(s)) = \Delta H^0(\text{واکنش}) + 4\Delta H_f^0(HF(g)) + \Delta H_f^0(UO_2(s)) - 2\Delta H_f^0(H_2O(g))$$

$$\rightarrow \Delta H_f^0(UF_4) = -1915 kJ$$

(۵-پ)

$$\Delta H_f^0(UF_6(s)) = \Delta H^0(\text{واکنش}) + \Delta H_f^0(UF_4(s)) + \Delta H_f^0(F_2(g)) = -283 - 1915 + 0 = -2198 kJ$$

$$1760 \text{ g } UF_6 \times \frac{1 \text{ mol } UF_6}{352 \text{ g } UF_6} \times \frac{50 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } UF_6} = 250 \text{ kJ}$$

(۵-ث)

مقدار آنتالپی تصعید UF_6 و UF_4 را برابر x کیلوژول بر مول در نظر می گیریم و با توجه به واکنش های تصعید خواهیم داشت:

$$\Delta H_f^0(UF_6(g)) = x + \Delta H_f^0(UF_6(s)) = x - 2198$$

$$\Delta H_f^0(UF_4(g)) = x + \Delta H_f^0(UF_4(s)) = x - 1915$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(UF_4(g)) + \Delta H_f^0(F_2(g)) - \Delta H_f^0(UF_6(g)) = x - 1915 + 0 - x + 2198 = 283 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = S^0(UF_4(g)) + S^0(F_2(g)) - S^0(UF_6(g)) = 203 + 300 - 376 = 127 \frac{J}{K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 283 \times 10^3 - 300 \times 127 = 2.449 \times 10^5 \text{ J}$$

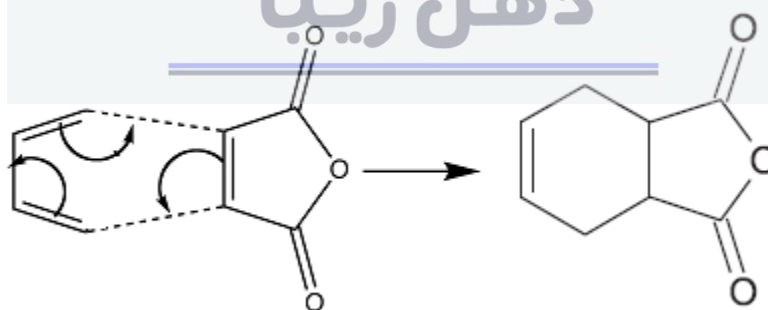
(۵-ج)

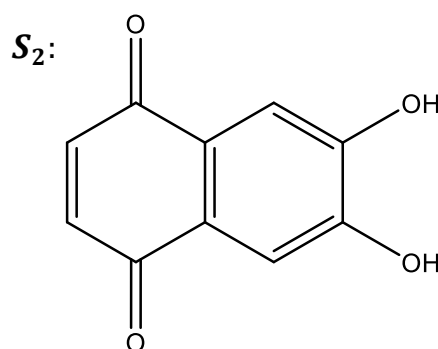
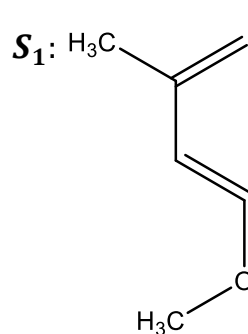
به دلیل مثبت بودن ΔG^0 واکنش غیر خود به خودی است

