

باسمه تعالی
جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش و پرورش
باشگاه دانش‌پژوهان جوان



مبارزه علمی برای جوانان، زنده کردن روح جست‌وجو و کشف واقعیت‌هاست. «امام خمینی (ره)»

دفترچه سؤال‌های چندگزینه‌ای آزمون مرحله دوم

سی‌وپنجمین دوره المپیاد شیمی

سال ۱۴۰۳-۱۴۰۴

تاریخ: ۱۴۰۴/۰۱/۳۱ - ساعت: ۸:۰۰ - مدت کل آزمون (چندگزینه‌ای و تشریحی): ۳۰۰ دقیقه

استفاده از هر نوع ماشین حساب مجاز است.

توضیحات مهم

- ۱- بلافاصله پس از آغاز آزمون، تعداد سؤال‌های داخل دفترچه و همه برگه‌های دفترچه سؤال‌ها را بررسی نمایید. در صورت هرگونه نقص در دفترچه، در اسرع وقت مسئول جلسه را مطلع کنید.
- ۲- یک برگ پاسخ‌برگ در اختیار شما قرار گرفته که مشخصات شما بر روی آن نوشته شده است. در صورت نادرست بودن آن، در اسرع وقت مسئول جلسه را مطلع کنید. ضمناً مشخصات خواسته‌شده در پایین پاسخ‌برگ را با مداد مشکی بنویسید.
- ۳- برگه پاسخ‌برگ را دستگاه تصحیح می‌کند؛ پس آن را تا نکنید و تمیز نگه دارید.
- ۴- پاسخ هر سوال را با مداد مشکی نرم در محل مربوط علامت بزنید. لطفاً خانه مورد نظر را کاملاً سیاه کنید.
- ۵- دفترچه سؤال باید همراه پاسخ‌برگ تحویل داده شود.
- ۶- پاسخ درست به هر سوال ۳ نمره مثبت و پاسخ نادرست ۱ نمره منفی دارد.
- ۷- از مخدوش کردن بارکدها و مربع‌ها در چهارگوشه صفحه در دفترچه پاسخ‌برگ جداً خودداری کنید. در غیر این صورت برگه شما تصحیح نخواهد شد.
- ۸- همراه داشتن هر گونه کتاب، جزوه، یادداشت و لوازم الکترونیکی نظیر تلفن همراه، ساعت هوشمند، دستبند هوشمند و لپ‌تاپ ممنوع است. همراه داشتن این قبیل وسایل حتی اگر از آن استفاده نکنید یا خاموش باشد تقلب محسوب خواهد شد.
- ۹- این دفترچه شامل ۴۰ سوال و با احتساب جلد ۹ برگ است.

کلیه حقوق این سؤالات برای باشگاه دانش‌پژوهان جوان محفوظ است.
آدرس پایگاه اینترنتی: ysc.medu.gov.ir

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۱- جامد آلی A با جرم مولی 122 g mol^{-1} در اثر انحلال در بنزن به صورت جزئی دایمر می‌شود. هنگامی که $3/42$ گرم از جامد A در 100 گرم بنزن حل می‌شود، نقطه انجماد بنزن $1/32^\circ \text{C}$ کاهش می‌یابد. ثابت تعادل دایمریزاسیون A در بنزن در مقیاس مولال در دمای انجماد محلول کدام است؟ (ثابت مولال نزول نقطه انجماد بنزن $5/07^\circ \text{C kg mol}^{-1}$ می‌باشد)

- (۱) $0/35$ (۲) $0/29$ (۳) $1/7 \times 10^{-3}$ (۴) $5/2$

۲- کربونن و بروموبنزن محلول‌های مایعی با رفتار تقریباً ایده‌آل تشکیل می‌دهند. یک محلول معین از این دو ماده در دمای 90°C با بخار خود در تعادل است. فاز بخار جدا شده و چگالی آن در دمای 100°C و فشار $0/1$ اتمسفر برابر با $0/41 \text{ g L}^{-1}$ اندازه‌گیری شده است. کسر مولی کربونن در محلول مایع چقدر است؟ (جرم مولی کربونن و بروموبنزن به ترتیب 113 g mol^{-1} و 157 g mol^{-1} است. فشار بخار کربونن و بروموبنزن خالص در دمای 90°C به ترتیب $0/263 \text{ atm}$ و $0/138 \text{ atm}$ می‌باشد. $(R = 0/821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$)

- (۱) $0/71$ (۲) $0/57$ (۳) $0/86$ (۴) $0/48$

۳- محلول‌های دوتایی متشکل از دو مایع X و Y در فشار ثابت ۱ اتمسفر، انحراف منفی زیادی از رفتار ایده‌آلی نشان می‌دهند. این دو مایع در یک نسبت ترکیب معین، تشکیل محلول آزنوتروپ می‌دهند. با فرض اینکه دمای جوش X از Y بیشتر باشد، چه تعداد از عبارات زیر در مورد محلول‌های دوتایی این دو مایع نادرست است؟

- نقطه جوش محلولی با ترکیب آزنوتروپ از نقاط جوش X و Y کمتر است.
- نقطه جوش محلولی با ترکیب آزنوتروپ از نقاط جوش X و Y بیشتر است.
- با تقطیر جز به جز نمی‌توان X و Y را از هم جدا کرد.
- در مقایسه با محلول مایع، بخار در تعادل با محلول همواره از گونه X غنی‌تر است.
- در مقایسه با محلول مایع، بخار در تعادل با محلول همواره از گونه Y غنی‌تر است.

- (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

۴- دمای جوش یک مایع با افزایش فشار از $1/00$ اتمسفر به $1/74$ اتمسفر به مقدار $17/3^\circ \text{C}$ تغییر می‌کند. با فرض اینکه این مایع بخوبی از قاعده تروتون پیروی کند (یعنی، در نقطه جوش نرمال $\Delta_{\text{vap}}S_m = 87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، گرمای مولی تبخیر آن بر حسب kJ mol^{-1} کدام است؟ ($R = 8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

- (۱) $34/5$ (۲) $43/9$ (۳) $18/4$ (۴) $26/9$

۵- با توجه به داده‌های ترمودینامیکی جدول زیر که مربوط به دمای 25°C است، حاصل ضرب انحلال پذیری (K_{sp}) برای PbI_2 در آب در دمای 25°C کدام است؟ ($R = 8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	$\text{HI}(\text{aq})$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$	$\text{HNO}_3(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$-175/4$	$-55/2$	$-416/5$	$-207/4$
$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$174/8$	$111/3$	$303/3$	$146/4$

- (۱) $6/5 \times 10^{-10}$ (۲) $1/2 \times 10^{-11}$ (۳) $2/4 \times 10^{-11}$ (۴) $8/9 \times 10^{-9}$

۶- به یک محفظه خالی با حجم یک لیتر، $0/48$ مول PCl_5 افزوده شد. سپس، دما در مقدار ثابت 500 کلون تنظیم گردید تا واکنش $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ به تعادل برسد. در این شرایط، فشار کل برابر با $3/85$ بار اندازه‌گیری شد. اگر دمای محفظه 11 کلون افزایش یابد (و سپس ثابت بماند)، فشار PCl_5 پس از برقراری مجدد تعادل بر حسب بار کدام است؟ (برای این واکنش، ΔH° را $69/8 \text{ kJ mol}^{-1}$ و مستقل از دما در نظر بگیرید. همچنین، فرض کنید رفتار گازها ایده‌آل باشد. $(R = 8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0/831 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$)

- (۱) $0/138$ (۲) $0/124$ (۳) $0/105$ (۴) $0/087$

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۷- واکنش $2A + B \rightarrow C + D$ که در دمای ۶۵ درجه سلسیوس و در یک حلال آلی انجام می‌شود، نسبت به هر دو واکنش‌دهنده **A** و **B** از مرتبه اول است. اگر در ابتدا تنها **A** و **B** با غلظت‌های اولیه (بترتیب) $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار و $۱/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار در ظرف واکنش حضور داشته باشند، پس از گذشت ۱۷ دقیقه غلظت **A** برابر با $۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار است. ثابت سرعت این واکنش در دمای ۶۵ درجه سلسیوس برحسب $M^{-1} s^{-1}$ کدام است؟

