

سوال ۱- تشریحی (۱۵ نمره): استخراج نیکل

جواب سوال را **حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه** بنویسید. در کلیه بخش‌های سوال که نیاز به محاسبه دارند، نمره‌ها مربوط به جواب آخر است و در صورتی تعلق می‌گیرد که محاسبات نوشته شده و درست باشند.

فلز نیکل و ترکیبات آن از جمله کاتالیست‌های بسیار ارزشمند در فرآیندهای شیمیایی و صنایع پتروشیمی و نفت هستند. کشور ایران فاقد منابع و معادن کافی نیکل بوده و همواره بازیابی نیکل از کاتالیست‌های آن بسیار مهم و ارزشمند می‌باشد. در اغلب معادن شناخته شده نیکل، این فلز در فرم سولفیدی خود پیدا می‌شود که در کنار آن سولفید آهن (II) و سولفید مس (I) نیز یافت می‌شود. فرآیند استخراج نیکل شامل مراحل زیر است:

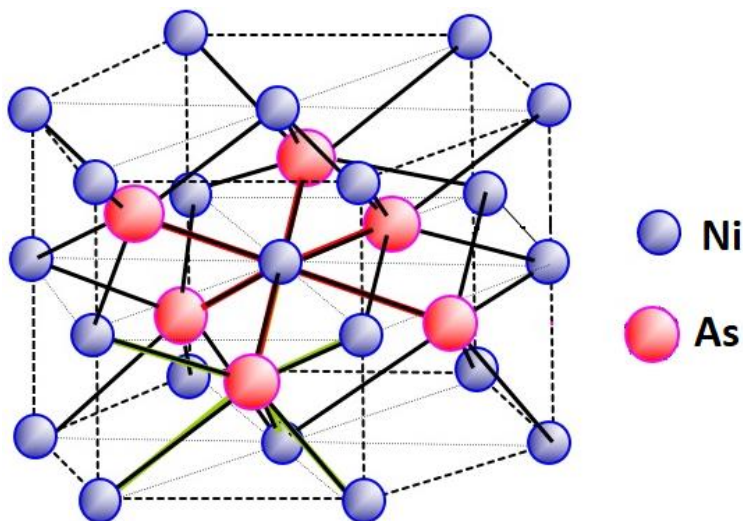
- **مرحله ۱:** سنگ معدن تغلیظ شده در حضور هوا و سیلیکا (SiO_2) ذوب می‌شود. انجام این فرآیند منجر به حذف آهن به صورت FeSiO_3 می‌شود که به صورت سریاره خارج می‌شود.
- **مرحله ۲:** لایه‌ی رویی باقیمانده از مرحله ۱ نقره‌ای رنگ و شامل Cu_2S است؛ لایه زیرین سیاه رنگ بوده و شامل Ni_2S_3 می‌باشد. این دو لایه به صورت مکانیکی از هم جدا می‌شوند.
- **مرحله ۳:** ترکیب Ni_2S_3 در حضور هوا حرارت داده می‌شود و تبدیل به جامد سبزرنگی می‌گردد.
- **مرحله ۴:** واکنش جامد سبز رنگ مرحله ۳ در حضور گاز-آب (مخلوط H_2 و CO) در دمای 50°C منجر به تشکیل یک کمپلکس فرار با جرم مولکولی 170.73 gmol^{-1} و برخی ترکیبات جانبی دیگر می‌شود.
- **مرحله ۵:** تجزیه‌ی حرارتی کمپلکس مرحله ۴ در حضور هوا و در دمای 230°C منجر به تشکیل Ni جامد خالص می‌شود.

۱-۱- (۲ نمره) درستی یا نادرستی هر یک از عبارتهای زیر را در خصوص مرحله ۴ تعیین کنید. عبارت درست را با حرف "ص" و عبارت نادرست را با حرف "غ" داخل کادر داده شده در پاسخ نامه مشخص کنید.

- گاز H_2 با یون‌های نیکل واکنش داده و باعث کاهش آن می‌شود.
- کمپلکسی مولکولی از نیکل فلزی با CO تشکیل می‌شود.
- فقط گاز CO باعث کاهش یون‌های نیکل می‌شود.
- هر دو گاز H_2 و CO باعث کاهش یون‌های نیکل می‌شوند.

۱-۲- (۴ نمره) معادلات واکنش‌های موازنه شده‌ی مراحل ۱، ۳، ۴ و ۵ را در کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

نیکل خالص با عناصر مختلفی نظیر As ، Al ، Cd ، Cr و Zn تشکیل آلیاژ می‌دهد. برخی از این آلیاژها دارای ساختار بلوری هستند. سلول واحد Ni_xAs_y در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار سلول واحد Ni_xAs_y

۱-۳- (۲ نمره) - اعداد کوئوردیناسیون و همچنین آرایش هندسی را برای اتم‌های Ni و As در جدول داده شده در پاسخ‌نامه بنویسید. آرایش هندسی هر کدام از اتم‌ها را از بین آرایش‌های زیر انتخاب کنید:

هشت وجهی، چهار وجهی، هرم مربع القاعده، منشور مثلثی، ضد منشور مثلثی، دوهیمی مثلثی

۱-۴- (۱ نمره) - مقادیر x و y را بدست آورید و در کادرهای داده شده در پاسخ‌نامه بنویسید. (نمره این بخش در صورتی تعلق می‌گیرد که x و y هر دو درست باشند.)

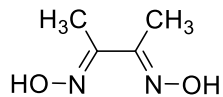
دوپ کردن نیکل اکسید با لیتیم اکسید منجر به تشکیل جامد سیاه رنگ $Li_xNi_{1-x}O$ می‌شود که می‌تواند به عنوان یک نیمه‌رسانا عمل کند.

۱-۵- (۲ نمره) درستی یا نادرستی هر یک از عبارات‌های زیر را در کادرهای داده شده در پاسخ‌نامه تعیین کنید. عبارت درست را با حرف "ص" و عبارت نادرست را با حرف "غ" داخل کادر داده شده در پاسخ‌نامه مشخص کنید.

- ترکیب $Li_xNi_{1-x}O$ دارای مکان‌های خالی کاتیونی و آنیونی است.
- ترکیب $Li_xNi_{1-x}O$ دارای نیکل با عدد اکسایش صفر است.
- دوپ کردن NiO با لیتیم باعث تشکیل نیکل با اعداد اکسایش مختلف (mixed valance) می‌شود.
- ترکیب $Li_xNi_{1-x}O$ یک نیمه‌رسانا نوع p است.

آلیاژهای متعددی از نیکل نظیر فولاد ضدزنگ (stainless steel)، نیکروم (nichrome) و کوپرونیکل (cupronickel) با کاربردهای مختلف در صنعت وجود دارند. فولاد ضدزنگ شامل ۷۳ درصد آهن، ۱۸ درصد کروم و ۸ درصد نیکل است. یک نمونه صنعتی از فولاد ضدزنگ برای تعیین مقدار نیکل آن به روش شیمیایی مورد آنالیز قرار گرفت:

در این روش با افزودن ۲ مول لیگاند کی‌لیت دودندانه دی‌متیل‌گلی‌اکسیم $[CH_3C(NO_2)C(NO_2)CH_3]$ به نمونه، رسوب قرمز تیره $C_8H_{14}O_4N_4Ni$ تشکیل می‌شود. ساختار شیمیایی دی‌متیل‌گلی‌اکسیم در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. ساختار شیمیایی دی‌متیل‌گلی‌اکسیم

۱-۶- (۲ نمره) - ساختار ترکیب $C_8H_{14}O_4N_4Ni$ را رسم نمایید.

مقدار ۱/۴ گرم فولاد ضدزنگ در تیزاب سلطانی حل شد و فلزات آهن و کروم آن با روشهای مشخصی از محلول جدا شدند. سپس محلول باقیمانده با افزودن آب مقطر تا رسیدن به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق شد و به ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول رقیق شده ترکیب دی‌متیل‌گلی‌اکسیم افزوده شد که منجر به تشکیل ۰/۰۵۳۲ گرم رسوب قرمز رنگ گردید.

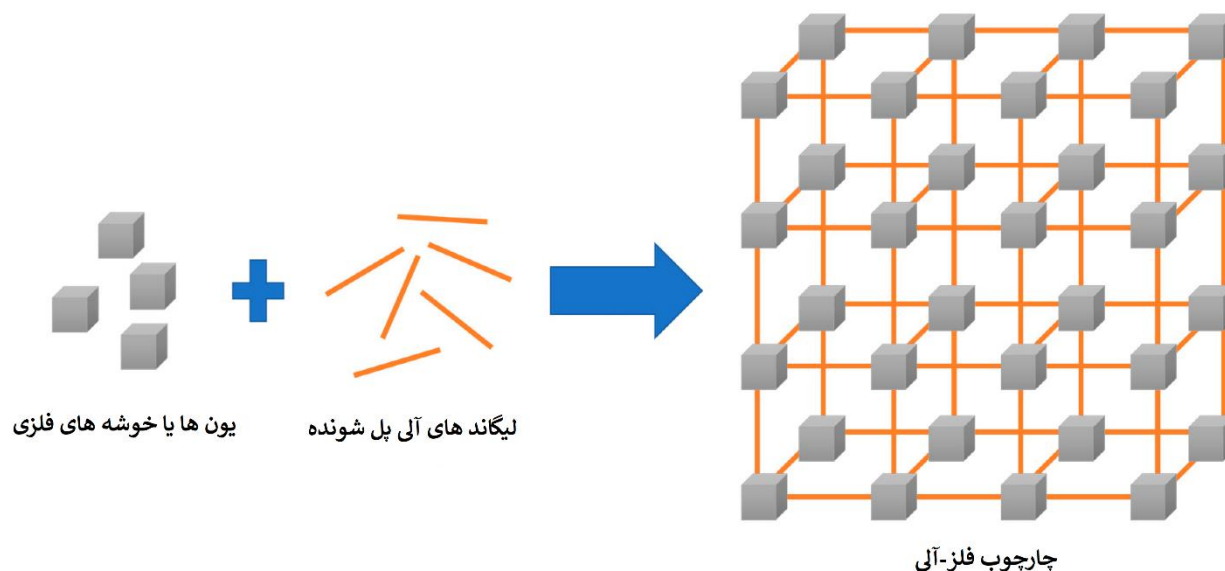
۱-۷- (۲ نمره) - درصد نیکل در نمونه‌ی آنالیز شده را تا سه رقم بامعنی به دست آورید.

(N=۱۴/۰۱ ، O=۱۶/۰۰ ، H=۱/۰۰۸ ، C=۱۲/۰۱ ، Ni=۵۸/۶۹)

سوال ۲-تشریحی (۱۴ نمره): چارچوب‌های فلز-آلی

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید. در کلیه بخش‌های سوال که نیاز به محاسبه دارند، نمره‌ها مربوط به جواب آخر است و در صورتی تعلق می‌گیرد که محاسبات نوشته شده و درست باشند.