۶-

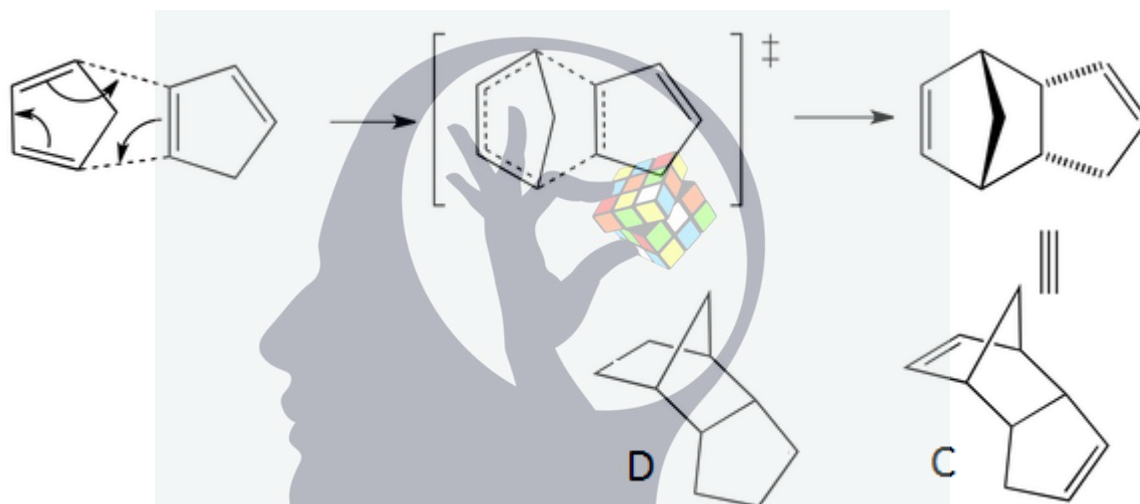
(۶-الف)

همان طور که در مکانیزم واکنش مشاهده می کنید ۳ پیوند شکسته شده و ۳ پیوند تشکیل می شود



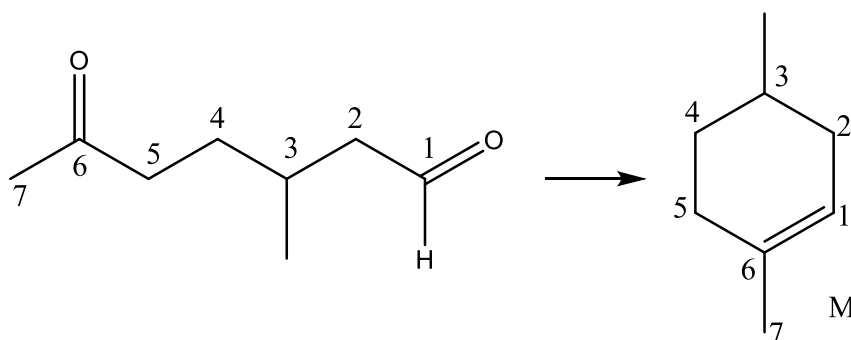


۶-پ)



۶-ت)

برای حل این سوال از انتها به ابتدا حرکت می کنیم. آخرین مرحله اوزونولیز بوده است که منجر به شکستن پیوند دوگانه و تشکیل گروه کربونیل می شود. از آنجاییکه تعداد کربن ها (۸) بعد از اوزونولیز تغییر نیافته است. نتیجه می گیریم که ترکیب M یک ترکیب حلقوی با پیوند دوگانه می باشد. برای بدست آوردن ساختار ترکیب M فقط کافی است ۲ کربن گروههای کربونیل را با پیوند دو گانه به یکدیگر متصل کنیم. (برای جلوگیری از اشتباه در رسم ساختار کربن ها را شماره گذاری کنید)

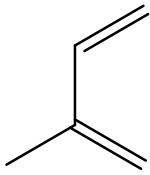


پاسخنامه تشریحی مرحله دوم بیست و دومین المپیاد شیمی

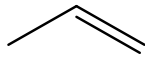
تهیه و تنظیم: صادق یعقوب نژاد

با توجه به واکنش دیلز-آلدر پیوند ۲ با ۳ و ۵ با ۴ تشکیل شده است پس برای S_3 و S_4 می توان ساختارهای زیر را رسم کنید:

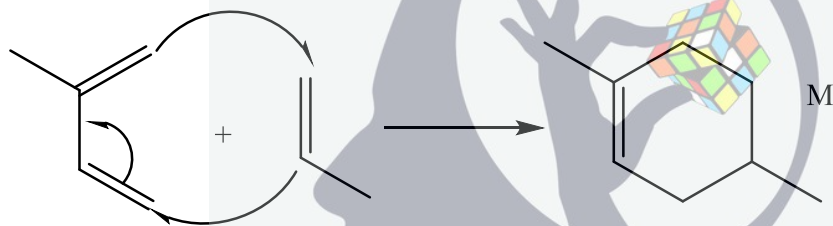
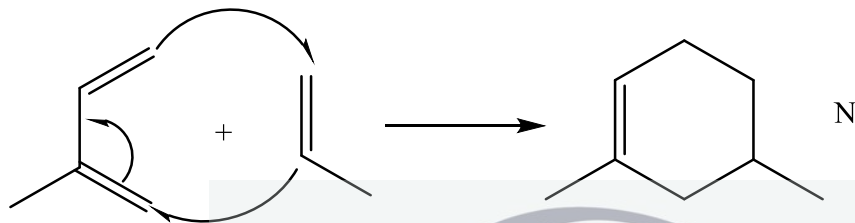
S_3 :