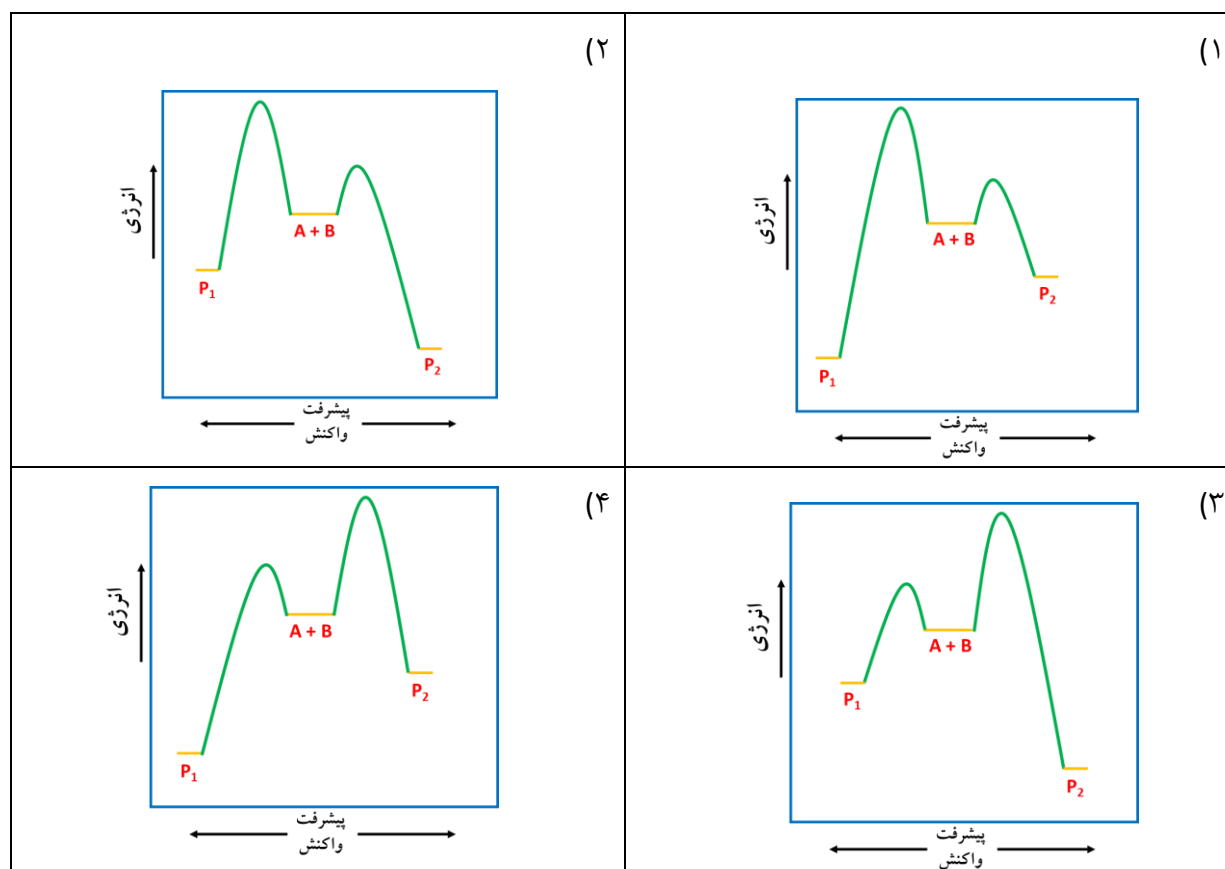
- (۱) $۵/۴ \times ۱۰^{-۲}$ (۲) $۱/۸ \times ۱۰^{-۳}$ (۳) $۳/۶ \times ۱۰^{-۳}$ (۴) $۷/۱ \times ۱۰^{-۴}$

۸- کاتیون He^+ یکی از گونه‌های مهم در فضای بین ستاره‌ای است. فرض کنید He^+ در حالت پایه الکترونی ($n = 1$)، فوتونی با طول موج $۲۳/۷۴ \text{ nm}$ جذب کند و به حالتی با انرژی بالاتر منتقل شود. سپس، با نشر نور در دومین حالت برانگیخته ($n = 3$) قرار گیرد. طول موج نور نشر شده بر حسب nm کدام است؟

($c = ۳ \times ۱۰^8 \text{ m s}^{-1}$ و $h = ۶/۶۲۶ \times ۱۰^{-۳۴} \text{ J s}$ ، $R_H = ۱/۰۹۶۷۸ \times ۱۰^7 \text{ m}^{-1}$)

- (۱) $۱۲۸۱/۱$ (۲) $۳۲۰/۵$ (۳) $۱۰۸/۸$ (۴) $۱۶۴/۴$

۹- از واکنش ماده **A** با ماده **B** در دمای پایین عمدتاً محصول **P₁** و در دمای بالا عمدتاً محصول **P₂** بدست می‌آید. کدام گزینه دیگرام انرژی بر حسب پیشرفت واکنش را به صورت کیفی به درستی نشان می‌دهد؟



سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۱۰- دما و فشار ۳ مول از یک گاز ایده‌آل، طی فرآیند برگشت ناپذیری از ۳۰۵ کلوین و ۰/۵ اتمسفر به ۳۶۰ کلوین و ۱/۵ اتمسفر تغییر می‌کند. ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت برای این گاز $R/5$ و مستقل از دماست. تغییر آنتروپی گاز در این فرآیند (بر حسب $J K^{-1}$) کدام است؟ ($R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}$)

(۱) ۱۰/۳

(۲) -۴۱/۲

(۴) چون فرآیند برگشت ناپذیر است نمی‌توان محاسبه کرد

(۳) -۱۲/۹

۱۱- قانون سرعت مشاهده شده برای واکنش $A + 2B \rightarrow 2C$ به صورت $r = k [A]^{1/2} [B]$ است. یک مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش به صورت زیر است. اگر انرژی‌های فعال سازی مراحل بنیادی واکنش بر حسب کیلوژول بر مول به صورت داده شده باشند، با افزایش دما از ۳۰۰ کلوین به ۳۲۰ کلوین، k چند برابر می‌شود؟ ($R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}$)



$E_{a,1} = 45$	$E_{a,-1} = 15$	$E_{a,2} = 90$
----------------	-----------------	----------------

