جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش و پرورش

دفترچه سوالات
مرحله دوم
بیست و دومین دوره‌ی المپیاد شیمی سال ۱۳۹۰

تعداد سوالات		مدت آزمون (دقیقه)
سوالات چند گزینه‌ای	مساله‌های تشریحی	
–	۶	۱۲۰

توضیحات مهم

استفاده از ماشین حساب آزاد است.

تذکرات آزمون:

ضمن آرزوی موفقیت برای شما دانش‌پژوه گرامی، خواهشمند است قبل از پاسخ به سؤالات آزمون به موارد زیر توجه کنید:

- این آزمون شامل **۶ مسأله‌ی تشریحی** و وقت آن **۱۲۰ دقیقه** است.
- پاسخ درست به هر سؤال ۳ نمره‌ی مثبت و پاسخ غلط یک نمره‌ی منفی دارد.
- در هر سؤال از میان گزینه‌های داده‌شده دقیقاً یک گزینه پاسخ صحیح است.
- استفاده از ماشین‌حساب در این آزمون مجاز است.
- استفاده از جدول تناوبی عناصر در این آزمون مجاز **نیست**.
- همراه داشتن تلفن همراه (حتی خاموش) در طول زمان آزمون مجاز **نیست**.
- فقط داوطلبانی می‌توانند دفترچه‌ی سؤالات را با خود ببرند که تا پایان آزمون در جلسه حضور داشته باشند.
- پاسخنامه‌ی تستی این آزمون توسط **کمیته‌ی علمی ماخ** تهیه شده است.

www.MAAKH.ir

کلیه حقوق این سوالات برای ماخ محفوظ است.

پرسش‌های تشریحی

۱- 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.

	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.)

پ) اگر طول پیوند گوگرد ـ 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.

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

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.

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.)

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

$$N_4H_4 \ , \ N_2H_4 \ , \ N_2H_2 \ , \ N_5^+ \ , \ HN_3 \ , \ N2F^+ \ , \ CH_2N_2$$

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

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

خ) برای N_4H_4 ساختار لوئیسی رسم کنید که تنها یک نوع زاویه‌ی پیوند NNN داشته باشد.

د) یک ساختار لوئیس برای N_5^+ رسم کنید که در آن تنها دو نوع پیوند نیتروژن ـ نیتروژن (از نظر طول پیوند) وجود داشته باشد.

۲- 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. به‌طوری که تمامی یون‌های K^+ و NH_4^+ رسوب کنند. وزن رسوب حاصل ۰/۶۱۷ گرم می‌باشد.

$$K^+_{(aq)} + B(C_6H_5)^-_{4(aq)} \rightarrow KB(C_6H_5)_{4(s)}$$
$$K^+_{4(aq)} + B(C_6H_5)^-_{4(aq)} \rightarrow NH_4B(C_6H_5)_{4(s)}$$

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:

$$NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} NH_{3(g)} + H_2O_{(l)}$$

سپس محلول حاصل اسیدی شده و در نتیجه‌ی واکنش با مقدار اضافی از سدیم ترافنیل بورات، ۰/۵۵۲ گرم رسوب تولید می‌کند. درصد وزنی $K_۲CO_۳$ و $NH_۴Cl$ را در نمونه‌ی جامد اولیه محاسبه کنید.

$$\mathrm{KB}(C_۶H_۵)_۴ = ۳۵۸ / ۳۳\ g.mol^{-۱}, NH_۴B(C_۶H_۵)_۴ = ۳۳۷ / ۲۷ g.mol^{-۱})$$
$$(K_۲CO_۳ = ۱۳۸ / ۲۱ g.mol^{-۱}, NH_۴Cl = ۵۳ / ۴۹\ g.mol^{-۱}$$

۳- محلول سدیم هیدروکسید را می‌توان از واکنش سدیم‌کربنات با آهک هیدراته، $Ca(OH)_۲$، تهیه کرد. به این منظور معمولاً آهک را بصورت 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.

ب) در یک آزمایش ۳/۹۵۹ گرم سدیم کربنات متبلور، $Na_۲CO_۳.xH_۲O$، در مقداری آب حل شده و پس از واکنش با مقدار اضافی آهک هیدراته، $Ca(OH)_۲$، 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 $۱ / ۸۵\ g.cm^{-۳}$ خنثی می‌شود. مقدار x را در نمونه‌ی سدیم کربنات متبلور محاسبه کنید.