S_4 :



واکنش بین S_3 و S_4 به یکی از ۲ صورت زیر خواهد بود:



ذهن زیبا

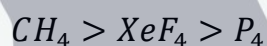
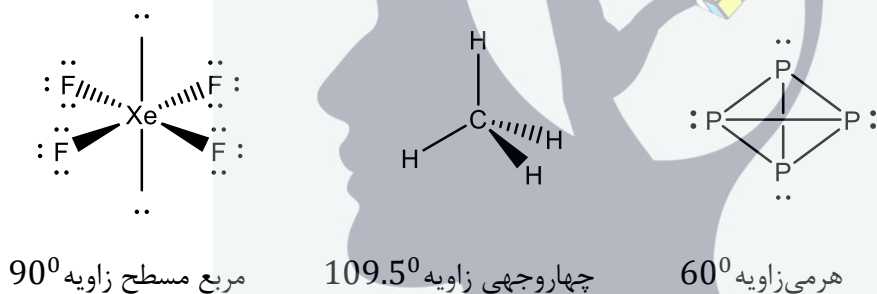
۱-

۱-الف)

برای حل این سوال باید به این نکته توجه داشت که مقدار انرژی شبکه رابطه مستقیم با ضرب بار کاتیون در آنیون و رابطه معکوس با فاصله دو یون ناهمنام دارد.

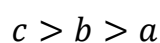
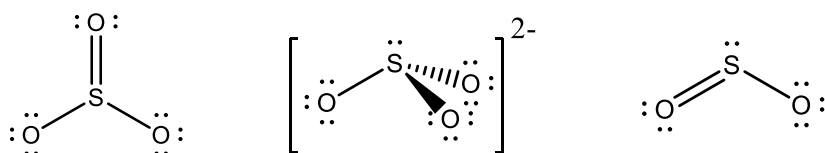
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
Li^+					۲۹۲۵
Na^+		۷۸۷		۷۰۴	
K^+					
Be^{2+}	۳۵۰۵				
Mg^{2+}		۲۵۲۴			
Ca^{2+}			۲۱۷۶		

۱-ب)



۱-پ)

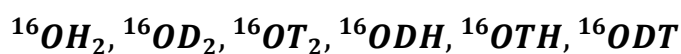
با افزایش مرتبه پیوند طول پیوند کاهش می یابد. با توجه به ساختار لوئیس ترکیبات داده شده مرتبه پیوند در SO_3^{2-} برابر با ۱ و در مولکول های SO_2 و SO_3 به دلیل وجود ساختارهای رزونانسی به ترتیب برابر $1\frac{1}{2}$ و $1\frac{1}{3}$ می باشد.



(ت-۱)

۱۸

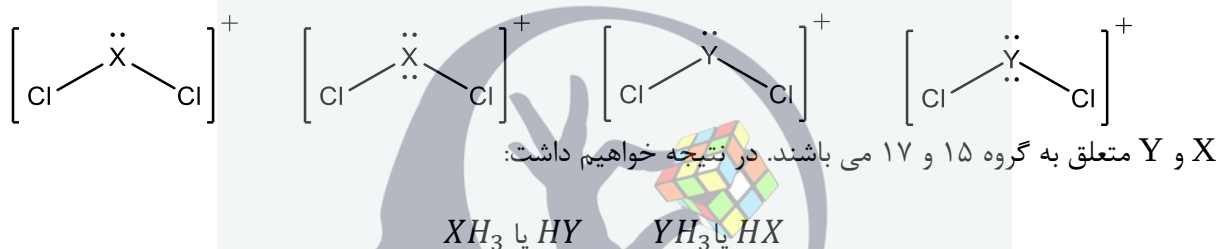
برای هر ایزوتوپ اکسیژن ۶ حالت وجود دارد. در نتیجه جمعا ۱۸ نوع مولکول آب خواهیم داشت