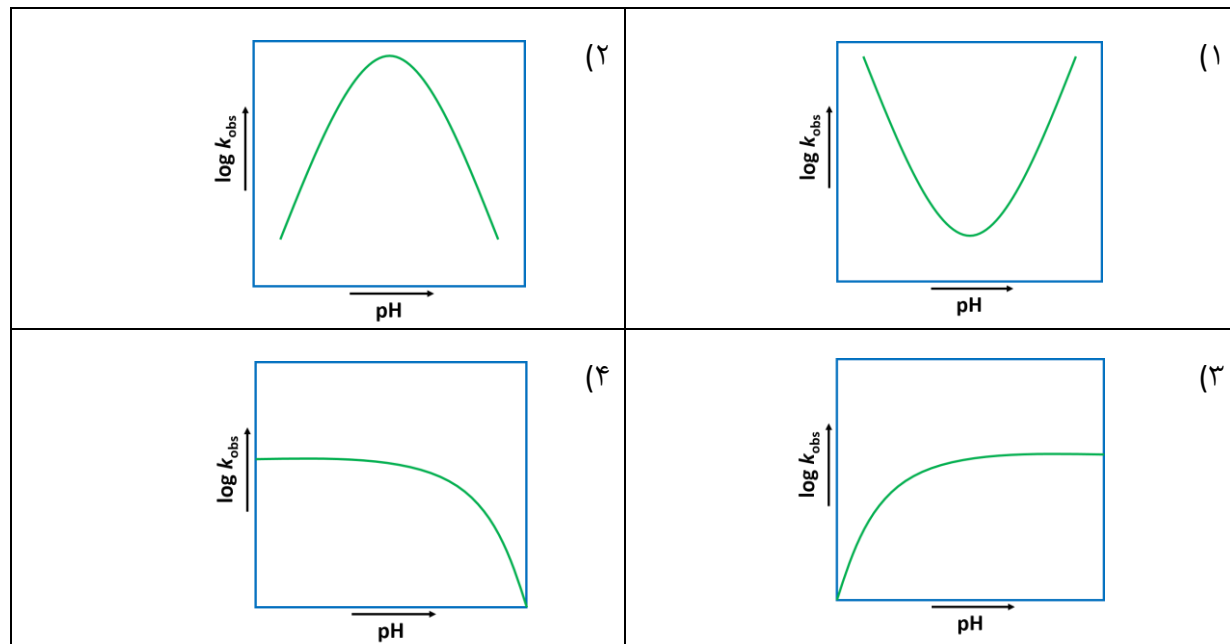
(۴) ۸/۴

(۳) ۹/۵

(۲) ۲۰/۲

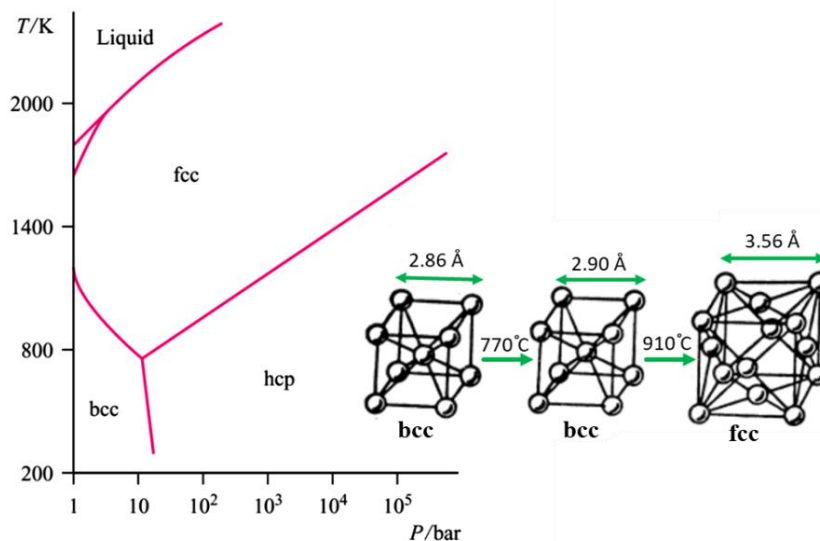
(۱) ۱۳/۹

۱۲- پراکسی بنزویک اسید ($PhCO_2OH$) در محیط آبی به بنزویک اسید و اکسیژن تجزیه می‌شود. قانون سرعت تعیین شده برای این واکنش به صورت $r = k_{obs} C_T^2$ است که C_T غلظت کل (غلظت فرمال) پراکسی بنزویک اسید و k_{obs} ثابت سرعت مشاهده شده است که به pH بستگی دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که مرحله تعیین کننده سرعت، واکنش دو مولکولی میان اسید مزدوج و باز مزدوج پراکسی بنزویک اسید است. با توجه به این اطلاعات، نمودار k_{obs} بر حسب pH در کدام گزینه بدرستی نشان داده شده است؟



سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۱۳- آلیاژی از آهن و کروم که ۲۳/۶۳ درصد جرمی آن را کروم تشکیل می‌دهد، از ساختار بلوری زیر و دیاگرام فازی داده شده پیروی می‌کند. اگر دمای این آلیاژ در فشار ۴ bar از ۱۴۰۰ °C به ۷۰۰ °C برسد چگالی شبکه بلور بر حسب g cm^{-3} چه مقدار تغییر می‌کند؟ ($\text{Cr} = ۵۱/۹۹۶$ ، $\text{Fe} = ۵۵/۸۴۵$) (عدد آووگادرو = $۶/۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$)



۰/۲ (۴)

۰/۳ (۳)

۰/۴ (۲)

۰/۶ (۱)

۱۴- از واکنش $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، آمونیوم کربنات، آمونیاک و آب اکسیژنه در محیط آبی، ترکیبی یونی که بخشی از آن به فرم $[\text{Co}(\text{NH}_3)_m(\text{CO}_3)_n]^p$ است، تهیه می‌شود (p بار ترکیب است). ترکیب تهیه شده پس از تبلور در محلول آبی دارای آب تبلور است. اگر آنالیز ترکیب متبلور شده به صورت زیر باشد مقادیر m، n، p و تعداد آب تبلور را تعیین کنید.

عنصر	جرم مولی	درصد وزنی
Co	۵۸/۹۳	۱۹/۴۴
N	۱۴/۰۱	۲۳/۱۰
H	۱/۰۱	۵/۹۸
C	۱۲/۰۱	۳/۹۶
O	۱۶	۴۷/۵۱

(۱) $m=۴$ ، $n=۲$ ، $p=-۲$ و ۳ آب تبلور (۲) $m=۵$ ، $n=۱$ ، $p=۰$ و ۱ آب تبلور

(۳) $m=۵$ ، $n=۲$ ، $p=-۲$ و ۲ آب تبلور (۴) $m=۴$ ، $n=۱$ ، $p=+۱$ و ۳ آب تبلور

۱۵- آنتالی تشکیل $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ ، -۲۳۸۵ کیلوژول بر مول و انرژی متوسط پیوندهای $\text{O}-\text{P}$ ، $\text{O}=\text{O}$ و $\text{P}-\text{P}$ به ترتیب $۳۷۷/۷$ ، ۴۹۷ و $۱۸۴/۸۲$ کیلوژول بر مول است. آنتالی تصعید $\text{P}_4(\text{s})$ را بر حسب کیلوژول بر مول حساب کنید.

۷۳/۴۶ (۴)

۵۳/۲۹ (۳)

۵۹/۴۱ (۲)

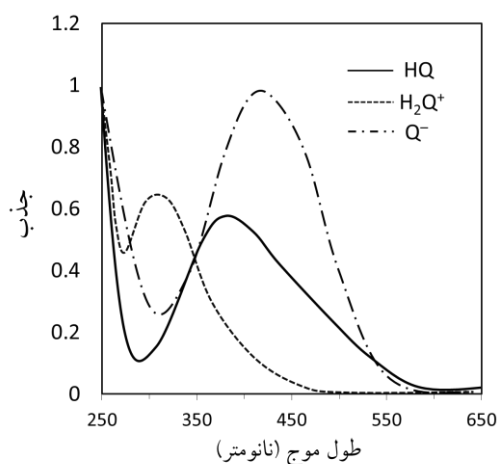
۶۴/۳۲ (۱)

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۱۶- PbS در شبکه بلوری NaCl متبلور می‌شود، یونهای Ag^+ می‌توانند جایگزین یونهای Pb^{2+} در ساختار PbS شوند. نمونه‌ای از PbS حاوی نقره با فرمول $Pb_{1-x}Ag_xS_{1-0.5x}$ ، که در آن بخشی از Pb^{2+} با یونهای نقره Ag^+ جایگزین شده‌اند و کاهش بار با جاهای خالی یونهای سولفید جبران می‌شود، دارای چگالی ۷/۲۱ گرم بر سانتی‌مترمکعب و پارامتر شبکه ۵/۸۸ آنگسترم است. مقدار ضریب استوکیومتری x کدام است؟ ($S = ۳۲/۰۶۵$ ، $Ag = ۱۰۷/۸۶۸$ ، $Pb = ۲۰۷/۲$)

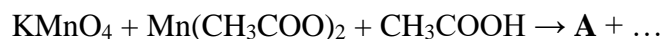
- (۱) ۰/۱۴ (۲) ۰/۱۶ (۳) ۰/۱۸ (۴) ۰/۲۰

۱۷- مولکول‌ها پس از جذب فوتون به حالت برانگیخته می‌روند و می‌توانند انرژی دریافت شده را هنگام برگشت به حالت پایه به صورت فوتون آزاد کنند که به آن نشر گفته می‌شود. ترکیب آلی HQ به سه فرم مختلف خنثی (HQ)، کاتیونی (H_2Q^+) و آنیونی (Q^-) وجود دارد. طیف جذبی ۳ میلی‌لیتر از این سه گونه با غلظت مشابه در شکل زیر نشان داده شده است. با توجه به طیف جذبی این گونه‌ها مشخص کنید کدام گونه از راست به چپ، شدت نشر بیشتر و کدام گونه انرژی نشر بیشتری دارد؟



- (۱) $H_2Q^+ - HQ$ (۲) $H_2Q^+ - Q^-$ (۳) $HQ - Q^-$ (۴) $HQ - H_2Q^+$

۱۸- ترکیب A از واکنش زیر حاصل می‌شود. آنالیز عنصری ترکیب A در جدول داده شده است. با توجه به آنالیز عنصری، عدد(های) اکسایش فلز مرکزی کدام است؟



عنصر	جرم مولی	درصد جرمی
C	۱۲/۰۱۰۷	۲۸/۳۰۲۲
O	۱۵/۹۹۹۴	۴۰/۳۹۴۳
H	۱/۰۰۷۹۴	۳/۵۶۲۷
Mn	۵۴/۹۳۸۰	۲۷/۷۴۰۸