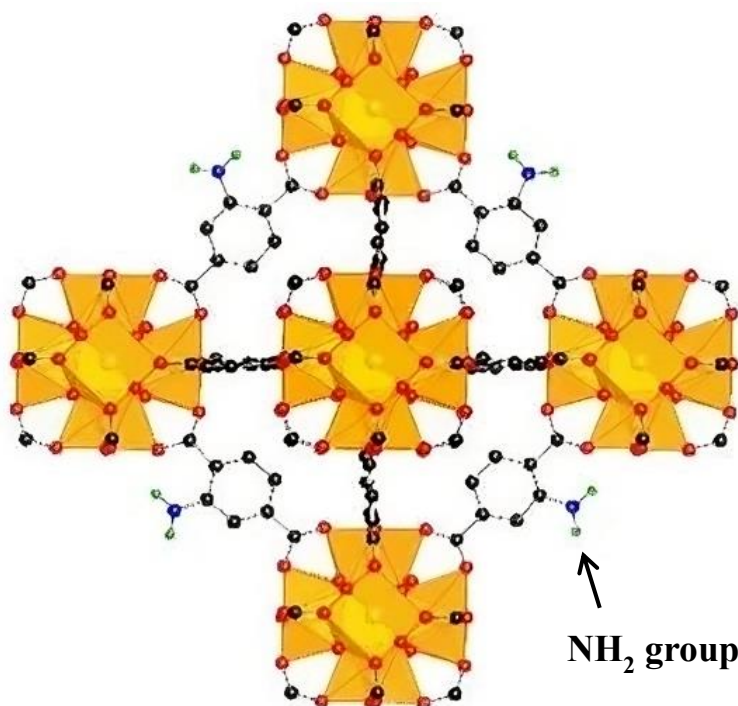
چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخلی هستند که از طریق پیوند لیگاندهای آلی پل‌شونده (Linker) با مراکز فلزی در سه بعد رشد می‌کنند. سنتز MOF ها به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. تنوع ساختاری چارچوب‌های فلز-آلی به طور عمده به دلیل تنوع لیگاندهای آلی با اندازه‌ها و گروه‌های عاملی مختلف است. بنابراین می‌توان چارچوب‌های فلز-آلی بسیار متنوعی با سطح ویژه‌ی زیاد برای کاربردهای مختلفی از جمله جذب، جداسازی و کاتالیزگری طراحی کرد.



شکل ۱- شمایی کلی از تهیه چارچوب‌های فلز-آلی

پژوهشگران یک چارچوب فلز-آلی به نام **UiO-66** از واکنش یک ترکیب خوشه‌ای (Cluster) با فرمول $Zr_6O_4(OH)_4(HCO_2)_{12}$ و لیگاند ۱،۴-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید (ترفتالیک اسید) سنتز کرده‌اند. این چارچوب فلز-آلی دارای سطح ویژه بسیار بالای ۱۲۰۰ متر مربع بر گرم است.

در ساختار **UiO-66** هر خوشه‌ی زیرکونیوم به ۱۲ لیگاند ترفتالیک اسید متصل است و هر لیگاند میان دو خوشه پل زده‌است. در صورت جایگزین کردن ترفتالیک اسید با ۲-آمینو ترفتالیک اسید ساختار کلی **UiO-66** تغییر نخواهد کرد. بخشی از ساختار **UiO-66-NH₂** در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- بخشی از ساختار UiO-66-NH_2 . خوشه‌های زیرکونیوم به رنگ نارنجی نمایش داده شده‌اند.

اگر UiO-66-NH_2 در دمای 600°C درجه سلسیوس حرارت داده شود به طور کامل می‌سوزد و جامد سفیدرنگی بر جا می‌ماند.

۲-۱- (۲ نمره) درصد وزنی لیگاند پل شونده در ساختار UiO-66-NH_2 چقدر است؟

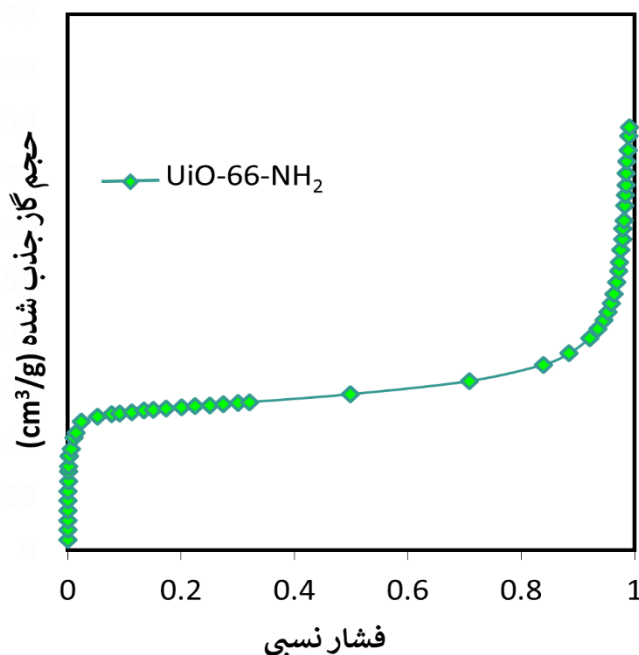
۲-۲- (۳ نمره) درصد کاهش وزن در اثر سوختن چه مقدار خواهد بود؟ ($\text{H}=1, \text{N}=14, \text{O}=16, \text{C}=12, \text{Zr}=91/22$)

یکی از روش‌های محاسبه سطح ویژه جامدات متخلخل، قرار دادن آن‌ها در معرض گاز نیتروژن در دمای پایین و دنبال کردن حجم گاز جذب شده با افزایش فشار است. برای UiO-66-NH_2 و در فشار نسبی ۰.۲۰ درصد، تمام سطح جامد از یک تک‌لایه گاز نیتروژن پوشیده شده است.

۲-۳- (۲ نمره) اگر مقدار گاز نیتروژن جذب شده برابر ۶ میلی‌مول بر گرم باشد، با در نظر گرفتن سطح مقطع 0.324 نانومتر مربع برای مولکول نیتروژن، سطح ویژه UiO-66-NH_2 را به طور تقریبی بر حسب مترمربع بر گرم حساب کنید.

۴-۲- (۱ نمره) نمودار جذب گاز نیتروژن برای UiO-66-NH_2 در شکل ۳ نشان داده شده است. در فشار نسبی حدود ۰/۲، کل سطح جامد از یک تک‌لایه مولکول نیتروژن پوشیده می‌شود. دلیل افزایش ناگهانی حجم گاز جذب شده در فشار نسبی حدود ۰/۹ کدام گزینه است؟ با علامت ضریب در کادر داده شده در پاسخ‌نامه مشخص کنید.

- کامل شدن جذب تک‌لایه
- شروع جذب چندلایه
- پر شدن حفره‌ها



شکل ۳- نمودار جذب گاز نیتروژن

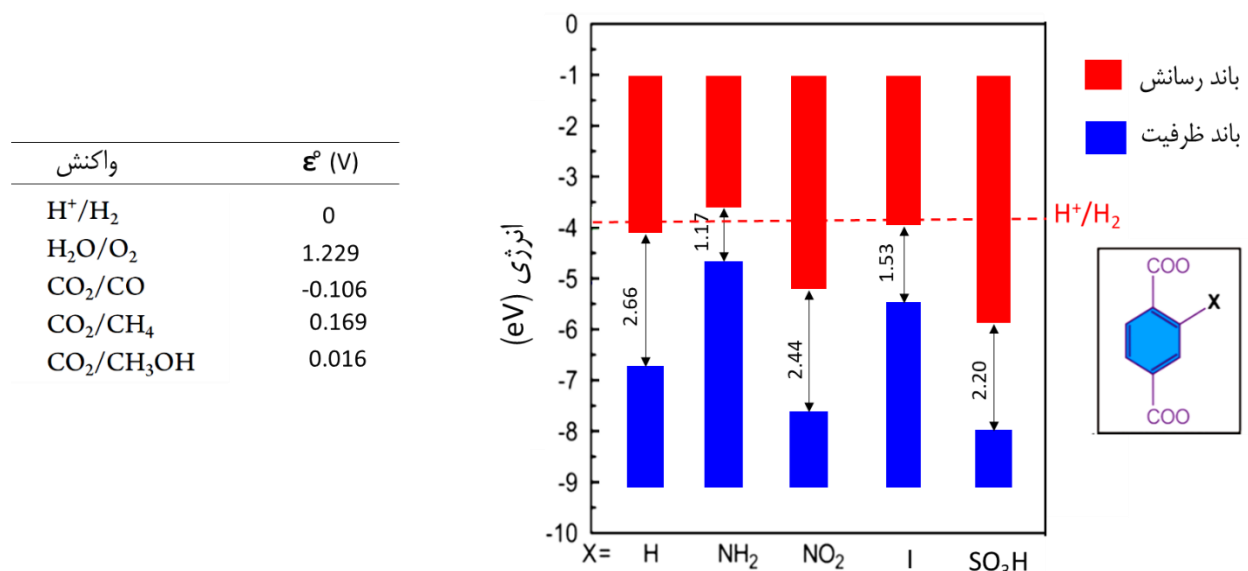
با توجه به وجود گروه عاملی $-\text{NH}_2$ در ساختار UiO-66-NH_2 ، می‌توان از این ترکیب برای جذب یون‌های مس از طریق کوئوردینه شدن مس با گروه آمین، استفاده کرد. برای این منظور مقدار مشخصی از UiO-66-NH_2 به مدت ۲ ساعت در معرض یک لیتر محلول یک میلی‌مولار از مس نترات قرار گرفت. پس از جذب یون‌های مس، ترکیب UiO-66-NH_2 از محلول جدا شده و سپس در خلأ خشک شد. پس از آن جاذب در محلول اسیدی به طور کامل تخریب (هضم) شد و میزان یون‌های مس و زیرکونیوم آن تعیین گردید. غلظت یون مس ۴۴۰ ppm و زیرکونیوم ۱۷۷۰ ppm در محلول هضم‌شده گزارش شد.

۵-۲- (۲ نمره) جرم Cu^{2+} جذب‌شده به ازای یک گرم جاذب را محاسبه کنید. ($\text{Cu}=۶۳/۵۵$)

مشتملات دیگری از **UiO-66** با گروه‌های عاملی مختلف (**UiO-66-X**) برای کاربردهای فوتوکاتالیستی ساخته شده‌اند (شکل ۴). در این شکل سطح انرژی نوار (band) ظرفیت و نوار رسانش این ترکیبات نشان داده شده است. زمانی که انرژی فوتون تابیده شده بیشتر از شکاف انرژی (band gap) باشد، الکترون در نوار ظرفیت برانگیخته شده و به نوار رسانش می‌رود و همچنین حفره‌ای در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود. الکترون‌های برانگیخته شده و حفره‌های ایجاد شده به ترتیب عامل واکنش‌های کاهش و اکسایش هستند.

۲-۶- (۲ نمره) با توجه به شکل ۴، کدام یک از این ترکیبات برای کاهش CO_2 به متانول مناسب تر است؟

۲-۷- (۲ نمره) اگر از لامپ نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) برای برانگیختگی استفاده شود، کدامیک از این ترکیبات درصد بیشتری از کل نور تابیده شده را جذب می‌نماید؟



شکل ۴- نوار ظرفیت و رسانش ترکیبات مختلف با فرمول کلی **UiO-66-X** ($X = \text{H}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{I}, \text{SO}_3\text{H}$) و پتانسیل استاندارد ردوکس برخی از واکنش‌های شیمیایی

سوال ۳-تشریحی (۱۶ نمره): نارنجی ناپایدار

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید. در کلیه بخش‌های سوال که نیاز به محاسبه دارند، نمره‌ها مربوط به جواب آخر است و در صورتی تعلق می‌گیرد که محاسبات نوشته شده و درست باشند.

بر اثر واکنش برم و اکسیژن تحت تخلیه‌ی الکتریکی در 50°C ، جامد نارنجی رنگ X تولید می‌گردد. این ترکیب ناپایدار در دماهای بالاتر از 50°C تجزیه شده و ترکیب Y و گاز اکسیژن تولید می‌کند. برای آنالیز ترکیبات X و Y به صورت زیر عمل می‌کنیم:

ابتدا جرم مشخص و یکسانی از X یا Y را برداشته و وارد محلول آبی KI می‌کنیم. یُد آزاد شده در این واکنش با محلول سدیم تیوسولفات 0.2 M تیتیر می‌شود. پس از اتمام این تیتراسیون، محلول حاصل که اکنون حاوی یون‌های I^- و Br^- است را با محلول نقره نیترات 0.1 M تیتیر می‌کنیم. با استفاده از روش‌های دستگاهی برای تشخیص نقطه‌ی پایانی تیتراسیون، نقاط پایانی مجزایی برای I^- و Br^- به دست می‌آید. در جدول زیر حجم سدیم تیوسولفات مصرفی و همچنین حجم نقره نیترات مورد استفاده (تنها مربوط به یون‌های Br^-) برای ترکیبات X و Y آمده است. ($\text{Br}=79.9$ ، $\text{O}=16$)

	0.2 M Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	0.1 M AgNO ₃ (mL)
X	۲۲/۳۵	۸/۹۴
Y	۱۹/۲۴	۹/۶۲

۳-۱- (۶ نمره) فرمول تجربی ترکیبات X و Y را به دست آورید.