(ث-۱)

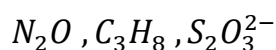
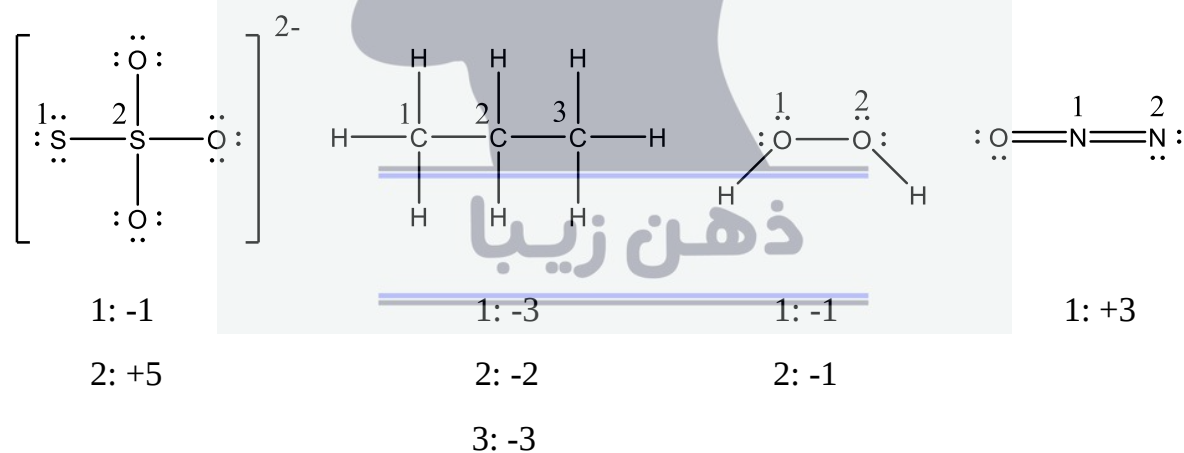
با اصلاح صورت سوال به XCl_2^+ و YCl_2^+ خواهیم داشت:

۲ ساختار زیر را برای XCl_2^+ و YCl_2^+ می توان در نظر گرفت:

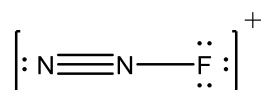


(ج-۱)

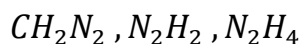
برای مشخص نمودن اتم ها با عدد اکسایش متفاوت باید به ساختار لوئیس ترکیبات توجه نمود.



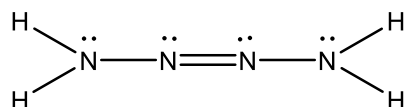
(چ-۱)



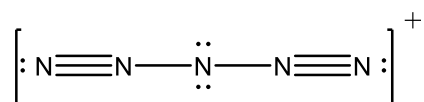
(ح-۱)



(خ-۱)



(د-۱)



-۲

در قسمت دوم وزن رسوب مربوط به $KB(C_6H_5)_4$ می باشد.
وزن $KB(C_6H_5)_4$ در ۵۰ میلی لیتر برابر با ۰.۵۵۲ گرم می باشد پس در ۲۵ میلی لیتر خواهیم داشت:

$$25 \text{ ml} \times \frac{0.552 \text{ g}}{50 \text{ ml}} = 0.276 \text{ g}$$

وزن $NH_4B(C_6H_5)_4$ در حجم ۲۵ میلی لیتر:

$$0.617 - 0.276 = 0.341 \text{ g}$$

در ۱۰۰ میلی لیتر محلول:

$$100 \text{ ml} \times \frac{0.276 \text{ g } KB(C_6H_5)_4}{25 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol } K^+}{358.33 \text{ g } KB(C_6H_5)_4} \times \frac{1 \text{ mol } K_2CO_3}{2 \text{ mol } K^+} \times \frac{138.21 \text{ g } K_2CO_3}{1 \text{ mol } K_2CO_3} = 0.21290 \text{ g } K_2CO_3$$