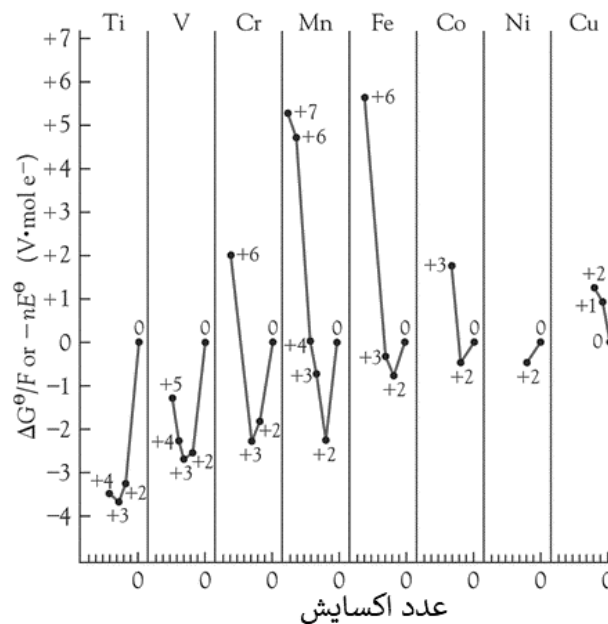
- (۱) ۲ (۲) ۳ و ۲ (۳) ۳ و ۴ (۴) ۳

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۱۹- دانش آموزی دو ترکیب $\mathbf{A}=[\text{Et}_4\text{N}]_a\text{I}_b$ و $\mathbf{B}=[\text{Et}_4\text{N}]_c\text{I}_d$ را در آزمایشگاه سنتز کرد که در آن‌ها نسبت a به c برابر 0.75 است. این دانش آموز 10 گرم از هر ترکیب را در 50 میلی‌لیتر آب حل کرد و به 10 میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌ها 10 میلی‌لیتر دی‌کلرومتان اضافه کرد (ید در دی‌کلرومتان محلول بوده و رنگ ارغوانی دارد). رنگ ارغوانی محلول حاوی ترکیب \mathbf{A} پس از افزودن $19/6$ میلی‌لیتر محلول سدیم تیوسولفات 0.5 مولار و رنگ ارغوانی محلول حاوی ترکیب \mathbf{B} پس از افزودن $21/7$ میلی‌لیتر محلول سدیم تیوسولفات 0.5 مولار کاملاً از بین می‌رود. نسبت b به d در این دو ترکیب چقدر است؟ ($I = 126/9$ ، $N = 14$ ، $H = 1$ ، $C = 12$)

$$\frac{11}{7} \quad (4) \qquad \frac{13}{22} \quad (3) \qquad \frac{7}{5} \quad (2) \qquad \frac{4}{5} \quad (1)$$

۲۰- نمودار فراست پایداری نسبی اعداد اکسایش مختلف یک گونه را نشان می‌دهد. شکل زیر نمودار فراست برخی از فلزات را در محیط اسیدی نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار به ترتیب از راست به چپ چه تعداد از این فلزها با حل شدن در هیدروکلریک اسید غلیظ در غیاب اکسیژن عدد اکسایش $(+2)$ ایجاد می‌کنند و چه تعداد در هیدروکلریک اسید غلیظ حل نمی‌شوند؟



(۱) ۵ و صفر (۲) ۵ و ۱ (۳) ۴ و ۱ (۴) ۷ و ۱

۲۱- فلئور در اثر واکنش با کلسیم ترکیب CIF ، CIF_3 و CIF_5 را تولید می‌کند. ثابت‌های تعادل واکنش‌ها در زیر داده شده است:

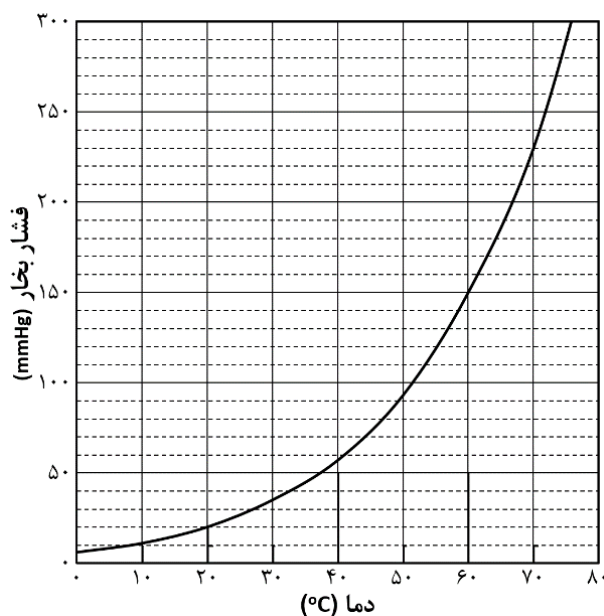
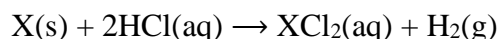
واکنش	$\text{Cl}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{CIF}$	$\text{Cl}_2 + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{CIF}_3$	$\text{Cl}_2 + 5\text{F}_2 \rightarrow 2\text{CIF}_5$
$K_{p,298\text{ K}}$	$5/0$	$1/1 \times 10^{-1}$	$1/1 \times 10^{-12}$

در یک ظرف با حجم ثابت، گازهای Cl_2 و F_2 ، که فشار هر کدام $1/00$ bar است، در دمای 25°C وارد می‌شوند. اگر دمای ظرف ثابت نگه داشته شود، محصول اصلی واکنش کدام است؟ ($R = 0/0831 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

(۱) CIF (۲) CIF_3 (۳) CIF_5 (۴) هر سه ترکیب به مقدار برابر تولید می‌شوند.

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۲۲- یک ظرف بی‌دررو به حجم ۱۰/۱۰ لیتر با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول HCl و هوا پر شد. فشار و دمای محتویات ظرف ۱/۰۰ اتمسفر و ۲۰ °C است. یک تکه از فلز X داخل محلول افتاده و با آن واکنش می‌دهد. در اثر این اتفاق، فشار و دمای محتویات ظرف به ۱/۹۵ atm و ۷۰ °C می‌رسد. اگر ظرفیت گرمایی ظرف و محتویات آن $470 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$ ، آنتالپی تبخیر آب ۴۲/۶ کیلوژول بر مول و فشار بخار آب مطابق نمودار داده شده باشد، ΔH واکنش زیر چند کیلوژول بر مول است؟ فشار بخار آب خالص و محلول داخل ظرف را یکسان فرض کنید. همچنین آنتالپی تبخیر آب را مستقل از دما فرض کنید. ($R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)



(۱) -۱۵۳ (۲) -۲۱ (۳) -۱۲۶ (۴) -۹۸

۲۳- با توجه به پتانسیل استاندارد کاهش دو نیم‌واکنش زیر، pH آب خالص اشباع شده با PbO کدام است؟ (دمای همه‌ی واکنش‌ها را ۲۹۸ کلین و ثابت تفکیک آب را در همان دما 1.0×10^{-14} در نظر بگیرید.)

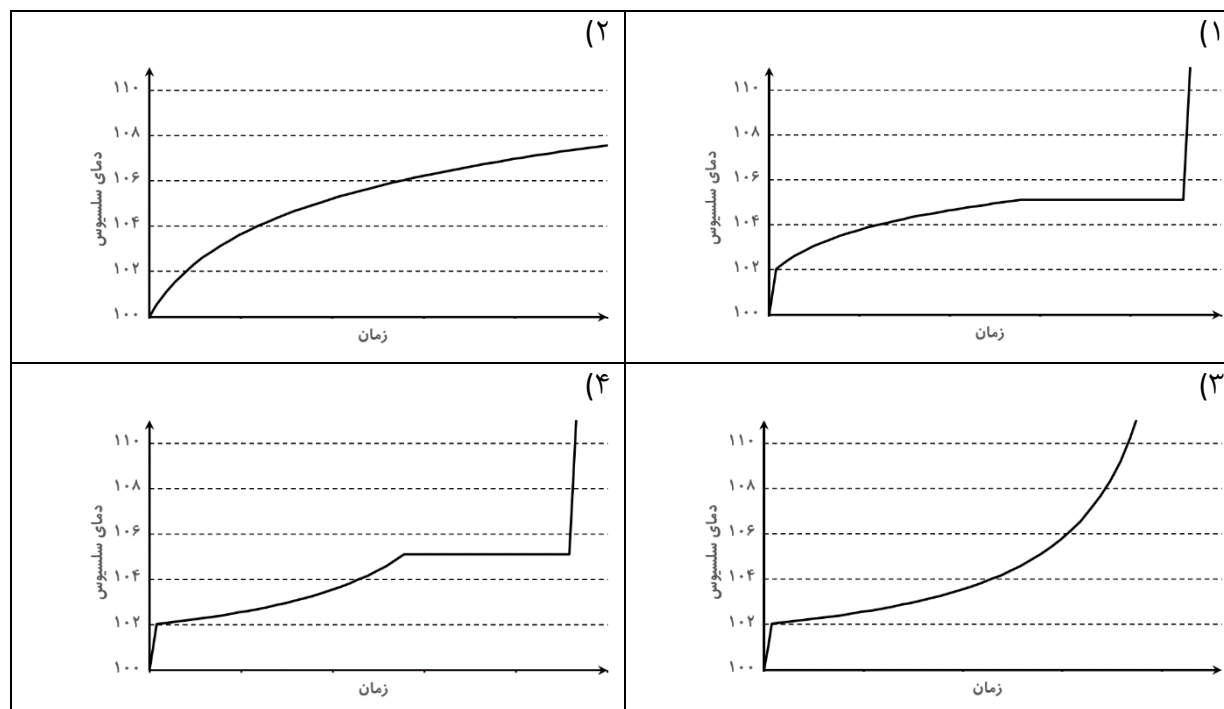
$$(R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})$$

$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^\circ = +1.458 \text{ V}$
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{PbO}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$E^\circ = +0.252 \text{ V}$

(۱) ۸/۷۳ (۲) ۱۳/۷۰ (۳) ۴/۹۸ (۴) ۹/۰۳

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

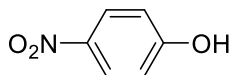
۲۴- یک ظرف حاوی ۱۰۰ mL محلول ۲ مولال سدیم کلرید را با دمای 100°C در نظر بگیرید. به این ظرف با توان ثابت گرما داده می‌شود ($\frac{\text{انرژی}}{\text{زمان}} = \text{توان}$). گرما دادن تا جایی ادامه پیدا می‌کند که تمام آب محلول تبخیر شده و دمای سدیم کلرید جامد باقی‌مانده افزایش یابد. با توجه به اطلاعات زیر کدام نمودار دمای محتویات ظرف بر حسب زمان را برای این آزمایش به درستی نشان می‌دهد؟ (ضریب افزایش دمای جوش: $k_b = 0.51^{\circ}\text{C m}^{-1}$ ، آنتالپی انحلال سدیم کلرید تقریباً مستقل از دما است!)