۳-۲- (۵ نمره) معادله‌ی موازنه شده را برای واکنش‌های زیر در کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید:

-تولید X

-تجزیه‌ی X

-واکنش X با محلول KI

-واکنش Y با محلول KI

۳-۳- (۲ نمره) چه جرمی از ترکیبات X یا Y برای آنالیز استفاده شده است؟ (جرم یکسانی از X یا Y مورد آنالیز قرار گرفته است.)

۳-۴- (۳ نمره) بررسی‌های بیشتر نشان می‌دهد که ترکیب X دیامغناطیسی است و سه طول پیوند متفاوت $\text{Br}-\text{O}$ در آن مشاهده می‌شود. ساختار آن را در کادر داده شده در پاسخ نامه رسم کنید.

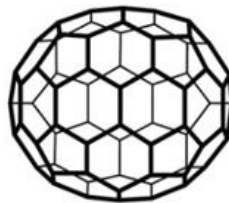
سوال ۴-تشریحی (۱۶ نمره): فولرن‌های درون گیر

جواب سوال را **حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه** بنویسید. در کلیه بخش‌های سوال که نیاز به محاسبه دارند، نمره‌ها مربوط به جواب آخر است و در صورتی تعلق می‌گیرد که محاسبات نوشته شده و درست باشند.

فولرن‌ها از طریق تخلیه‌ی الکتریکی بین الکترودهای گرافیتی تهیه می‌شوند. برای مثال، ساختار دو فولرن C_{60} و C_{70} در زیر آمده‌است.



C_{60}



C_{70}

در صورتی که این تخلیه‌ی الکتریکی در اتمسفری از گازهای نجیب انجام شود، ترکیبات فولرن درون گیر (Endohedral Fullerene) تشکیل می‌شوند که در آن‌ها یک اتم گاز نجیب درون فولرن به دام می‌افتد. شکل زیر نشان‌دهنده‌ی $He@C_{60}$ است که در آن یک اتم هلیم درون قفس C_{60} گیر افتاده است.



$He@C_{60}$

اتم گیرافتاده درون قفس، ساکن نیست و می‌تواند ارتعاش کند. در یک مدل ساده‌انگارانه، انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش اتم گیرافتاده با قفس فولرنی را می‌توان به صورت زیر نوشت که در آن x و y و z مختصات اتم گیرافتاده هستند. در این معادله، مبدأ مختصات را در مرکز قفس فولرن در نظر می‌گیریم. مقدار عددی ثابت‌های نیرو (k_x ، k_y و k_z) بستگی به نوع قفس فولرنی دارند.

$$U(x, y, z) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$$

با حل معادله‌ی شرودینگر برای این سیستم، سطوح انرژی ارتعاشی به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$E_{n_x n_y n_z} = X(n_x + \frac{1}{2}) + Y(n_y + \frac{1}{2}) + Z(n_z + \frac{1}{2})$$

که در آن n_x ، n_y و n_z اعداد کوانتومی صحیح و غیرمنفی هستند. X و Y و Z ثابت‌هایی از جنس انرژی و وابسته به جرم اتم گیرافتاده (m) و ثابت‌های نیرو (k) هستند. ($\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$ Js)

$$X = \hbar \sqrt{\frac{k_x}{m}}$$

$$Y = \hbar \sqrt{\frac{k_y}{m}}$$

$$Z = \hbar \sqrt{\frac{k_z}{m}}$$

ثابت‌های نیرو برای فولرن‌های C₆₀ و C₇₀ به صورت زیر هستند که در آن C یک ثابت است.

$$C_{60} : k_x = k_y = k_z = 0.9 C$$

$$C_{70} : k_x = k_y = 1.27 k_z = C$$

۴-۱- (۳ نمره) چرا هر سه ثابت نیرو برای C₆₀ با هم برابرند اما برای C₇₀ یکی از آن‌ها با بقیه فرق دارد؟ یکی از گزینه‌های زیر را با علامت ضریدر در کادر داده‌شده در پاسخ‌نامه مشخص کنید.

- جرم قفس در C₇₀ بیشتر است.
- قفس C₆₀ پایدارتر است و بنابراین اتم گیر افتاده برهم کنش ضعیف‌تری با آن دارد.
- قفس C₆₀ کروی است اما قفس C₇₀ بیضی‌گون است.
- برخی از اتم‌های کربن در C₇₀، الکترون‌های آزاد جهت تشکیل پیوند با اتم گیرافتاده دارند.

در یک آزمایش، تخلیه‌ی الکتریکی بین الکترودهای گرافیتی در حضور مخلوطی از گازهای هلیوم و گاز نجیب مجهول G انجام می‌شود تا مخلوطی از چهار فولرن درون گیر حاصل شود:

G@C ₆₀	G@C ₇₀	He@C ₇₀	He@C ₆₀
-------------------	-------------------	--------------------	--------------------

طیف ارتعاشی این مخلوط مورد بررسی قرار گرفت. برخی از پیک‌های مشاهده‌شده در این طیف در جدول زیر آمده است. همه‌ی انتقالات مشاهده‌شده از حالت پایه‌ی ارتعاشی ($n_x = n_y = n_z = 0$) انجام شده‌اند.

شماره‌ی پیک	عدد موجی (cm^{-1})
۱	۵۱/۲۳
۲	۱۰۹/۵۴
۳	۱۱۵/۴۸
۴	۱۶۴/۳۲
۵	۱۷۳/۲۰
۶	۲۱۱/۴۲
۷	۳۲۴/۰۰
۸	۳۴۴/۵۷
۹	۳۴۶/۴۰
۱۰	۵۲۷/۱۴

یک دانش‌پژوه توانست پس از تلاش فراوان مشخص کند هر یک از پیک‌های مشاهده‌شده، مربوط به کدامیک از چهار ترکیب بالا بوده و ناشی از انتقال به کدام تراز برانگیخته‌ی ارتعاشی است. اما وی فراموش کرد نتایج کار خود را به درستی ثبت کند. در جدول صفحه بعد، اطلاعاتی که این دانش‌پژوه برای پیک‌های مختلف به دست آورده بود آمده‌است اما مشخص نیست که کدام سطر از این جدول مربوط به کدام شماره‌ی پیک در جدول بالا است.

حالت برانگیخته (n_x, n_y, n_z)	ماده	
(1, 0, 0)	He@C ₆₀	آ
(0, 2, 0)	He@C ₆₀	ب
(2, 0, 0)	G@C ₆₀	ج
(0, 0, 3)	G@C ₆₀	د
(0, 1, 1)	He@C ₇₀	ه
(2, 0, 1)	He@C ₇₀	و
(0, 0, 2)	He@C ₇₀	ز
(1, 0, 3)	G@C ₇₀	ح
(0, 0, 1)	G@C ₇₀	ط
(0, 2, 0)	G@C ₇₀	ی

۲-۴- (۱ نمره) پیش‌بینی می‌کنید کدامیک از سطرهای بالا (آ تا ی) مربوط به پیک شماره ۱ باشد که دارای کمترین انرژی است؟ (فقط حرف مربوط به سطر را بنویسید)

۳-۴- (۳ نمره) گاز نجیب مجهول G را پیدا کنید. (He=۴ ، Ne=۲۰ ، Ar=۴۰ ، Kr=۸۴ ، Xe=۱۳۱)

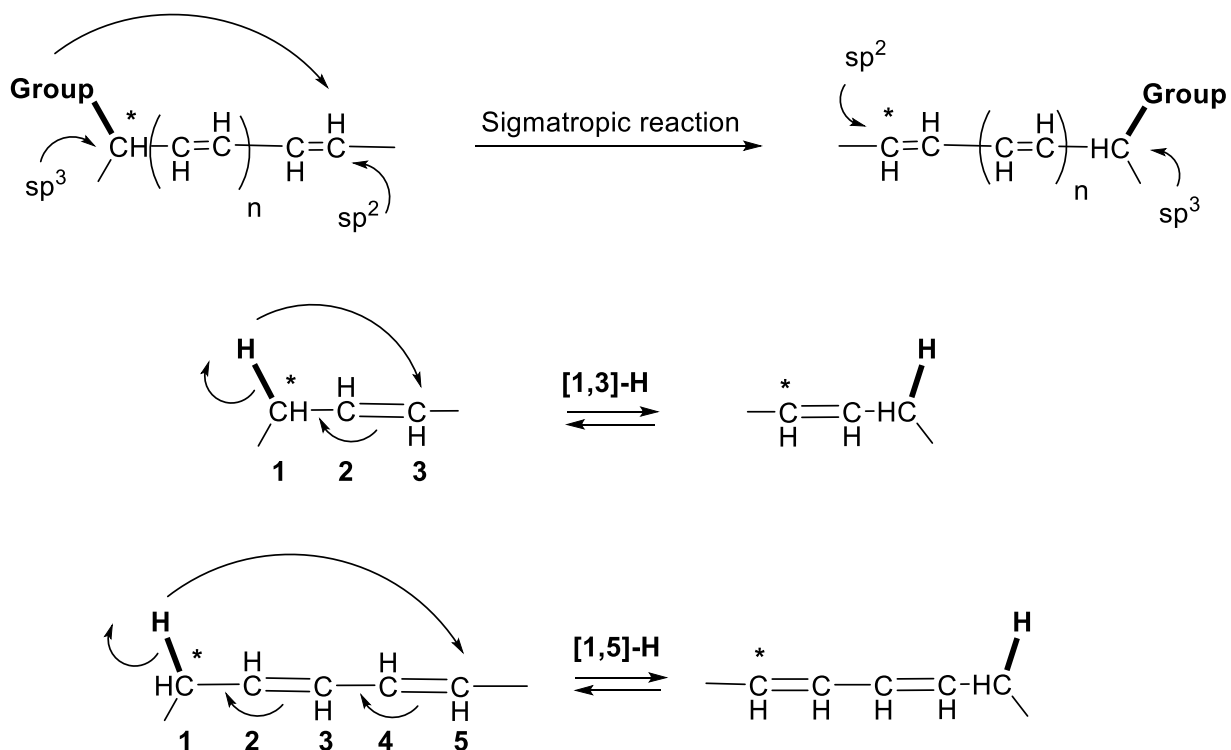
۴-۴- (۹ نمره) سطر مربوط به بقیه‌ی پیک‌ها (۲ تا ۱۰) را تعیین کنید. فقط حرف مربوطه را بنویسید.

سوال ۵-تشریحی (۱۹ نمره): شیمی فسفول و واکنش‌های سیگماتروپی

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

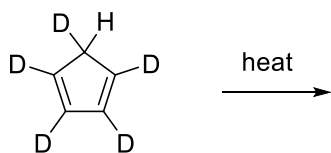
در ترکیباتی که در ساختار آن‌ها پیوند دوگانه (مزدوج) وجود دارد در شرایط مناسب واکنش‌های سیگماتروپی انجام می‌شود. در این واکنش‌ها، یک اتم یا یک گروه که در مجاورت سیستم پای قرار دارد (روی اتم کربن با هیبرید sp^3 در شکل ۱) با الکترون‌های خود به انتهای سیستم پای منتقل می‌شود و پیوند(های) پای جابه‌جا می‌شوند. اگر در ساختار ترکیب چند پیوند دوگانه‌ی مزدوج وجود داشته باشد، این گروه به انتهای سیستم پای مهاجرت می‌کند.