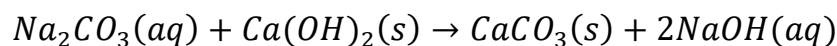
$$100 \text{ ml} \times \frac{0.341 \text{ g } NH_4B(C_6H_5)_4}{25 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol } NH_4^+}{337.27 \text{ g } NH_4B(C_6H_5)_4} \times \frac{1 \text{ mol } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4^+} \times \frac{53.49 \text{ g } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4Cl} = 0.2163 \text{ g } NH_4Cl$$

$$\%K_2CO_3 = \frac{0.2129}{1.475} \times 100 = 14.43 \%$$

$$\%NH_4Cl = \frac{0.2163}{1.475} \times 100 = 14.66\%$$

-۳

(الف-۳)



(ب-۳)

مقدار H_2SO_4 مصرفی جهت خنثی سازی $NaOH$

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ ناخالص} \times \frac{1.85 \text{ g } H_2SO_4 \text{ ناخالص}}{1 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ ناخالص}} \times \frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ ناخالص}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} \\
 & = 0.0185 \text{ mol } H_2SO_4 \\
 & \rightarrow 0.0185 \text{ mol } H_2SO_4 \times \frac{2 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2 \text{ mol } NaOH} \\
 & = 18.5 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 \\
 & 18.5 \times 10^{-3} \text{ mol } Na_2CO_3 \times \frac{106 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} = 1.961 \text{ g } Na_2CO_3 \\
 & \text{وزن آب} = 3.959 - 1.908 = 1.998 \text{ g } H_2O \rightarrow \frac{2.051}{18} = 0.111 \text{ mol } H_2O \\
 & \text{نسبت مولی آب به نمک بی آب مقدار } x \text{ را می دهد} \\
 & x = \frac{0.111}{0.0185} = 6
 \end{aligned}$$

-۴

(الف-۴)

مسیرهای مجاز:

$$5d \rightarrow 4f \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 4p \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 4p \rightarrow 3s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 4p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 3p \rightarrow 1s$$

$$5d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$$

ذهن زیبا

(۴-ب)

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \times Z^2 \times \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\Delta E = -2.18 \times 10^{-18} \times 2^2 \times \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 1.962 \times 10^{-19} J$$

(۴-پ)

برای کندن شدن الکترون شماره مداری را که الکترون باید به آن انتقال یابد را ∞ در نظر می گیریم پس خواهیم داشت:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \times 3^2 \times \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 1.962 \times 10^{-17} J \text{ برای یک اتم}$$

برای یک مول:

$$1.962 \times 10^{-17} \times 6.022 \times 10^{23} = 11815.6 \frac{kJ}{mol}$$

-۵

(۵-الف)

$$\Delta E^0 = q + w$$

در فشار ثابت $\Delta H = q_p$ و از طرفی چون کار بر روی سامانه انجام شده است، مقدار کار از لحاظ عددی مثبت می باشد

$$\Delta E^0 = -230 + 5 = -225 kJ$$

(۵-ب)

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ واکنش دهنده ها} - \sum \Delta H_f^0 \text{ فرآورده ها}$$

$$\Delta H_f^0(UF_4(s)) = \Delta H^0(\text{واکنش}) + 4\Delta H_f^0(HF(g)) + \Delta H_f^0(UO_2(s)) - 2\Delta H_f^0(H_2O(g))$$

$$\rightarrow \Delta H_f^0(UF_4) = -1915 kJ$$

(۵-پ)

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(UF_6(s)) &= \Delta H^0(\text{واکنش}) + \Delta H_f^0(UF_4(s)) + \Delta H_f^0(F_2(g)) = -283 - 1915 + 0 \\ &= -2198 kJ \end{aligned}$$

(۵-ت)

$$1760 \text{ g } UF_6 \times \frac{1 \text{ mol } UF_6}{352 \text{ g } UF_6} \times \frac{50 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } UF_6} = 250 \text{ kJ}$$

(۵-ث)