۲۵- نانوذرات طلا یکی از بهترین کاتالیزورها برای حذف آلاینده‌هایی همچون ۴-نیتروفنول هستند. تجزیه‌ی ۴-نیتروفنول روی سطح نانوذرات طلا با سینتیک مرتبه‌ی اول نسبت به ۴-نیتروفنول انجام می‌شود. ثابت سرعت این واکنش به دو دلیل زیر به سبب نانوذرات ارتباط پیدا می‌کند:

- نانوذرات کوچکتر، سطح در دسترس بیشتری به ازای جرم یکسان از نانوذرات فراهم می‌کنند.
- تغییر اندازه نانوذرات، انرژی فعال‌سازی واکنش را تغییر می‌دهد.

در یک تحقیق از نانوذرات کروی طلا با قطر ۹۶ nm نانومتر و غلظت 3.57×10^{13} ذره بر لیتر، در دو دما برای تجزیه‌ی ۴-نیتروفنول استفاده شد. بر اساس نتایج این تحقیق نیمه‌عمر تجزیه‌ی ۴-نیتروفنول به ترتیب ۹۲۵ و ۵۲۰ ثانیه در دو دمای ۳۰۰ و ۳۱۰ کلوین بود. در تحقیق دیگری از نانوذرات کروی طلا با قطر ۷۲ nm و غلظت 3.57×10^{13} ذره بر لیتر در دمای ۳۰۰ کلوین، برای تجزیه‌ی ۴-نیتروفنول استفاده شد و نیمه‌عمر ۶۷۰ ثانیه به دست آمد. ثابت پیش‌نمایی (A) در معادله‌ی آرنیوس ($k = Ae^{-E_a/RT}$) برای کاتالیزورهای جامد به شکل $A = S \times G$ تعریف می‌شود که S مساحت سطح کل کاتالیزور و G ثابتی مستقل از اندازه و شکل نانوذرات است. انرژی فعال‌سازی برای نانوذرات ۷۲ نانومتری چند کیلوژول بر مول است؟ ($R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)



4-Nitrophenol

۴۲/۳ (۴)

۴۵/۲ (۳)

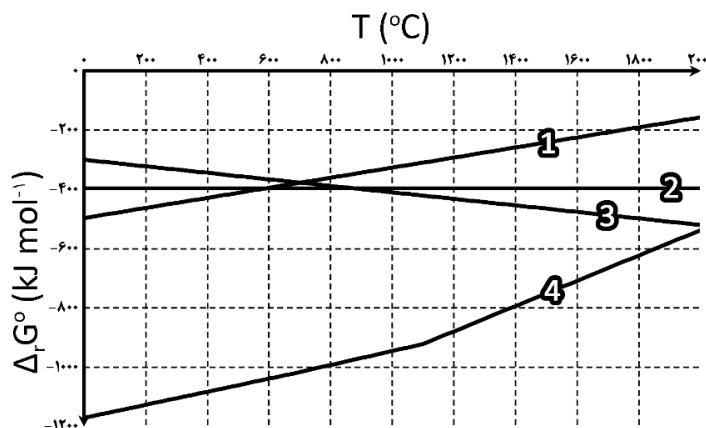
۴۳/۷ (۲)

۴۲/۸ (۱)

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۲۶- یکی از نمودارهای بسیار پرکاربرد در متالورژی نمودارهای Ellingham هستند. در این نمودارها $\Delta_r G^\circ$ برای واکنش یک عنصر با یک مول O_2 بر حسب دما رسم می‌شود. در نتیجه می‌توان رفتار اکسیدها را نسبت به یکدیگر در دماهای گوناگون پیش‌بینی کرد. در نمودار داده شده، چهار واکنش اکسایش زیر مشاهده می‌شوند:

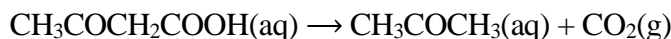
$C + O_2 \rightarrow CO_2$
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$
$\frac{4}{3}Fe + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Fe_2O_3$
$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$



اگر دمای جوش منیزیم ۱۰۹۱ درجه‌ی سلسیوس باشد، کدام گزینه نادرست است؟

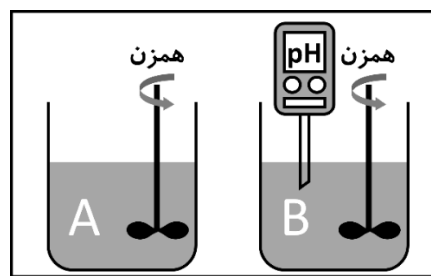
- (۱) خط شماره ۲ در نمودار مربوط به واکنش $C + O_2 \rightarrow CO_2$ است.
- (۲) از آهن می‌توان برای کاهش کربن مونوکسید در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه‌ی سلسیوس استفاده کرد.
- (۳) در دمای ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس می‌توان آهن را از واکنش منیزیم و آهن (III) اکسید تهیه کرد.
- (۴) کربن توانایی کاهش MgO به Mg را بین دمای صفر تا ۱۸۰۰ درجه‌ی سلسیوس ندارد.

۲۷- استواسیتیک‌اسید در محیط شدیداً اسیدی بر اساس واکنش زیر با سینتیک مرتبه‌ی اول تجزیه می‌شود.



برای بررسی سینتیک واکنش، محلول A شامل ۱۰۰ mL استواسیتیک‌اسید ۰/۰۱۰۰ مولار در pH صفر تهیه شد. محلول A مطابق شکل زیر در یک فضای بسته در کنار ۱۰۰ mL محلول NaOH با غلظت ۰/۰۱۰۰ M (محلول B) قرار گرفت. محلول B در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد و جدول زیر به دست آمد. با توجه به سرعت پایین تجزیه‌ی استواسیتیک‌اسید می‌توان مابقی فرآیندهای درون ظرف را تعادلی در نظر گرفت.