شکل ۱ شمای کلی واکنش‌های سیگماتروپی و نحوه‌ی نامگذاری این واکنش‌ها را نمایش می‌دهد. برای مثال، $[1,3]-H$ مهاجرت H به کربن شماره ۳ و $[1,5]-H$ مهاجرت H به کربن شماره ۵ را در شکل ۱ نشان می‌دهد. اعداد ۳ و ۵ (در داخل کروشه) شماره کربنی را نشان می‌دهند که جا به جایی یا مهاجرت یک اتم (یا گروه) به آن ختم می‌شود.



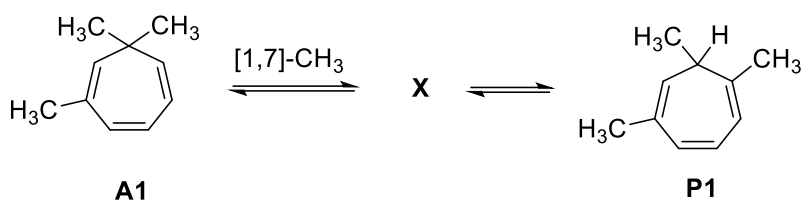
شکل ۱. نمایش واکنش‌های سیگماتروپی

۵-۱- (۲ نمره) ترکیب زیر بر اثر واکنش سیگماتروپی $[1,5]$ در شرایط مناسب دو محصول مختلف به دست می‌دهد. با توجه به اطلاعات بالا، ساختار آن‌ها را در کادرهای داده‌شده در پاسخ‌نامه رسم کنید.

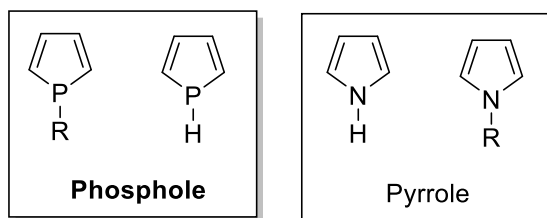


واکنش‌های سیگماتروپی محدود به جابه‌جایی و مهاجرت اتم‌های هیدروژن نمی‌شوند و گروه‌هایی نظیر آلکیل و آریل (مانند حلقه‌های بنزی) نیز در این واکنش شرکت می‌کنند.

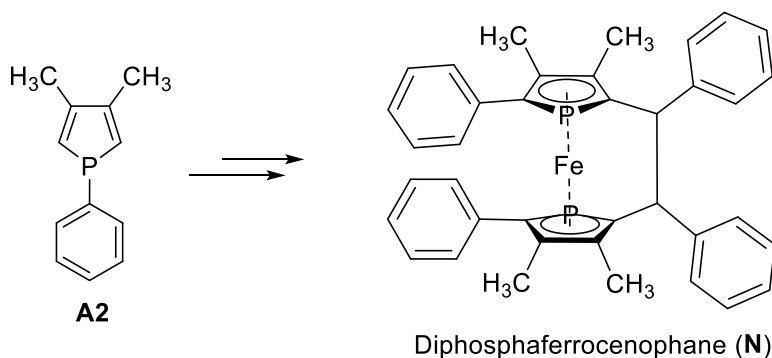
۲-۵- (۲ نمره) ترکیب **A1** در شرایط مناسب طی دو مرحله به محصول **P1** تبدیل می‌شود. ترکیب حدواسط **X** در نتیجه یک واکنش $[1,7]-CH_3$ تشکیل می‌شود و سپس از طریق یک واکنش سیگماتروپی به محصول **P1** تبدیل می‌شود. در کادرهای داده شده در پاسخ‌نامه، ساختار حدواسط **X** را رسم کنید و روی فلش نوع واکنش سیگماتروپی که منجر به تشکیل **P1** می‌شود را مانند مثال‌های بالا بنویسید.



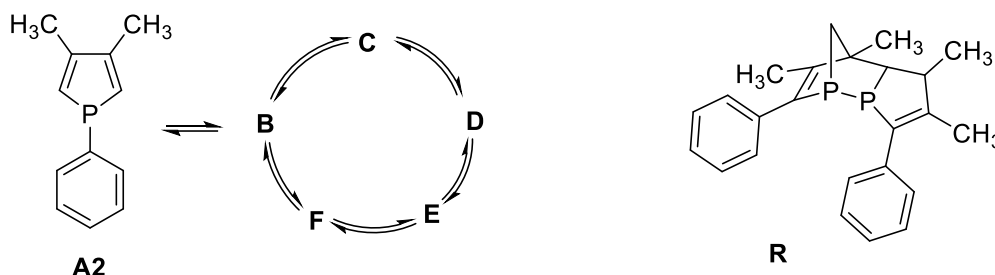
پیرول‌ها و فسفول‌ها از جمله هتروسیکل‌های پنج‌عضوی غیر اشباع هستند. به دلیل کاربردهای متعدد فسفول‌ها، شیمی این دسته از ترکیبات در چند دهه‌ی اخیر مورد توجه قرار گرفته است.



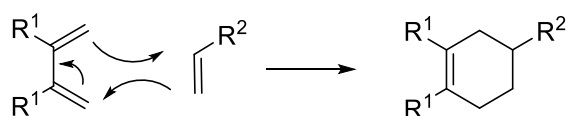
از فسفول **A2** طی چندین مرحله برای تهیه دی‌فسفایروسنوفن **N** استفاده شده است:



برای این منظور، فسفول **A2** در شرایط مناسب حرارت داده می‌شود. تحت این شرایط **A2** در نتیجه واکنش‌های سیگماتروپی ابتدا به فرآورده‌های **B**، **C**، **D**، **E** و **F** مطابق شکل زیر تبدیل می‌شود که اسکلت کربنی و فرمول مولکولی یکسانی دارند. از بین این فرآورده‌ها، تنها **F** یک فسفول است. در اثر حرارت دادن **A2**، در کنار تشکیل **B**، **C**، **D**، **E** و **F** ترکیب **R** نیز در نتیجه یک واکنش دیلز-آلدر بین دو تا از فرآورده‌های ذکر شده (**B** تا **F**) تشکیل می‌شود.

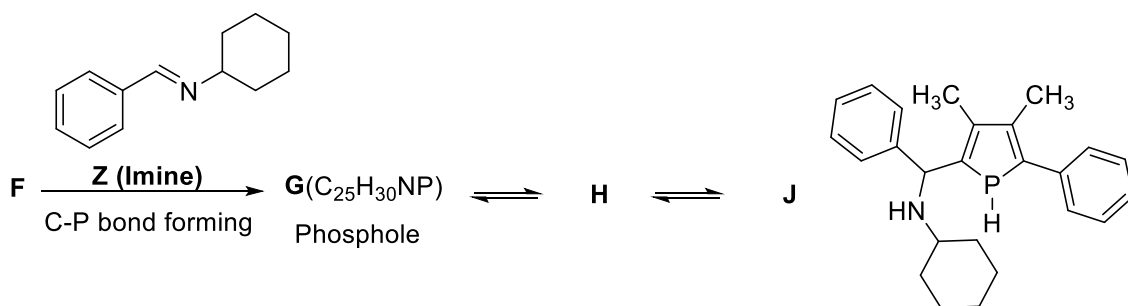


در زیر معادله کلی واکنش دیلز-آلدر داده شده است:



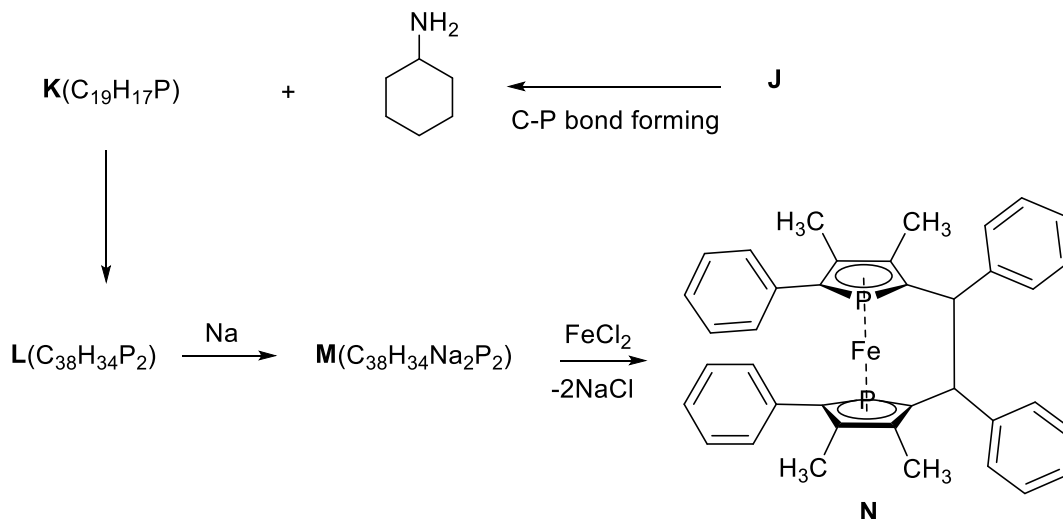
۳-۵- (۶ شماره) ساختارهای **B**، **C**، **D**، **E** و **F** را در کادرهای داده شده در پاسخ‌نامه رسم کنید.

از حرارت دادن فسفول **F** با ایمین **Z** در حضور یک کاتالیزور، همراه با تشکیل پیوند بین فسفر و کربن sp^2 ایمینی، ابتدا فسفول **G** ($C_{25}H_{30}NP$) به دست می‌آید. سپس **G** تحت همان شرایط حرارتی و در نتیجه واکنش‌های سیگماتروپی که پشت سرهم انجام می‌شوند، ابتدا به **H** و سپس به فسفول **J** تبدیل می‌شود که ساختار آن نشان داده شده است.



۴-۵- (۳ شماره) ساختارهای **G** و **H** را در کادرهای داده شده در پاسخ‌نامه رسم کنید.

در ادامه واکنش و در همان شرایط، **J** از طریق یک واکنش درون مولکولی که با تشکیل یک پیوند فسفر-کربن و آزاد شدن یک آمین همراه است به $\mathbf{K}(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{P})$ تبدیل می‌شود که یک حلقه‌ی سه‌تایی در ساختار خود دارد. سپس **K** در همان شرایط، از طریق یک واکنش بین مولکولی به $\mathbf{L}(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)$ تبدیل می‌شود که یک پیوند فسفر-فسفر در ساختار خود دارد. در مرحله بعد، از واکنش **L** با فلز سدیم، نمک $\mathbf{M}(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Na}_2\text{P}_2)$ به دست می‌آید. نهایتاً از واکنش **M** با FeCl_2 مشتقی از دی‌فسفایروسنوفن (**N**) به دست می‌آید.



۵-۵- (۶ نمره) ساختارهای **K**، **L** و **M** را در کادرهای داده شده در پاسخ نامه رسم کنید.

۱- نتایج آنالیز جرمی دو ترکیب A و B متشکل از مولیبدن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن به صورت زیر است. هر دو ترکیب در اثر حرارت بخارات بازی ایجاد می‌کنند. کدام عبارت در مورد این دو ترکیب صحیح است؟
(H=۱، N=۱۴، O=۱۶، Mo=۹۵/۹۵)

ترکیب	Mo%	O%
A	۴۸/۹۷	۳۲/۶۶
B	۶۱/۱۴	۳۳/۱۳

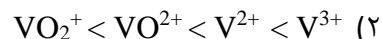
(۱) عدد اکسایش مولیبدن در این دو ترکیب متفاوت است.

(۲) در دما و فشار یکسان به ازای یک گرم از این ترکیبات، ترکیب B بر اثر حرارت حجم گاز بیشتری آزاد می‌کند.

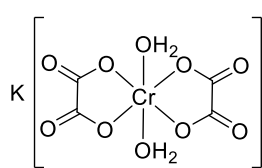
(۳) به ازای هر مول از مولیبدن، نسبت اکسیژن در این دو آنیون $\frac{A}{B} = 0.80$ است.

(۴) در ترکیب B پل‌های اکسیژنی وجود دارد.