پ) اگر وزن رسوب باقی‌مانده پس از صاف کردن، ۳/۲۱۹ گرم باشد، مقدار آهک هیدراته‌ی اولیه چند برابر مقدار مورد نیاز به‌کار رفته است؟

$$(Ca = ۴۰ g.mol^{-۱}, C = ۱۲\ g.mol^{-۱}, O = ۱۶\ g.mol^{-۱}, S = ۳۲\ g.mol^{-۱}, Na = ۲۳\ g.mol^{-۱}, H = ۱ g.mol^{-۱})$$

۴- بر اساس مدل اتمی بوهر، هنگامی که الکترون در اتم هیدروژن از یک تراز انرژی با n بالاتر به ترازی با n پایین تر انتقال می‌یابد، نوری متناسب با اختلاف انرژی دو تراز نشر می‌کند. اگر طیف نشری اتم هیدروژن را بر اساس 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 به‌صورت:

$$n_۲, \ell_۲ \rightarrow n_۱, \ell_۱$$

نشان دهیم که در آن $n_۱$ و $n_۲$ به‌ترتیب اعداد کوانتومی تراز پایینی و تراز بالایی و $\ell_۱$ و $\ell_۲$ به‌ترتیب اعداد کوانتومی مربوط به آن‌ها هستند. بر اساس 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 به‌عنوان مثال اگر الکترون اتم هیدروژن برانگیخته شده و به اوربیتال $۴s$ $(\ell = ۰, n = ۴)$ منتقل شده باشد، تنها دو مسیر مجاز برای بازگشت آن به اوربیتال $۱s$ (حالت پایه) وجود خواهد داشت:

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

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

الف) 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.

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

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

انرژی فوتون منتشرشده در اثر انتقال الکترونی $۵p \rightarrow ۴s$ در یون He^+ را محاسبه کنید.

پ) انرژی سومین یونش اتم Li را بر حسب $kJ.mol^{-۱}$ به‌دست آورید.

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

$$UO_{۲(s)} + ۴HF_{(g)} \rightarrow UF_{۴(s)} + ۲H_۲O_{(g)} \quad : \Delta H^\circ = -۲۳۰ kJ$$

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 بر حسب کیلوژول با رعایت علامت جبری چه مقدار است؟

ب) آنتالپی استاندارد تشکیل $H_۲O_{(g)}$، $HF_{(g)}$ و $UO_{۲(s)}$ بر حسب کیلوژول بر مول به‌ترتیب 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.)

ΔH° تشکیل $(UF_{۴(s)}) =$ ☐ (به صورت یک معادله‌ی نمدی)

$= $ ☐ kJ (پاسخ عددی)

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

$$UF_{۴(s)} + F_{۲(g)} \rightarrow UF_{۶(s)} \quad : \Delta H^\circ = -۲۸۳ kJ$$

طرف دوم تساوی زیر را در شرایط یکسان و با رعایت علامت جبری کامل کنید.

ΔH° تشکیل $(UF_{۶(s)}) =$ ☐ kJ

ت) $UF_{۶(s)}$ یکی از چند ترکیب معدنی جامد و فرّار با دمای جوش تقریبی $۵۶^\circ C$ است که به آسانی به $UF_{۶(s)}$ که ماده‌ی اصلی در چرخه‌ی غنی‌سازی اورانیوم است تصعید می‌شود (آنتالپی تصعید آن $۵۰ kJ.mol^{-۱}$ می‌باشد). گرمای لازم برای تصعید ۱/۷۶۰ کیلوگرم $UF_{۶(s)}$ در فشار ثابت در شرایط یکسان کدام است؟

$(F = ۱۹ , U = ۲۳۸ g.mol^{-۱})$

ث) با فرض مساوی بودن آنتالپی تصعید مولی $UF_{۴(s)}$ و $UF_{۶(s)}$ و اینکه آنتروپی استاندارد مولی $F_{۲(g)}$، $UF_{۴(g)}$ و $UF_{۶(g)}$ بر حسب $kJ.mol^{-۱}$ 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 ۳۰۰K در نظر بگیرید، علامت جبری و واحد را رعایت کنید.)