زمان (دقیقه)	pH
صفر	۱۲/۰۰
۱۰	۱۱/۵۲
۲۰	۱۰/۶۳
۳۰	۱۰/۰۹
۴۰	۹/۷۶



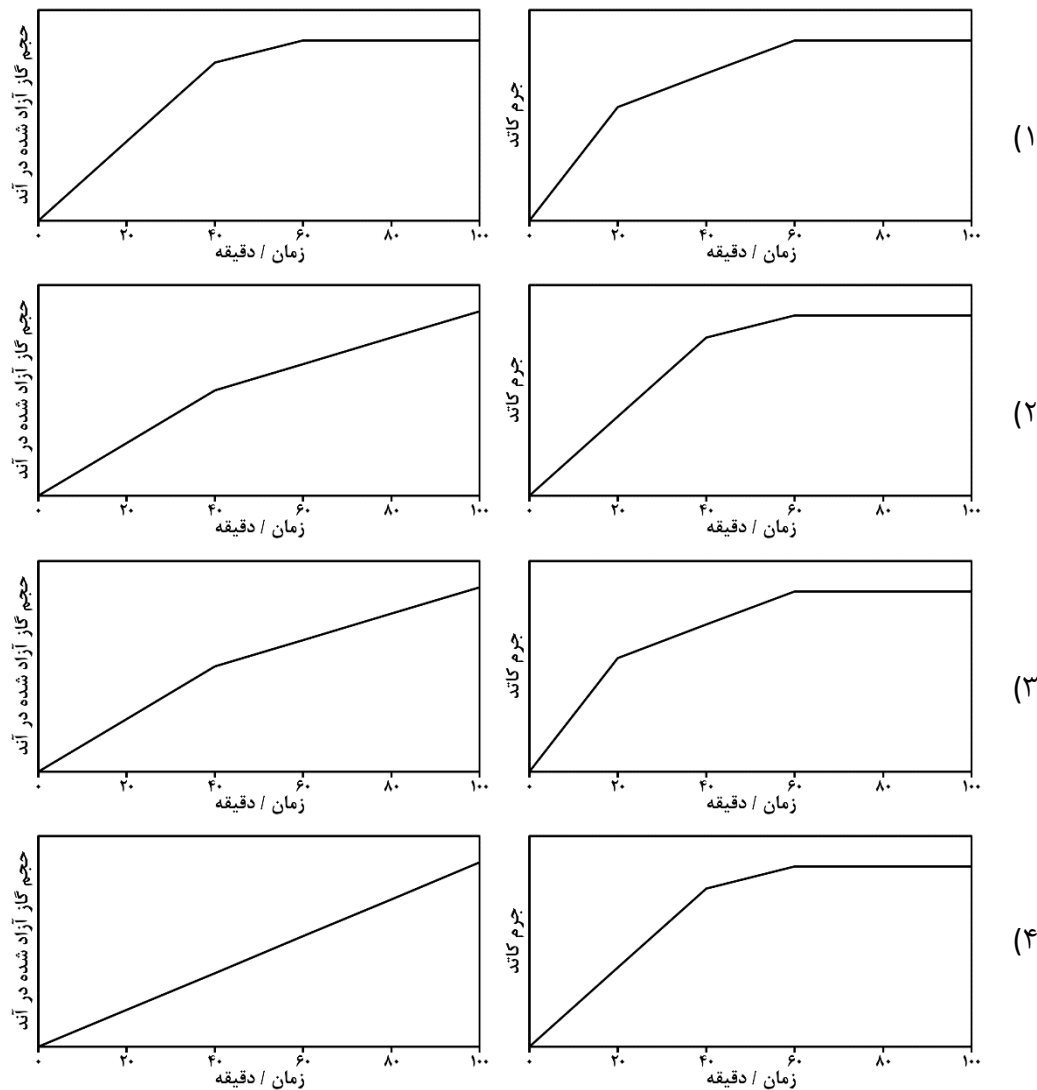
اگر مقدار pK_{a1} و pK_{a2} کربنیک‌اسید به ترتیب ۶/۳۵ و ۱۰/۳۵ باشد، بر اساس اطلاعات داده شده ثابت سرعت تجزیه‌ی استواسیتیک‌اسید بر حسب min^{-1} کدام است؟

- (۱) ۰/۰۴۳ (۲) ۰/۰۳۳ (۳) ۰/۰۱۵ (۴) ۰/۰۵۶

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۲۸- یک محلول حاوی نقره فرمات ۰/۰۱ مولار و مس(II) نیترات ۰/۰۱ مولار الکترولیز می‌شود. پس از یک ساعت الکترولیز با جریان ثابت، رنگ محلول از آبی به بی‌رنگ تغییر کرد. با توجه به نیم‌واکنش‌های زیر، کدام نمودار جرم کاتد و کدام نمودار حجم گاز آزاد شده در آند را بر حسب زمان به درستی نشان می‌دهد؟ ($Ag=108$, $Cu=64$, $N=14$, $O=16$, $C=12$, $H=1$)

$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ $E^0 = +0.80 \text{ V}$	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ $E^0 = +0.95 \text{ V}$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E^0 = +0.34 \text{ V}$	$CO_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow HCOO^-$ $E^0 = +0.1 \text{ V}$
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0 = 0.00 \text{ V}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2 H_2O$ $E^0 = +1.23 \text{ V}$



سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۲۹- محلولی از سدیم بوتیرات در آب با غلظت 0.100 M دارای $\text{pH} = 4.8$ است. 100 میلی‌لیتر از این محلول در مجاورت 100 میلی‌لیتر هگزان قرار می‌گیرد تا تعادل فاز زیر برقرار شود:

$$K = \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_{\text{هگزان}}}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_{\text{آب}}} = 6.71$$

با توجه به اطلاعات داده شده pH جدید محلول آبی کدام است؟

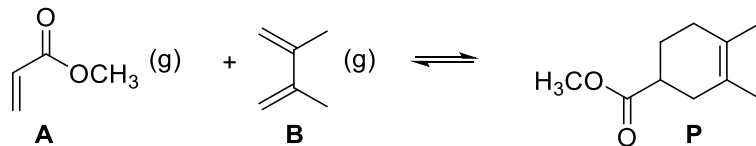
- (۱) 7.36 (۲) 8.99 (۳) 8.93 (۴) 8.84

۳۰- نقاط کوانتومی (Quantum Dots) دسته‌ی مهمی از نانوذرات کروی هستند که معمولا اندازه بسیار کوچکی (کمتر از 10 نانومتر) نسبت به دیگر نانوذرات دارند و به همین دلیل خواص بسیار ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند. نقاط کوانتومی کادمیم اکسید را می‌توان از واکنش $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ و NaOH در محیط آبی و فشار و دمای بالا تهیه کرد. در آزمایشی 162 mg کادمیم نیترات برای تهیه‌ی یک لیتر محلول نقاط کوانتومی CdO با قطر میانگین $8/2\text{ nm}$ استفاده شد. اگر CdO در شبکه‌ی NaCl متبلور شود، غلظت این محلول چند نقطه بر میلی‌لیتر است؟

($\text{Cd} = 112$ ، $\text{N} = 14$ ، $\text{O} = 16$)، شعاع‌های یونی: $\text{O}^{2-} = 140\text{ pm}$ ، $\text{Cd}^{2+} = 95\text{ pm}$ ، عدد آووگادرو: $10^{23} \times 6.022$)

- (۱) $3/7 \times 10^{13}$ (۲) $4/7 \times 10^{12}$ (۳) $1/5 \times 10^{14}$ (۴) $2/9 \times 10^{13}$

۳۱- یک سیلندر با فشار خارجی ثابت 10 bar را در نظر بگیرید که واکنش زیر در آن انجام می‌شود. $\Delta_r G^\circ$ واکنش در 180 درجه سلسیوس برابر $+13/70$ کیلوژول بر مول است.



10 مول از هر واکنشگر وارد پیستون شد و چرخه‌ی زیر برای n بار تکرار شد!

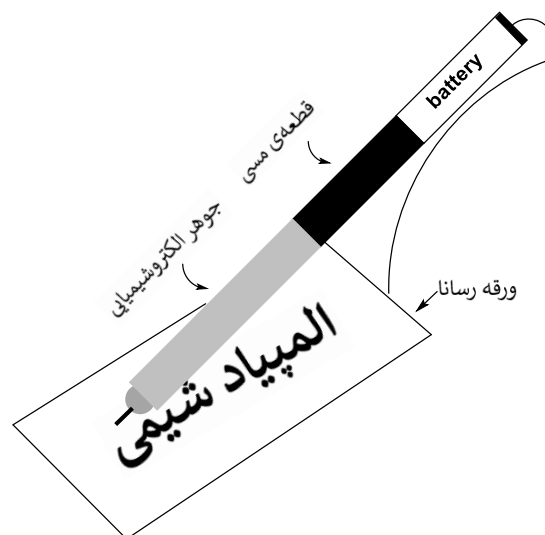
- (I) کاتالیزور جامد وارد پیستون شده و دما تا 180°C افزایش می‌یابد تا تعادل برقرار شود.
 (II) کاتالیزور جامد از پیستون خارج می‌شود. (سرعت واکنش بدون کاتالیزور صفر است).
 (III) دمای ظرف تا 120°C کاهش می‌یابد تا بخشی از فاز گازی، مایع شود.
 (IV) فاز مایع از پیستون خارج می‌شود.

این فرایند تا جایی تکرار می‌شود که حداقل $1/450\text{ kg}$ محصول مایع به دست آید. اگر فشار بخار ترکیب P در دمای 120 درجه سلسیوس برابر 0.078 بار باشد، حداقل مقدار n کدام است؟ ($R = 8/3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)، جرم مولی P برابر 168 گرم بر مول است.)

- (۱) 15 (۲) 17 (۳) 20 (۴) 23

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۳۲- خودکار الکتروشیمیایی زیر توسط یک دانش‌پژوه المپیاد شیمی طراحی شده است:



برای نوشتن با این خودکار باید از کاغذهای رسانا استفاده شود. جوهر استفاده شده در این خودکار از جنس محلول آبی مس(II) سولفات است. در این خودکار از یک باطری استفاده شده است که یک قطب آن با یک سیم به کاغذ رسانا و قطب دیگر آن با یک قطعه مسی به جوهر الکتروشیمیایی متصل شده است. این خودکار با یک تغییر به یک پاک‌کن تبدیل می‌شود که می‌تواند نوشته‌های خود را پاک کند. چه تعداد از عبارات زیر صحیح است؟

-حین نوشتن، صفحه رسانا به قطب مثبت باطری وصل است.