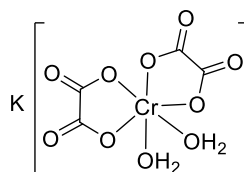
۲- وانادیم در محلول‌های آبی، یون‌های متفاوت با رنگ‌های متنوع تشکیل می‌دهد. برای مثال می‌توان به یون‌های V^{2+} (بنفش)، V^{3+} (سبز)، VO^{2+} (آبی) و VO_2^+ (زرد) اشاره کرد. کدام گزینه، ترتیب انرژی فوتون مرئی که این یون‌ها جذب می‌کنند به درستی نشان می‌دهد؟



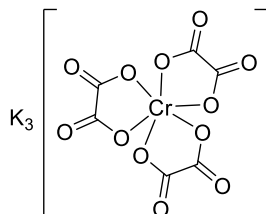
۳- کدام گزینه ترتیب انحلال‌پذیری ترکیبات زیر در آب را به درستی نشان می‌دهد؟



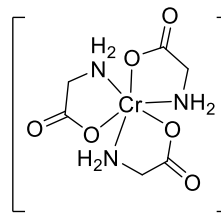
A



B



C



D

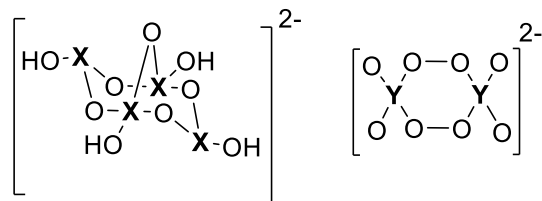
C>A>B>D (۴)

C>B>A>D (۳)

D>C>B>A (۲)

A>B>C>D (۱)

۴- با رعایت قاعده‌ی اکتت مشخص کنید که X و Y به کدام گروه جدول تناوبی تعلق دارند؟



Y=۵ ، X=۳ (۲)

Y=۵ ، X=۵ (۱)

Y=۴ ، X=۴ (۴)

Y=۷ ، X=۳ (۳)

۵- آلیاژی از آهن و کروم دارای ساختار بلورین با طول سلول واحد ۳۸۴/۵ pm است. اگر شعاع اتمی آهن pm ۱۹۴ و کروم pm ۱۳۹ باشد، این آلیاژ در کدام ساختار بلوری متبلور می‌شود؟

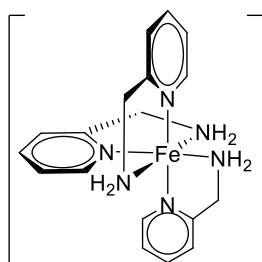
HCP (۴)

FCC (۳)

BCC (۲)

SC (۱)

۶- کمپلکس زیر دارای خاصیت تقاطع اسپینی (spin-crossover) است، به این معنا که تفاوت انرژی بین حالات پُر-اسپین و کم-اسپین (ΔE_{SCO}) کوچک بوده و این حالات را می‌توان با تغییر دما یا فشار به هم تبدیل کرد. در یک دمای مشخص، احتمال (p) اینکه یک مولکول از این کمپلکس در حالت پُر-اسپین باشد از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:



$$p = \frac{e^{-\frac{\Delta E_{SCO}}{RT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{SCO}}{RT}}}$$

کمپلکس بالا در دماهای پایین دیامغناطیسی است و با افزایش دما خصلت پارامغناطیسی پیدا می‌کند. اگر خصلت پارامغناطیسی این ماده در دمای ۲۳۰ K دقیقاً نصف مقدار بیشینه‌ی ممکن برای این ترکیب باشد، مقدار ΔE_{SCO} برای این ترکیب چند Jmol^{-1} است؟ ($R=۸/۳۱۴۵ \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

۱۹۱۲ (۴)

۲۸۶۸ (۳)

۳۸۲۴ (۲)

۲۱۰۱ (۱)

۷- تیزاب سلطانی یک اسید بسیار قوی است که از مخلوط کردن HNO_3 و HCl حاصل می‌شود و می‌تواند فلزات نجیب مانند طلا و پلاتین که واکنش‌پذیری کمی دارند را در خود حل کند. تیزاب سلطانی، هم اکسنده‌ی خوبی است و هم می‌تواند یون‌های فلزی اکسیدشده را با تشکیل کمپلکس کلرید پایدار کند:



یک شمش پلاتین به جرم یک اونس (۲۸/۳۵ گرم) حاوی مقداری ناخالصی طلا است. این شمش به طور کامل در تیزاب سلطانی حل شد و مخلوطی از گازهای NO و NO_2 به حجم ۹/۹۴ لیتر در شرایط STP آزاد گردید. این مخلوط گازی به طور کامل با ۷۰۴ میلی‌لیتر اکسیژن در شرایط STP واکنش می‌دهد. درصد خلوص شمش پلاتین چقدر بوده است؟ ($\text{Au}=۱۹۷, \text{Pt}=۱۹۵$)

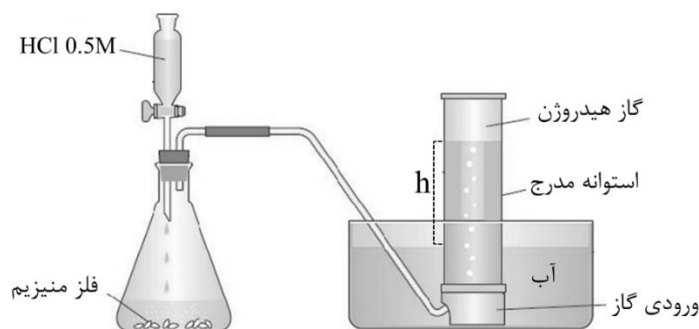
۵۱ (۴)

۷۹ (۳)

۹۷ (۲)

۹۲ (۱)

۸- برای اندازه‌گیری گاز هیدروژن آزاد شده از واکنش منیزیم با محلول HCl از روش زیر استفاده می‌شود. اگر در دمای ۲۲ درجه سلسیوس و فشار هوای ۶۶۰ mmHg حجم گاز هیدروژن آزاد شده از واکنش کامل فلز منیزیم با محلول HCl برابر ۱۰۰ میلی‌لیتر، ارتفاع آب در استوانه مدرج (h) برابر ۷ سانتیمتر، فشار بخار آب برابر ۱۹/۸ mmHg و چگالی جیوه و آب به ترتیب ۱۳/۵ و ۱/۰ گرم بر میلی‌لیتر باشند، وزن منیزیم بر حسب میلی‌گرم کدام است؟ (Mg = ۲۴/۳)



۸۴ (۴) ۵۷ (۳) ۸۴۰ (۲) ۵۷۰ (۱)

۹- با توجه به خصلت‌های اسیدی داده‌شده، کدام گزینه قدرت پیوند M-O در یون‌های $[M(OH_2)_6]^{n+}$ را به درستی نشان می‌دهد؟

یون فلزی هیدراته	pK_a
$[Mg(OH_2)_6]^{2+}$	۱۱/۴
$[Mn(OH_2)_6]^{2+}$	۱۰/۶
$[Ni(OH_2)_6]^{2+}$	۹/۸۶

$Ni^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+}$ (۲) $Mg^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$ (۱)
 $Ni^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ (۴) $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+}$ (۳)

۱۰- معادله‌ی انحلال‌پذیری ماده‌ی X در اتانول بر حسب دما (درجه سلسیوس) به صورت زیر است:

$$S = aT + b$$

در دمای صفر درجه سلسیوس درصد جرمی X در محلول سیرشده، ۱۰ درصد و در دمای ۱۰ درجه سلسیوس، ۲۰ درصد است. اگر ۱۰۰ گرم محلول سیرشده X را از دمای ۶۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس خنک کنیم چند گرم رسوب ته نشین می‌شود؟ (انحلال‌پذیری = گرم ماده‌ی حل‌شونده در ۱۰۰ گرم اتانول)

۱۵/۱ (۴) ۱۴/۳ (۳) ۱۷/۳ (۲) ۱۸/۰ (۱)

۱۱- با توجه به شکل زیر برای تشکیل مولکول دو اتمی **AB**، چه تعداد از برهم‌کنش‌های زیر منجر به تشکیل اربیتال مولکولی ناپیوندی (non-bonding) می‌شوند.

$$d_{x^2-y^2}(A) + d_{xy}(B)$$

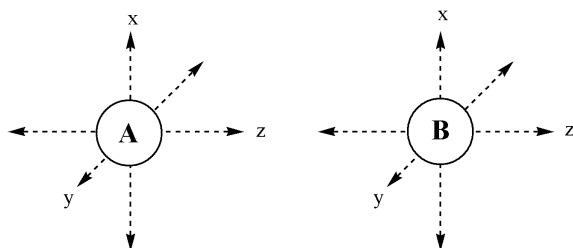
$$d_z^2(A) + p_z(B)$$

$$d_{xz}(A) + p_x(B)$$

$$d_{x^2-y^2}(A) + d_{x^2-y^2}(B)$$

$$d_{yz}(A) + d_{xy}(B)$$

$$d_{xz}(A) + d_z^2(B)$$



(۴) پنج

(۳) چهار

(۲) سه

(۱) دو

۱۲- هیدروژن کربنات‌های فلزات قلیایی طبق واکنش زیر بر اثر حرارت تجزیه می‌شوند. کدام گزینه ترتیب ΔG° در دمای ۲۵ درجه سلسیوس را برای تجزیه‌ی این ترکیبات به درستی نشان می‌دهد؟



$$NaHCO_3 > KHCO_3 > RbHCO_3 > CsHCO_3 \quad (۱)$$

$$RbHCO_3 > CsHCO_3 > NaHCO_3 > KHCO_3 \quad (۲)$$

$$KHCO_3 > RbHCO_3 > CsHCO_3 > NaHCO_3 \quad (۳)$$

$$CsHCO_3 > RbHCO_3 > KHCO_3 > NaHCO_3 \quad (۴)$$

۱۳- کدام گزینه ترتیب طول پیوند P—P را در ترکیبات زیر در حالت گازی به درستی نشان می‌دهد؟ (از اثرات ازدحام فضایی گروه‌ها صرف نظر کنید)

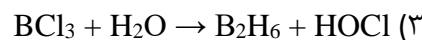
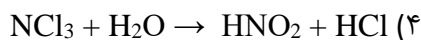
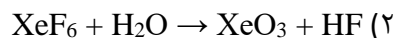
$$P_2H_4 < P_2F_4 = P_2(CH_3)_4 \quad (۲)$$

$$P_2(CH_3)_4 < P_2F_4 < P_2H_4 \quad (۱)$$

$$P_2F_4 < P_2H_4 < P_2(CH_3)_4 \quad (۴)$$

$$P_2F_4 < P_2(CH_3)_4 < P_2H_4 \quad (۳)$$

۱۴- کدام واکنش هیدرولیز به درستی نوشته شده است؟



۱۵- برای دوپ کردن نمک NaCl با آلومینیوم، ۱۰۰ گرم NaCl را به همراه ۳۴ میلی‌گرم $AlCl_3$ حرارت می‌دهیم تا جامدی با ساختار NaCl تشکیل شود که در آن برخی از یون‌های Na^+ با Al^{3+} جایگزین شده‌اند. نوع و تعداد حفره‌ها به ازای یک مول NaCl در این ساختار کدام است؟ ($Na=۲۳$ ، $Al=۲۷$ ، $Cl=۳۵/۵$)