مقدار آنتالپی تصعید UF_6 و UF_4 را برابر x کیلوژول بر مول در نظر می گیریم و با توجه به واکنش های تصعید خواهیم داشت:

$$\Delta H_f^0(UF_6(g)) = x + \Delta H_f^0(UF_6(s)) = x - 2198$$

$$\Delta H_f^0(UF_4(g)) = x + \Delta H_f^0(UF_4(s)) = x - 1915$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(UF_4(g)) + \Delta H_f^0(F_2(g)) - \Delta H_f^0(UF_6(g)) = x - 1915 + 0 - x + 2198 = 283 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = S^0(UF_4(g)) + S^0(F_2(g)) - S^0(UF_6(g)) = 203 + 300 - 376 = 127 \frac{J}{K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 283 \times 10^3 - 300 \times 127 = 2.449 \times 10^5 \text{ J}$$

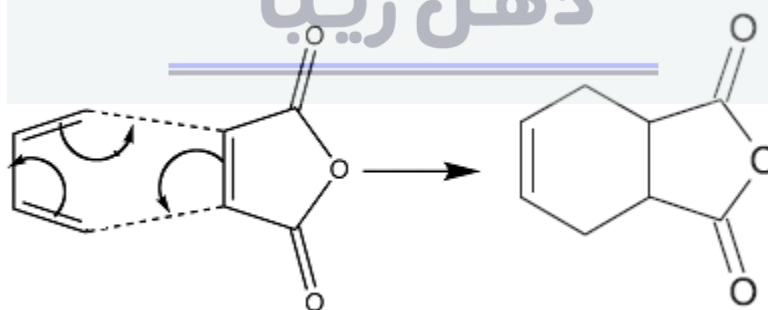
(۵-ج)

به دلیل مثبت بودن ΔG^0 واکنش غیر خود به خودی است

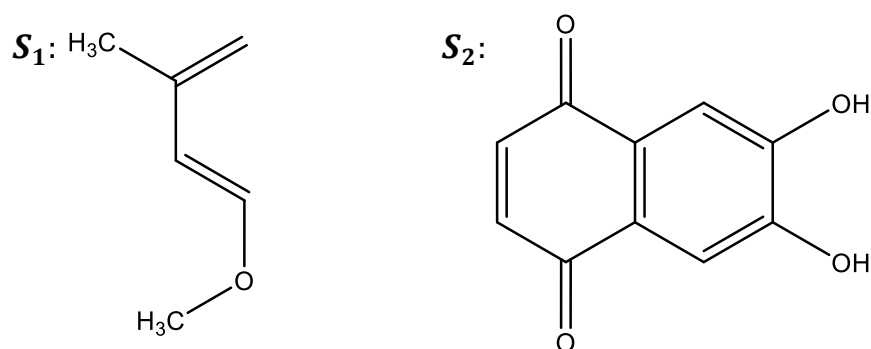
۶-

(۶-الف)

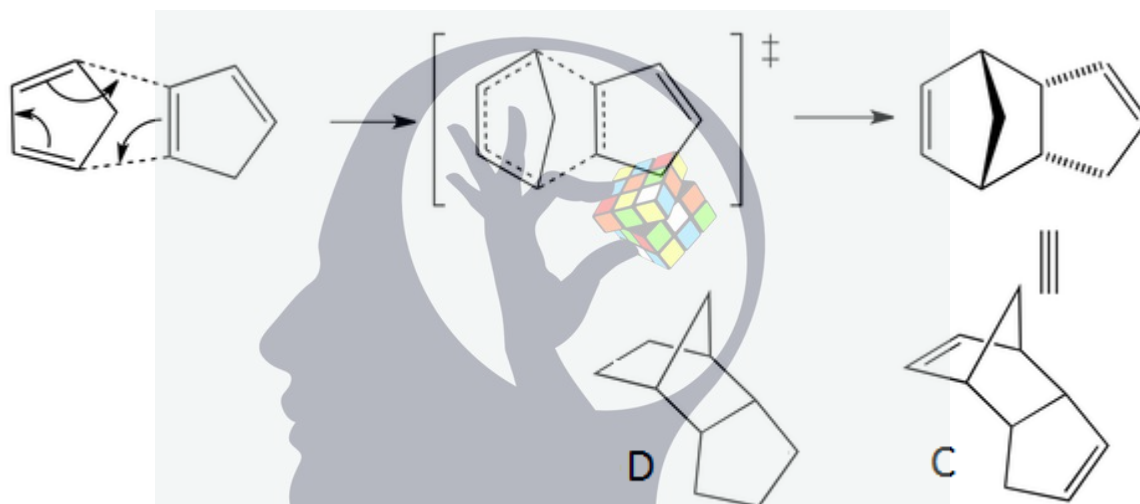
همان طور که در مکانیزم واکنش مشاهده می کنید ۳ پیوند شکسته شده و ۳ پیوند تشکیل می شود