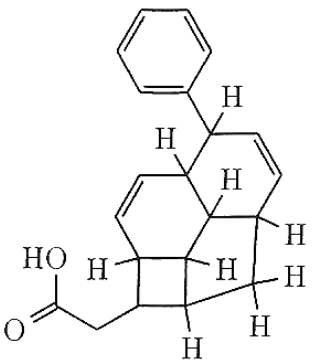
$$UF_{۶(g)} \rightarrow UF_{۴(g)} + + F_{۲(g)} \quad : \Delta H^\circ = -۲۸۳ kJ$$

$\Delta H^\circ =$ ☐ kJ , $\Delta S^\circ =$ ☐ $J.K^{-۱}$, $\Delta G^\circ =$ ☐ J

ج) گزینه‌ی درست را برای واکنش داده شده در شرایط «ث» مشخص نمایید. (در یکی از خانه‌ها علامت ضربدر بزنید.)

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

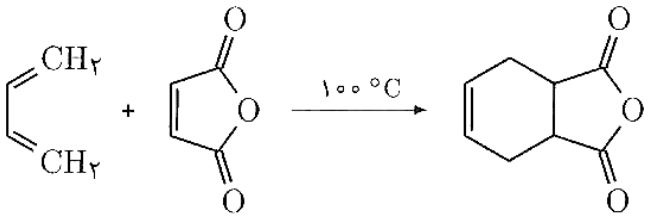
۶- در سال ۱۹۲۸ دو شیمی‌دان معروف به نام‌های دیلز (Otto Diels) و آلدر (Kurt Alder) واکنشی را کشف کردند که بعدها به نام واکنش دیلز ـ آلدر معروف شد. به خاطر اهمیت این واکنش و کاربردهای فراوان آن در شیمی آلی جایزه‌ی نوبل سال ۱۹۵۰ به این دو نفر تعلق گرفت. endiandric acid A از جمله ترکیباتی است که برای سنتز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



Endiandric acid A

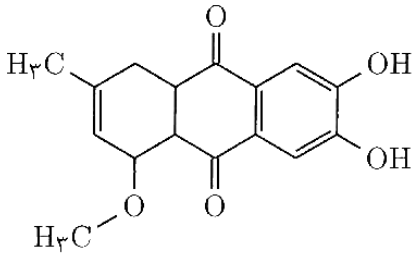
www.MAAKH.ir

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.

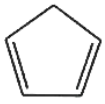
ترکیب E به کمک واکنش دیلز ـ آلدر و طی یک مرحله از دو ماده‌ی اولیه‌ی مناسب S1 و S2 تهیه می‌شود.



(E)

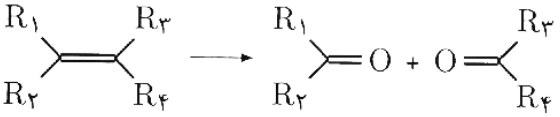
ب) ساختارهای S1 و S2 را رسم کنید.

سیکلوپنتادی‌ان (B) در دمای محیط فعالیت بالایی دارد و به آهستگی از طریق واکنش دیلز ـ آلدر به دی‌سیکلوپنتادی‌ان (C) با فرمول مولکولی $C_{۱۰}H_{۱۲}$ تبدیل می‌شود. دی سیکلوپنتادی‌ان (C) با مصرف دو مول گاز هیدروژن به‌طور کامل اشباع شده و به ترکیب D تبدیل می‌شود. ساختارهای C و D را رسم کنید.

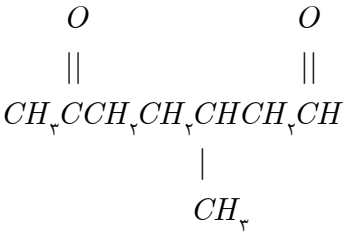


(B)

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



پ) ترکیب M با فرمول مولکولی $C_{۸}H_{۱۴}$ به کمک واکنش دیلز ـ آلدر از مواد اولیه‌ی S3 و S4 تحت شرایط مناسب تهیه می‌شود. از اوزونولیز M، ترکیب G به‌دست 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.