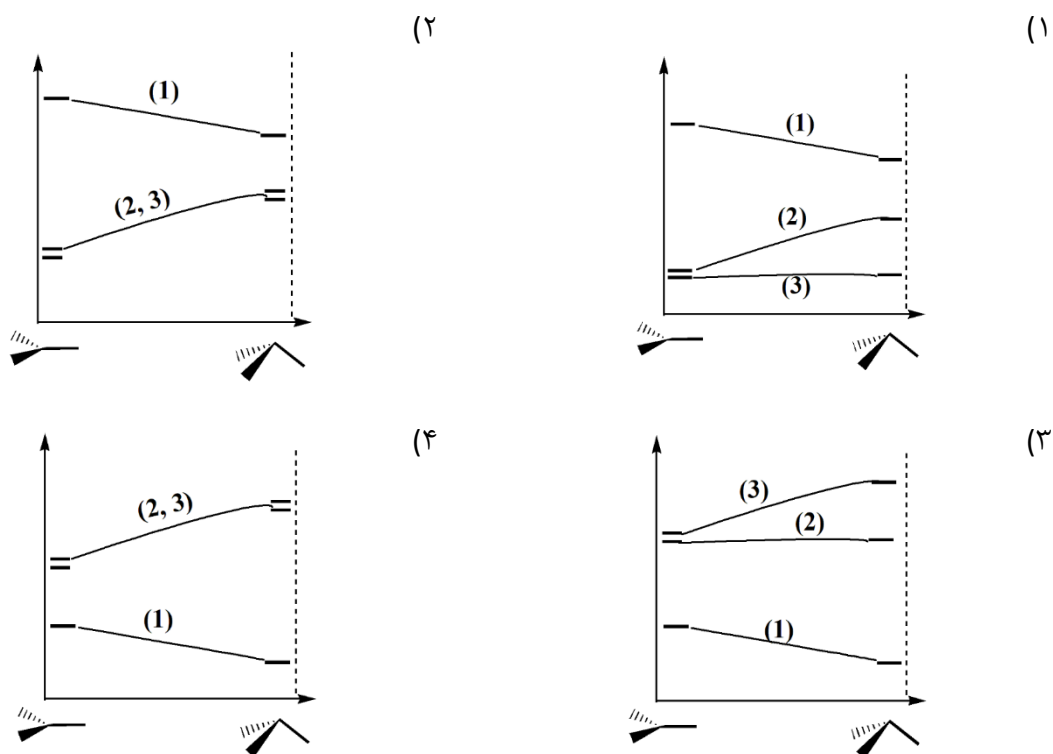
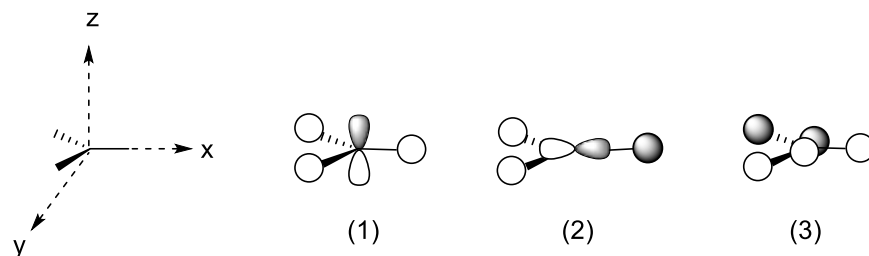
$$(۴) \text{ کاتیونی، } ۱۸ \times ۱۰^{۱۹}$$

$$(۳) \text{ آنیونی، } ۲۷ \times ۱۰^{۱۹}$$

$$(۲) \text{ آنیونی، } ۱۸ \times ۱۰^{۱۹}$$

$$(۱) \text{ کاتیونی، } ۲۷ \times ۱۰^{۱۹}$$

۱۶- سه مورد از اربیتال‌های مولکولی ناشی از برهم‌کنش اربیتال‌های p_x , p_y , p_z و A اتم‌های $1s$ هیدروژن در شکل زیر نشان داده شده است. اگر ساختار مولکول مطابق شکل از مسطح مثلثی به هرم مثلثی تغییر کند انرژی اربیتال‌های مولکولی چگونه تغییر می‌کند؟



۱۷- ظرفی حاوی یکی از مواد خالص زیر را در دمای اتاق، در یک میدان مغناطیسی قرار می‌دهیم. اگر انجام این فرآیند نیازمند انجام کار برای غلبه بر نیروی دافعه باشد، چه تعداد از مواد زیر می‌توانند ماده‌ی درون ظرف باشند؟

Pb_3O_4	ClO_2	$[N_5][SbF_6]$	$CsAu$
Li_3BN_2	Ni_2O_3	$Rb_3[Co(CN)_6]$	O_2

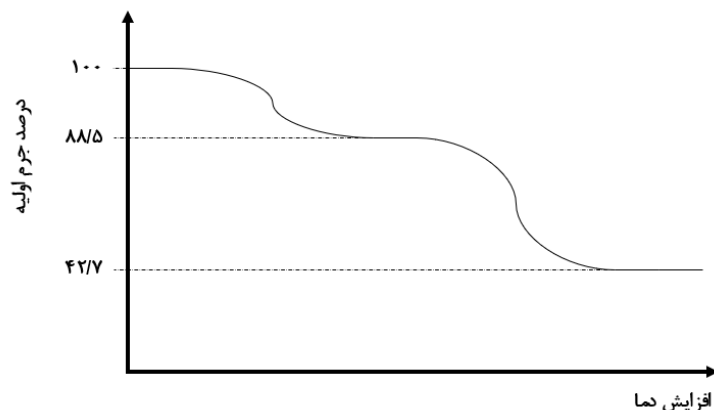
(۴) شش

(۳) پنج

(۲) چهار

(۱) سه

۱۸- Thermogravimetric Analysis (TGA) ، یک روش آنالیزی جامدات است که در آن یک ترکیب جامد به آرامی و در خلأ حرارت داده می‌شود و کاهش جرم ناشی از تجزیه‌ی مرحله به مرحله‌ی آن در دماهای مختلف ثبت می‌گردد. ترکیب جامدی حاوی ۷ درصد ناخالصی بی‌اثر و پایدار، نمودار TGA زیر را می‌دهد. این ترکیب کدام است؟
(Ca=۴۰ ، N=۱۴ ، C=۱۲ ، O=۱۶ ، H=۱)



CaC₂O₄.H₂O (۴) Ca(NO₃)₂.2H₂O (۳) CaCO₃.H₂O (۲) Ca(HCO₃)₂ (۱)

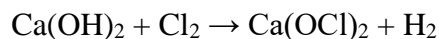
۱۹- قانون سرعت برای واکنش تعادلی $A \rightleftharpoons B$ به صورت زیر است:

$$\ln \left(\frac{A_t - A_{eq}}{A_0 - A_{eq}} \right) = -(k_1 + k_{-1}) t$$

که در آن A_0 و A_{eq} ، A_t به ترتیب غلظت A در زمان t ، غلظت تعادلی A و غلظت اولیه‌ی A بوده و k_1 و k_{-1} ثابت‌های سرعت مرتبه یک واکنش‌های رفت و برگشت هستند. یک آزمایش با غلظت ۱۵۶ میلی‌مولار A (بدون B) شروع شده و پس از گذشت ۴ دقیقه غلظت A به ۵۰ میلی‌مولار کاهش می‌یابد. در آزمایش دیگری که با غلظت ۱۵۶ میلی‌مولار B (بدون A) شروع می‌شود پس از گذشت ۵ دقیقه غلظت B به ۱۲۹ میلی‌مولار کاهش می‌یابد. ثابت تعادل این واکنش کدام است؟ ($K_{eq} = B_{eq}/A_{eq}$)

۴/۸۸ (۴) ۲/۱۷ (۳) ۲/۹۵ (۲) ۳/۲۵ (۱)

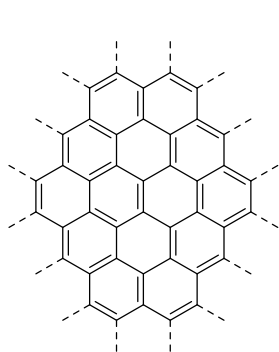
۲۰- برای تولید سفیدکننده‌های جامد، گاز کلر از روی کلسیم هیدروکسید عبور داده می‌شود تا واکنش زیر انجام شود:



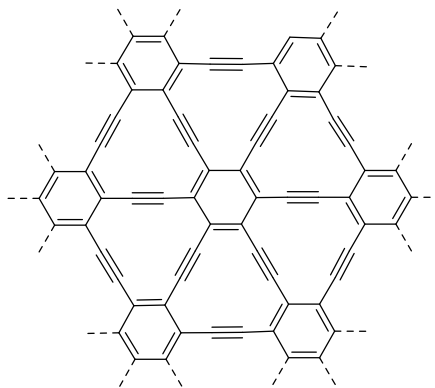
یک کیلوگرم کلسیم هیدروکسید خالص برای چندین ساعت تحت عبور گاز کلر قرار می‌گیرد. سپس ۱/۵۰ گرم از جامد حاصل در آب حل شده و در یک بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده می‌شود. به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاصل مقدار اضافی KI اضافه شده و ید آزاد شده با محلول ۰/۵۰ M سدیم تیوسولفات تیترو می‌شود. اگر ۱۴/۷ mL محلول تیوسولفات مصرف شده باشد، چند درصد از کلسیم هیدروکسید اولیه به Ca(OCl)_2 تبدیل شده است؟

۶۶/۹ (۴) ۵۰/۴ (۳) ۷۵/۲ (۲) ۸۷/۶ (۱)

۲۱- گرافین‌ها (Graphynes) دسته‌ی جدیدی از آلوتروپ‌های دوبعدی کربن هستند. ساختار Graphyne-n مشابه با گرافین (یکی از صفحات گرافیت) است ولی در آن، تعداد n جفت کربن با پیوند سه‌گانه بین حلقه‌های شش‌ضلعی قرار می‌گیرند. در شکل زیر بخشی از ساختار Graphyne-0 (که همان گرافین است) و Graphyne-1 آمده است.



Graphyne-0



Graphyne-1

چگالی سطحی برای این ترکیبات به صورت جرم بر واحد مساحت تعریف می‌شود. با توجه به طول پیوندهای داده‌شده، چگالی سطحی برای Graphyne-2 چند نانوگرم بر سانتی‌متر مربع است؟ (طول پیوند ساده C-C برابر ۱/۵۴ آنگستروم، طول پیوند دوگانه C=C برابر ۱/۳۰ آنگستروم، طول پیوند سه‌گانه C≡C برابر ۱/۲۰ آنگستروم و C=۱۲)

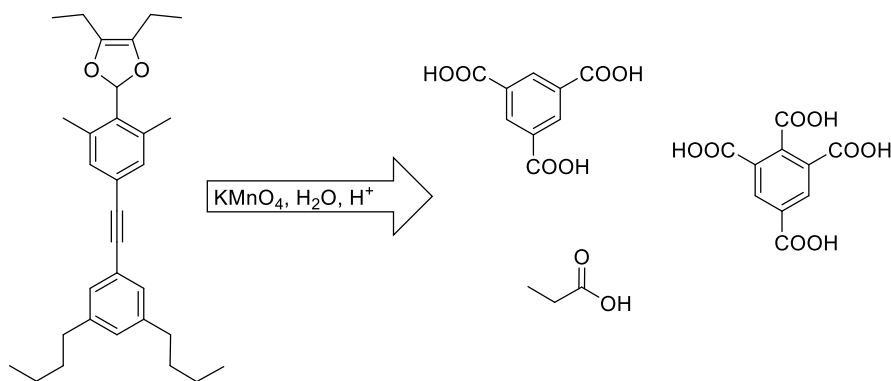
۵۵/۳ (۴)

۷۱/۰ (۳)

۳۸/۵ (۲)

۴۲/۶ (۱)

۲۲- مولکول زیر یک نمونه از مولکول‌هایی است که به نانوکید Nanokid معروف هستند. بر اثر اکسایش این مولکول با پتاسیم پرمنگنات گرم و غلیظ در محیط اسیدی، ترکیبات زیر حاصل می‌شوند:



برای اکسایش یک مول نانوکید بالا طبق شرایط ذکرشده، به چند مول پتاسیم پرمنگنات نیاز است؟

۷ (۴)

۸/۸ (۳)

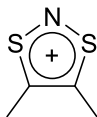
۹ (۲)

۶/۸ (۱)

۲۳- ترکیب X شامل عناصر گوگرد، نیتروژن و کلر است. این ترکیب در حلال SO₂ مایع به صورت زیر واکنش داده و ترکیب Y را می‌سازد. (واکنش موازنه نشده است.)