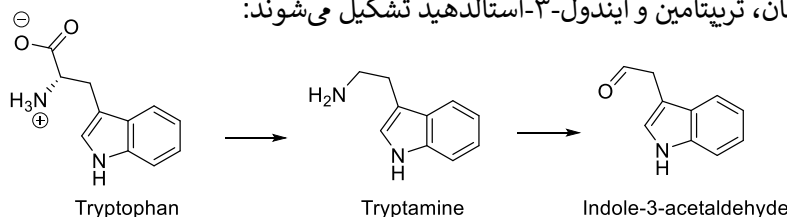
-حین نوشتن، محلول جوهر بازی‌تر می‌شود.

-این خودکار در حین پاک کردن، مانند یک سلول گالوانی عمل می‌کند.

(۱) صفر (۲) یک (۳) دو (۴) سه

۳۳- مقدار ۱۰۲ میلی‌گرم از نمونه تریپتوفان که از بافت کبد جداسازی شده است داخل ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار VO^{2+} با pH و دمای تنظیم شده ریخته شد. بعد از گذشت نیم ساعت، گاز کربن دی اکسید از محلول خارج شد. پس از گذشت یک ساعت که مخلوط با شدت بیشتری هم زده شد، بوی بخار آمونیاک تشخیص داده شد. اگر تنها یک تغییر رنگ در حین واکنش رخ داده باشد، با فرض آنکه تنها گونه‌ی موجود در محصول، ایندول-۳-استالدهید باشد و تمام VO^{2+} مصرف شده باشد، رنگ غالب محلول بعد از انجام واکنش کدام است؟ ($N=14$, $O=16$, $C=12$). توجه کنید:

• در مراحل متابولیسم تریپتوفان، تریپتامین و ایندول-۳-استالدهید تشکیل می‌شوند:



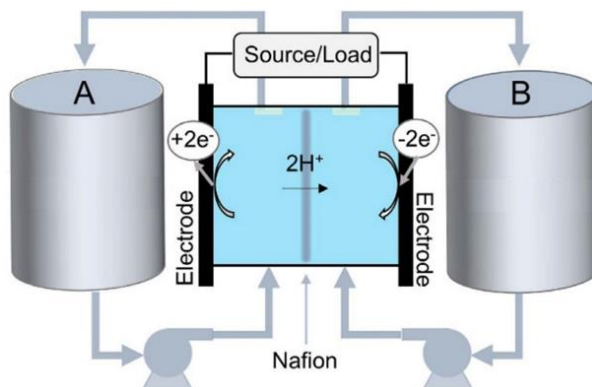
• رنگ غالب محلول حاوی یون‌های وانادیم در محلول آبی به شکل زیر است:

V^{2+} (بنفش), V^{3+} (سبز), V^{4+} (آبی), V^{5+} (زرد)

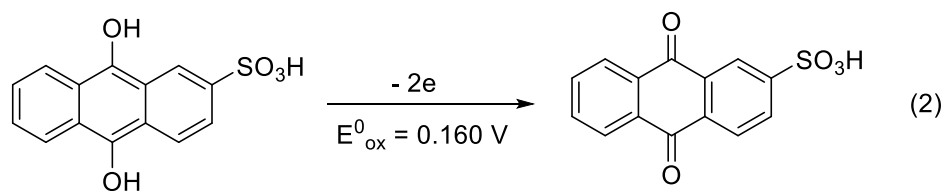
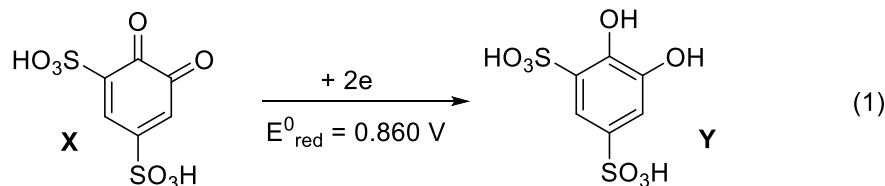
(۱) بنفش (۲) زرد (۳) آبی (۴) سبز

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۳۴- شکل زیر یک باتری سیال با الکترولیت آبی را حین شارژ نشان می‌دهد:



باتری‌های سیال برپایه همان اصول اساسی باتری‌های جامد طراحی شده‌اند با این تفاوت که الکترولیت حامل گونه‌های الکترولیت فعال آب می‌باشد. در این باتری‌ها محلول‌های حاوی گونه‌های الکترواکتیو مداوماً به محفظه‌های حاوی الکتروآند یا کاتد پمپاژ می‌شوند. دو محفظه کاتولیت و آنولیت را یک غشاء گزینش‌پذیر مانند نافیون از هم جدا می‌کند که فقط به H^+ اجازه عبور می‌دهد. با توجه به واکنش‌های ۱ و ۲ عبارت داده‌شده را تکمیل کنید. (پتانسیل کاهش واکنش ۱ و پتانسیل اکسایش واکنش ۲ داده شده است.)



باتری کاملاً شارژ شده دارای غلظت بالای از ... در محفظه سمت ... است.

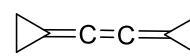
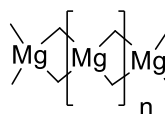
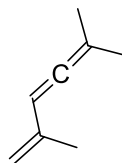
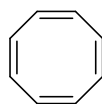
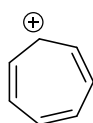
(۴) X - راست

(۳) X - چپ

(۲) Y - راست

(۱) Y - چپ

۳۵- در چه تعداد از ترکیبات زیر همه‌ی اتم‌های کربن در یک صفحه قرار دارند؟



(۴) چهار

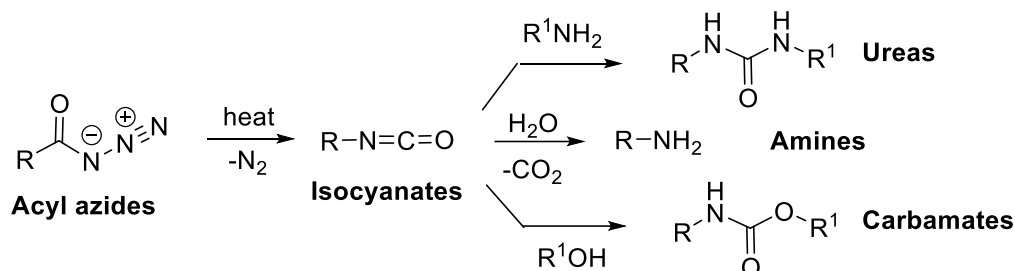
(۳) سه

(۲) دو

(۱) یک

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۳۶- واکنش زیر به نوآرایی کورتیوس معروف است. در طی این واکنش، آسیل آزیدها در مجاورت حرارت، در شرایط مناسب نیتروژن آزاد کرده و تبدیل به ایزوسیانات‌ها می‌شوند. ایزوسیانات‌ها حدواسط‌های مهمی هستند و در اثر واکنش با نوکلئوفیل‌ها به گروه‌های عاملی دیگر نظیر اوره (Urea)، کاربامات (Carbamate) و آمین تبدیل می‌شوند. ترکیب **A** با فرمول مولکولی $C_6H_8O_2N_6$ دارای ۲ گروه عاملی آسیل آزیدی می‌باشد. این ترکیب در اثر حرارت در مجاورت آب، یک ترکیب حلقوی (**B**) با فرمول مولکولی $C_5H_{10}N_2O$ را تولید می‌کند. چند ساختار با احتساب ایزومرهای فضایی می‌توان برای **B** در نظر گرفت؟