۶-ب)

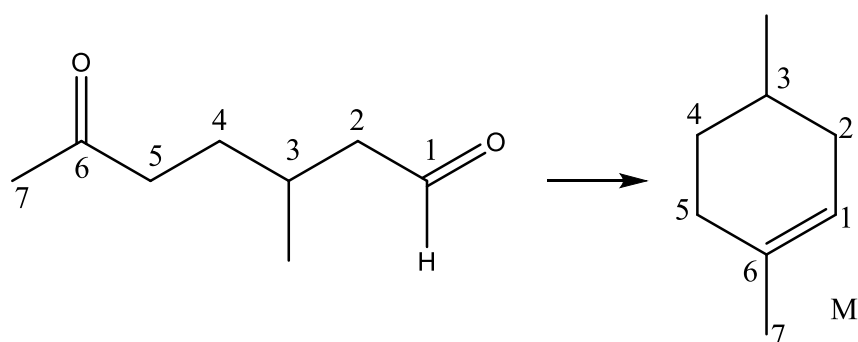


۶-پ)



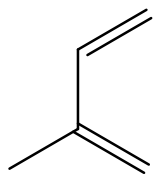
۶-ت)

برای حل این سوال از انتها به ابتدا حرکت می کنیم. آخرین مرحله اوزونولیز بوده است که منجر به شکستن پیوند دوگانه و تشکیل گروه کربونیل می شود. از آنجاییکه تعداد کربن ها (۸) بعد از اوزونولیز تغییر نیافته است. نتیجه می گیریم که ترکیب M یک ترکیب حلقوی با پیوند دوگانه می باشد. برای بدست آوردن ساختار ترکیب M فقط کافی است ۲ کربن گروههای کربونیل را با پیوند دو گانه به یکدیگر متصل کنیم. (برای جلوگیری از اشتباه در رسم ساختار کربن ها را شماره گذاری کنید)

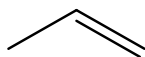


با توجه به واکنش دیلز-آلدر پیوند ۲ با ۳ و ۵ با ۴ تشکیل شده است پس برای S_3 و S_4 می توان ساختارهای زیر را رسم کنید:

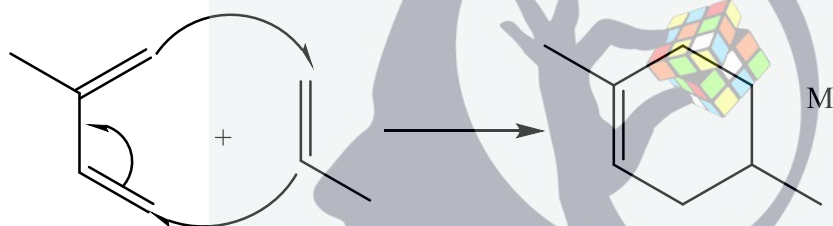
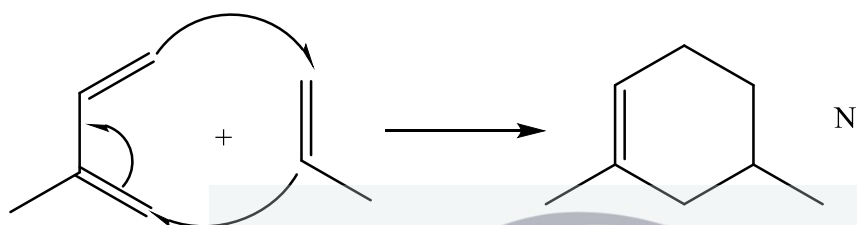
S_3 :



S_4 :



واکنش بین S_3 و S_4 به یکی از ۲ صورت زیر خواهد بود:



ذهن زیبا