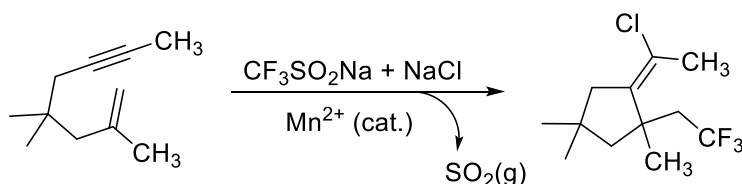
Y در اثر واکنش با آلکین‌ها، ترکیبات هتروسیکل (ناجورحلقه) می‌سازد. برای مثال، واکنش Y با ۲-بوتین منجر به تشکیل ترکیب یونی Z به عنوان تنها محصول واکنش می‌گردد. ساختار بخش کاتیونی ترکیب Z به صورت زیر است:



اگر بدانیم به ازای تولید ۱/۰ گرم Y از X، ۴۵۷ میلی‌گرم نقره کلرید به عنوان محصول جانبی تشکیل می‌شود، کدام گزینه می‌تواند فرمول شیمیایی X را به درستی نشان دهد؟ (S=۳۲، N=۱۴، Cl=۳۵/۵، Sb=۱۲۱/۸، Ag=۱۰۷/۹، F=۱۹)

- (۱) S₄N₂Cl₂ (۲) S₃N₃Cl₃ (۳) SNCl₃ (۴) SN₂Cl₄

۲۴- در سال‌های اخیر، روش‌های الکتروکاتالیزی برای سنتز ترکیبات آلی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. برای مثال، تبدیل زیر که به کمک جریان الکتریکی و کاتالیزور Mn²⁺ در یک حلال آلی انجام می‌شود را در نظر بگیرید:



با فرض اینکه بازده این واکنش ۸۵٪ باشد و از جریان ۱۵ میلی‌آمپر برای انجام واکنش استفاده کنیم، برای تولید ۵۰۰ میلی‌گرم از محصول باید واکنش را برای چند دقیقه ادامه دهیم؟ ثابت فارادیه برابر ۹۶۴۸۵ کولن است. (F=۱۹، Cl=۳۵/۵، H=۱، C=۱۲)

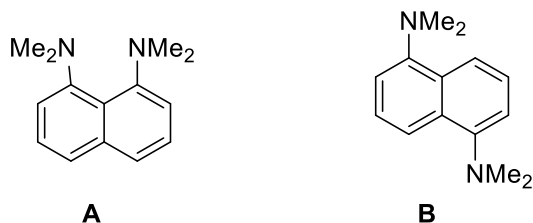
- (۱) ۵۶۰ (۲) ۴۹۶ (۳) ۹۹۰ (۴) ۱۱۲۰

۲۵- ۵۰۰ میلی‌گرم از ترکیبی شامل کربن، هیدروژن و عنصر مجهول Q را در ظرفی با حجم ثابت ۱/۰ لیتر و حاوی ۱/۰ bar گاز اکسیژن خالص در دمای K ۳۰۰ قرار می‌دهیم. با ایجاد جرقه، ترکیب مورد نظر به طور کامل می‌سوزد و مخلوطی از گازها به همراه ۴۵۱ میلی‌گرم جامد R تولید می‌شود. فشار و دمای محتویات گازی ظرف پس از احتراق، پس از افت دما، و پس از عبور از درون محلول NaOH در جدول آمده است. عنصر Q کدام است؟ (حجم را ۱/۰ لیتر در نظر بگیرید. C=۱۲، H=۱، O=۱۶، Cd=۱۱۲/۴، Mg=۲۴/۳، Cu=۶۳/۵، Li=۶/۹)

	T(K)	P(bar)
پس از احتراق	۴۲۰	۱/۵۲۱
پس از افت دما	۳۰۰	۰/۸۲۴
پس از عبور از محلول سود	۲۹۰	۰/۶۲۷

- (۱) Li (۲) Mg (۳) Cu (۴) Cd

۲۶- کدام گزینه در خصوص مقایسه تئوری pK_b اول و دوم ترکیبات زیر در محلول آبی درست است؟

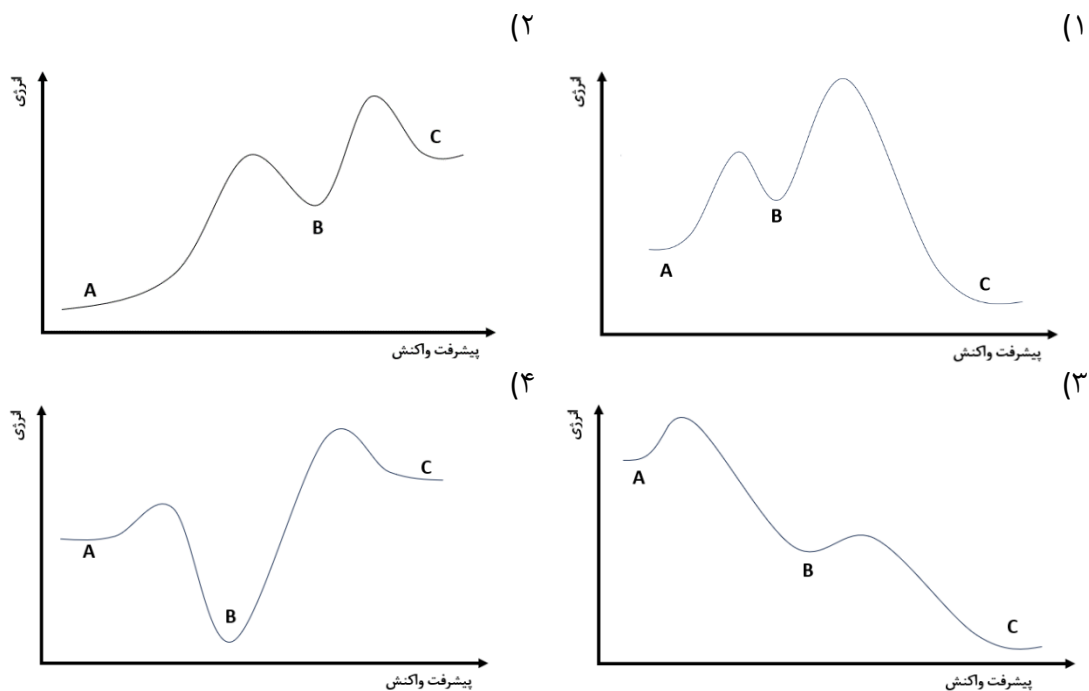


pK_b دوم	pK_b اول	
A < B	A > B	(۱)
A > B	A > B	(۲)
A > B	A < B	(۳)
A < B	A < B	(۴)

۲۷- ثابت سرعت مشاهده‌شده (k_{obs}) برای تولید C از A طبق مکانیسم $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ در دماهای مختلف در ادامه آمده است:

T (K)	۳۵۰	۵۶۰	۸۴۰
k_{obs} (min^{-1})	۵/۸۶	۵/۷۷	۵/۶۰

کدام گزینه، نمودار سطح انرژی برحسب پیشرفت واکنش را به طور کیفی به درستی نشان می‌دهد؟



۲۸- می‌خواهیم ۵۰ گلوله‌ی فلزی یکسان به قطر ۱/۰ سانتی‌متر را با طلا آبکاری کنیم. برای این منظور آن‌ها را در ۲ لیتر محلول HAuCl_4 غوطه‌ور کرده و به کاتد یک سلول الکترولیتی متصل می‌کنیم. اگر بخواهیم لایه‌ای به ضخامت ۳۵ میکرومتر از طلا روی گلوله‌ها نشانده شود، غلظت محلول HAuCl_4 حداقل باید چند میلی‌مولار باشد؟ چگالی طلا برابر 19.3 g cm^{-3} است. ($\text{Au}=197$ ، $\text{Cl}=35.5$ ، $\text{H}=1$)

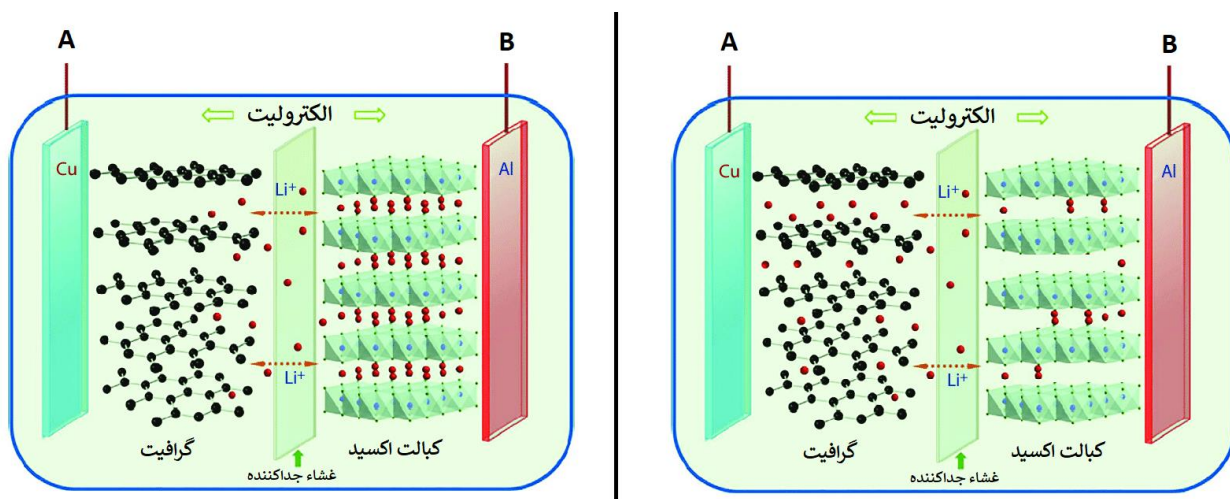
۲۷ (۴)

۱۸ (۳)

۵۴ (۲)

۱۴ (۱)

۲۹- بعضی از باتری‌های لیتیومی (Li-ion Batteries) شامل گرافیت نشانده‌شده روی مس به عنوان یک الکترود، و کبالت اکسید (CoO_2) نشانده‌شده روی آلومینیوم به عنوان الکترود دیگر است. الکترولیت مورد استفاده به طور معمول شامل محلول LiPF_6 در حلال‌های آلی است. هنگام شارژ یا استفاده از باتری، الکترون‌ها از درون مدار و یون‌های Li^+ از درون محلول بین الکترودهای A و B جابه‌جا می‌شوند. شکل زیر یک باتری لیتیومی را در دو حالت مختلف نشان می‌دهد که یکی از آن‌ها مربوط به باتری شارژ شده و دیگری مربوط به باتری خالی است. چه تعداد از عبارات داده‌شده در مورد این باتری صحیح هستند؟



A - قطب مثبت باتری است.

- هنگام شارژ باتری، جهت حرکت یون‌های Li^+ از A به B است.

- یون‌های Li^+ به طور مستقیم وارد واکنش اکسایش-کاهش می‌شوند.

- در زمان استفاده از باتری، B کاتد است.

چهار (۴)

سه (۳)

دو (۲)

یک (۱)

۳۰- مقادیر x و y زیر را در نظر بگیرید و بازه‌ای برای مقدار عددی $\frac{x}{y}$ تخمین بزنید. (شعاع زمین حدود ۶۴۰۰ کیلومتر است)

x = تعداد اتم‌های موجود در یک عدد سیب ۱۰۰ گرمی

y = تعداد سیب‌های ۱۰۰ گرمی که درون کره‌ی زمین جا می‌شوند

۱۵۰ تا ۲۵۰ (۴)

۰/۵ تا ۱/۵ (۳)

۱۵ تا ۵۰ (۲)

۰/۰۱ تا ۰/۰۵ (۱)

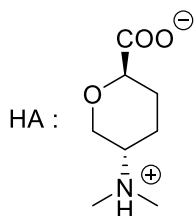
۳۱- بر اثر افزودن ۱۰۰ میکرولیتر محلول ۱/۰ میلی مولار K_2PdCl_4 به ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی آمینوبوران (H_3N-BH_3) ، آمینوبوران پالادیم (IV) را به نانوذرات کروی Pd کاهش می‌دهد. سطح این نانوذرات بسیار فعال بوده و واکنش هیدرولیز آمینوبوران را کاتالیز می‌کند. محصولات این واکنش آمونیاک، بوریک اسید و گاز هیدروژن است. قانون سرعت برای این واکنش به صورت $r = k A_{Pd} [H_3B-NH_3]$ است که در آن A_{Pd} مساحت سطح کاتالیزور است. دو آزمایش مختلف در دمای یکسان و غلظت اولیه‌ی برابر از آمینوبوران (۵۰ میلی مولار) انجام می‌شوند با این تفاوت که نرخ افزودن محلول K_2PdCl_4 در آن‌ها متفاوت بوده و منجر به تشکیل نانوذرات پالادیم با اندازه‌های مختلف می‌شود. حجم گاز هیدروژن آزادشده (در شرایط STP) بر حسب زمان برای این دو آزمایش در زیر آمده است:

t (دقیقه)	صفر	۱	۳
حجم گاز هیدروژن آزادشده آزمایش ۱ (mL)	صفر	۵۴	۱۳۵
حجم گاز هیدروژن آزادشده آزمایش ۲ (mL)	صفر	۱۱۷	۲۳۷

اگر بدانیم نانوذرات تشکیل شده در آزمایش ۱ دارای شعاع ۳۰ نانومتر اند، شعاع نانوذرات تشکیل شده در آزمایش ۲ چند نانومتر است؟

- ۹۴ (۱) ۴۶ (۲) ۶۵ (۳) ۵۲ (۴)

۳۲- فرآیند انحلال مولکول زیر (HA) در آب از طریق سه تعادل زیر انجام می‌شود:

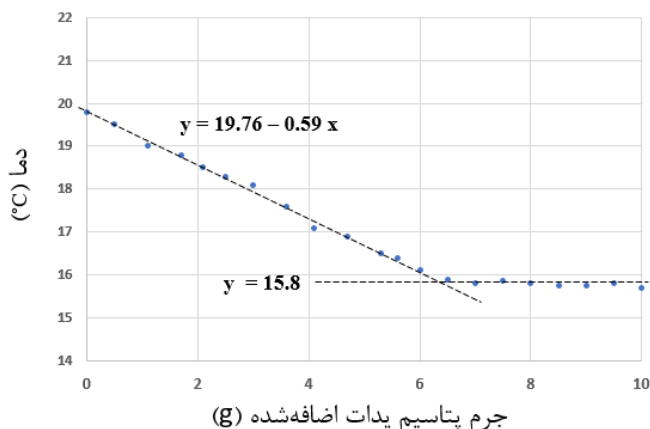


تعادل‌ها	ثابت تعادل
$HA(s) \rightleftharpoons HA(aq)$	K_s
$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$	K_1
$H_2A^+(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HA(aq)$	K_2

انحلال پذیری این مولکول در آب مقطر برابر ۷/۹۶ گرم بر لیتر، در بافر pH=۴ برابر با ۹/۶۷ گرم بر لیتر و در بافر pH=۹ برابر با ۹/۳۴ گرم بر لیتر است. حاصل ضرب $K_1 \times K_2$ چقدر است؟ (جرم مولی HA برابر ۱۷۳/۱۱ است.)

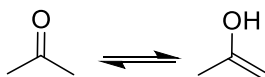
- ۱۰^{-۷/۶} (۱) ۱۰^{-۶/۴} (۲) ۱۰^{-۹/۸} (۳) ۱۰^{-۱۳/۱} (۴)

۳۳- ظرفی عایق حاوی ۱۰۰ گرم آب مقطر است. ذره ذره پتاسیم یدات جامد به آن اضافه کرده و دمای محلول را پس از هر بار افزودن اندازه گیری می‌کنیم (از افزایش حجم محلول صرف نظر کنید). نمودار دمای محلول بر حسب گرم KIO_3 افزوده شده در ادامه آمده است و معادله‌ی بهترین خطوط عبوری از داده‌ها نیز روی آن نشان داده شده است. با فرض اینکه تغییرات آنتالپی و آنتروپی برای این فرآیند مستقل از دما هستند، مقدار ΔS° برای انحلال پتاسیم یدات در آب چند $J \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ است؟ ظرفیت گرمایی محلول را $4/184 \text{ Jg}^{-1} \text{K}^{-1}$ در نظر گرفته و از ظرفیت گرمایی ظرف صرف نظر کنید. ($KIO_3 = 214$)

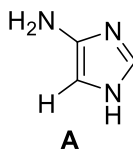


- ۱۵۷ (۱) ۲۰۲ (۲)
۱۶۴ (۳) ۱۷۳ (۴)

۳۴- برای استون دو ساختار مختلف می‌توان رسم کرد که با هم در تعادل‌اند. این دو فرم که با جابه‌جایی اتم هیدروژن و پیوند پای (Pi) به هم تبدیل می‌شوند توتومر نامیده می‌شوند.

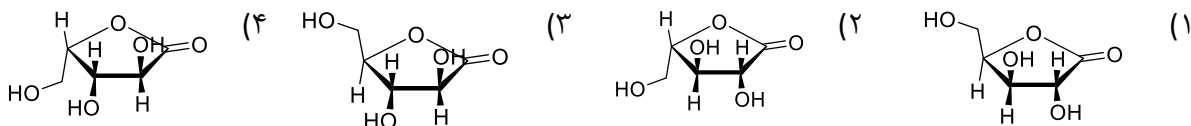
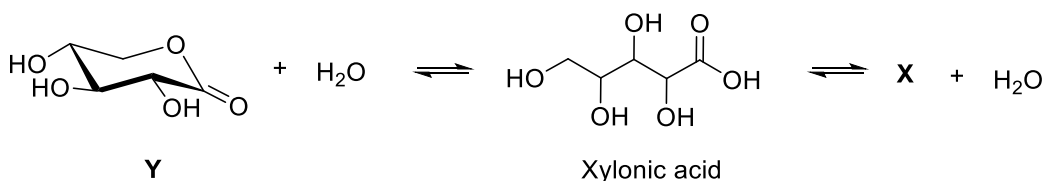


از نظر تئوری چند فرم توتومری در تعادل با A می‌تواند وجود داشته باشد که در ساختار آن‌ها گروه -NH₂ وجود ندارد؟



(۱) دو (۲) سه (۳) چهار (۴) بیشتر از چهار

۳۵- استرهای حلقوی لاکتون نامیده می‌شوند. زایلونیک اسید (Xylonic acid) در شرایط مناسب در نتیجه واکنش درون مولکولی استری شدن، با دو لاکتون Y و X در تعادل است. در واکنش استری شدن آرایش فضایی گروه‌ها تغییری نمی‌کند. ساختار لاکتون X کدام است؟

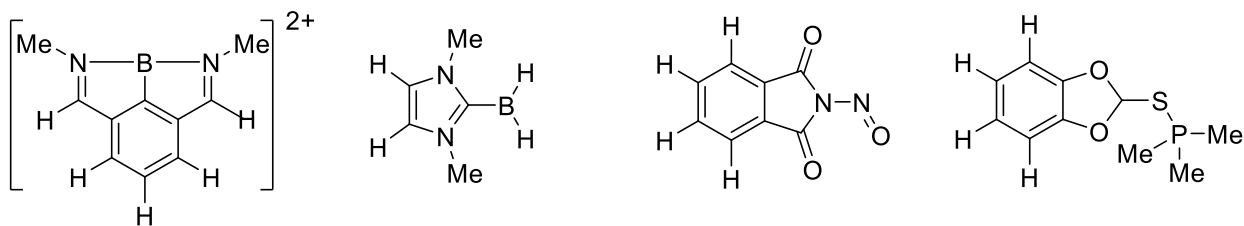


۳۶- آنیون $[C_{12}N_6]^{2-}$ دارای ۳۲ الکترون پای (شامل بارهای منفی)، سه نوع کربن با نسبت‌های ۱:۱:۲ و فقط یک نوع نیتروژن در ساختار خود می‌باشد. همه‌ی نیتروژن‌ها به صورت گروه عاملی نیتریل ($-C\equiv N$) هستند. این آنیون را می‌توان با حفظ اسکلت کربنی، به یک ترکیب اشباع خنثی با فرمول $C_{12}H_{30}N_6$ تبدیل کرد. چه تعداد از عبارات زیر در مورد این آنیون صحیح است؟

- همه‌ی کربن‌های آن جگالی بار یکسانی دارند.
- در ساختار آن یک حلقه شش عضوی با ۸ الکترون پای وجود دارد.
- ترکیب $C_{12}H_{30}N_6$ که از آن به دست می‌آید، سه ایزومر فضایی با پیکربندی متفاوت خواهد داشت.

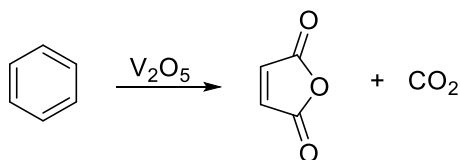
(۱) صفر (۲) یک (۳) دو (۴) سه

۳۹- چه تعداد از گونه‌های زیر رادیکال می‌باشند؟ تمامی اتم‌های هیدروژن و بار کلی ترکیبات نشان داده شده است. قاعده‌ی اکتت در تمامی گونه‌ها تا حد امکان رعایت شده است.

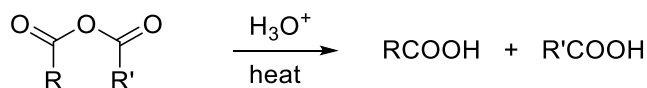


(۱) یک (۲) دو (۳) سه (۴) چهار

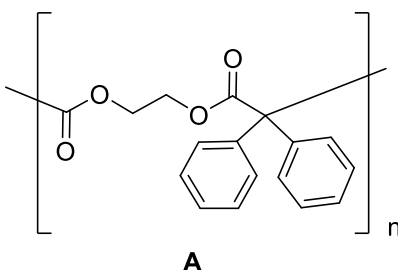
۴۰- حلقه‌ی بنزن در حضور ترکیب وانادیم‌اکسید در شرایط مناسب، اکسید شده و مالئیک‌انیدرید حاصل می‌شود:



انیدریدها در محیط اسیدی به شکل زیر هیدرولیز می‌شوند:



پلیمر **A** را در نظر بگیرید. مقداری از **A** به کمک وانادیم‌اکسید، مشابه واکنش بالا بطور کامل اکسید شده و گاز CO_2 آزاد می‌شود. محصول به دست آمده به طور کامل هیدرولیز می‌شود تا به مونومرهای خود تبدیل شود. سپس مخلوط حاصل به کمک KOH ۲۰ درصد جرمی از محلول ۲۰ درصد جرمی KOH به طور کامل تیتر می‌شود. جرم اولیه‌ی پلیمر استفاده شده کدام است؟ ($\text{K}=39, \text{O}=16, \text{H}=1, \text{C}=12$)



(۱) ۱/۴۱ (۲) ۱/۶۹ (۳) ۲/۱۲ (۴) ۱/۸۸

لطفا در این کادر چیزی ننویسید.

کلید نهایی مرحله دوم المپیاد شیمی - دوره ۳۴

مطابق توضیحات دفترچه تکمیل شود.

کد دفترچه ۱ ۲



غلط



صحیح

لطفا گزینه را به صورت کامل و فقط با مداد مشکی نرم پر کنید.

۱	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۲	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۱۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>

۲۱	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۳	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۴	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۲۶	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۲۹	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>

۴۱	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۴	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۶	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

۶۱	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۴	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۶	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

۱۱	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۱۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۴	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۱۶	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۱۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۰	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

۳۱	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۳۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۴	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۵	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۶	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
۳۹	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۴۰	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

۵۱	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۴	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۶	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۵۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۶۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

۷۱	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۴	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۶	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۷۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۸۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

محل امضاء

اینجانب فرزند با کد ملی

مطابقت اطلاعات مندرج در پاسخ برگ را با مشخصات خود تایید می نمایم.