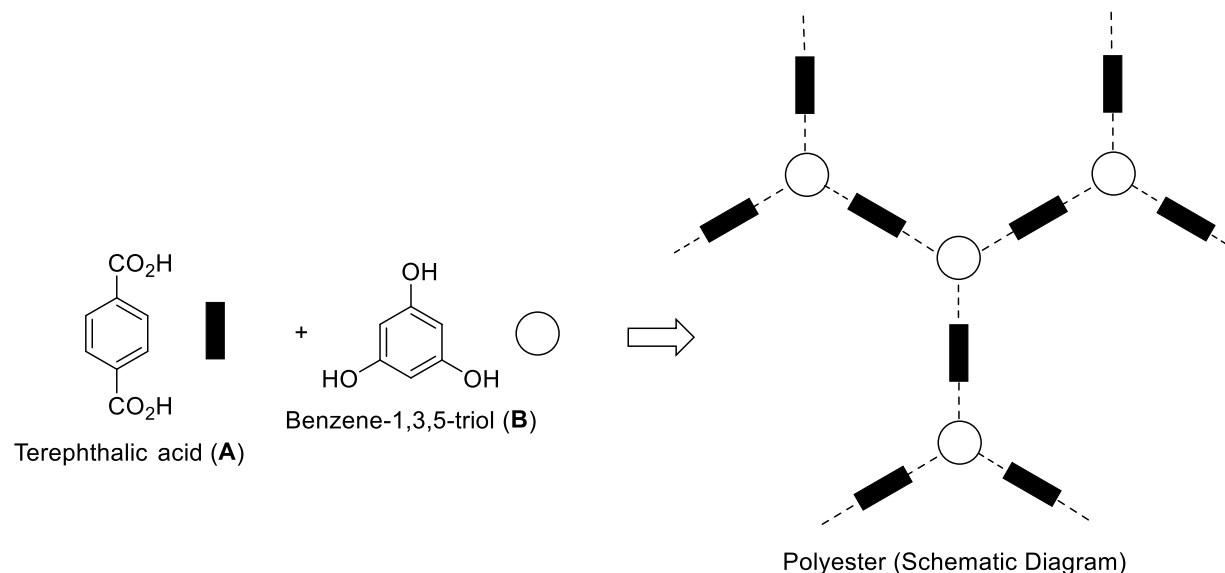
(۴) بیشتر از ۱۴

(۳) ۱۴

(۲) ۱۳

(۱) ۱۲

۳۷- مقداری از دی‌کربوکسیلیک **A** با مقداری از تری‌ال **B** وارد واکنش تشکیل پلی‌استر می‌شود. پس از اتمام واکنش، ۵ گرم آب و ۴۰ گرم پلی‌استر تولید می‌شود. در ساختار پلی‌استر بدست آمده هیچ گروه هیدروکسیل آزادی وجود ندارد. جرم مولی میانگین پلیمر را محاسبه کنید. ساختار شماتیک این پلی‌استر در زیر داده شده است. ($H=1$ ، $O=16$ ، $C=12$)

Terephthalic acid (**A**)Benzene-1,3,5-triol (**B**)

Polyester (Schematic Diagram)

(۴) ۲۲۶۰

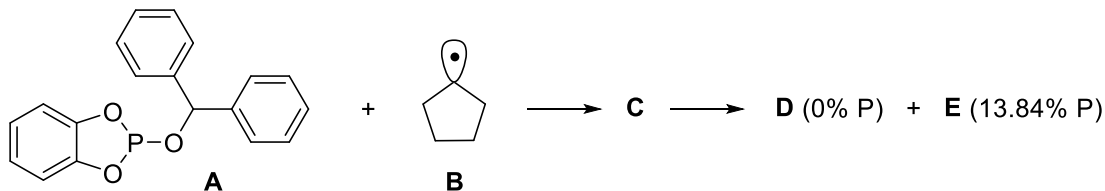
(۳) ۷۶۰

(۲) ۱۲۶۰

(۱) ۲۵۶۰

سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۳۸- در اثر واکنش **A** با گونه رادیکالی **B**، حدواسط رادیکالی $C(C_{24}H_{24}O_3P)$ در یک مرحله تشکیل می‌شود که پیوند کربن با فسفر دارد. حدواسط **C** ناپایدار است و در یک مرحله به گونه رادیکالی **D** و مولکول **E** تجزیه می‌شود. درصد جرمی فسفر در **D** و **E** داده شده است. چه تعداد از عبارات زیر صحیح است؟ الکترون‌گاتیوی کربن و فسفر به ترتیب برابر $2/19$ و $2/55$ می‌باشد. ($P=31, O=16, C=12, H=1$)

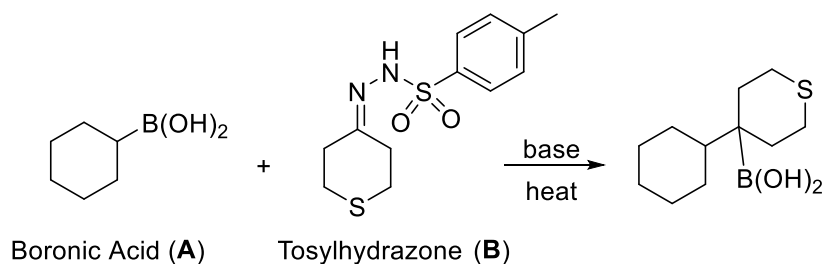


- گونه رادیکالی **D** دارای ۱۶ فرم رزونانسی بدون بار است که در آن‌ها حداکثر تعداد اتم‌های کربن از اکت پیروی می‌کنند.
- عدد اکسایش فسفر در **A** و **E** یکسان است.
- در فرم‌های رزونانسی حدواسط رادیکالی **C**، الکترون منفرد روی ۳ کربن توزیع می‌شود.

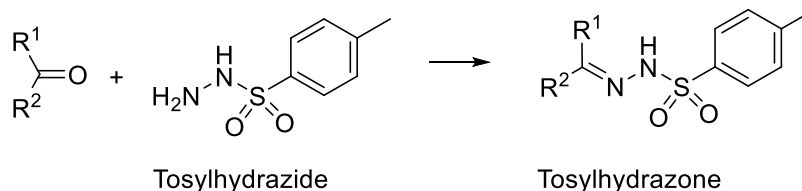
(۱) صفر (۲) یک (۳) دو (۴) سه

با توجه به اطلاعات داده شده در زیر به دو سوال بعد پاسخ دهید.

- از واکنش بورونیک اسیدها با توسیل‌هیدرازون‌ها در حضور باز و در شرایط مناسب می‌توان بورونیک اسیدهایی با ساختارهای پیچیده‌تر تهیه کرد. مثالی از این واکنش بین بورونیک اسید **A** و توسیل‌هیدرازون **B** در شکل زیر داده شده است. این واکنش، به نام محقق آن، بارلینگا (Barluenga) معروف است:

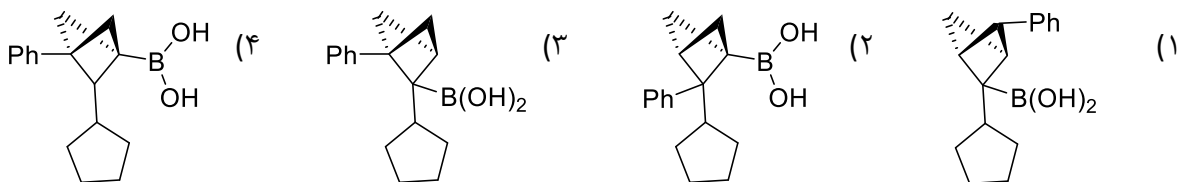
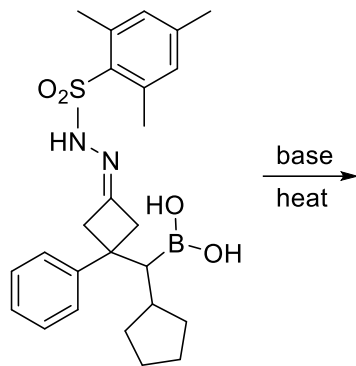


- توسیل‌هیدرازون‌ها را می‌توان از واکنش تراکمی (همراه با از دست دادن آب) کتون‌ها و توسیل‌هیدرازیدها تهیه کرد:

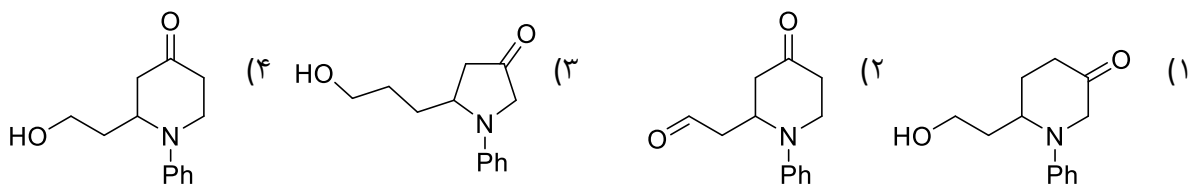
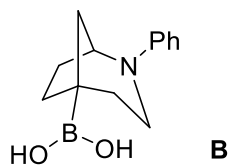


سوال‌های چهارگزینه‌ای مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۳۹- کدام گزینه محصول واکنش زیر را درست نشان می‌دهد؟



۴۰- اکسایش پیوندهای کرین-بور در بورونیک‌اسیدها با آب اکسیژنه در شرایط مناسب، یکی از روش‌های مرسوم برای تهیه الکل‌های معادل است. گروه عاملی الکی در این شرایط به گروه‌هایی با عدد اکسایش بالاتر اکسید نمی‌شود. ترکیب **A** ابتدا با توسیل هیدرازید در یک واکنش تراکمی شرکت می‌کند و سپس در شرایط واکنش بارلینگا قرار می‌گیرد و به ترکیب زیر (**B**) تبدیل می‌شود. اگر ترکیب **A** با آب اکسیژنه در شرایط مناسب اکسید شود کدام محصول به دست می‌آید؟



باسمه تعالی
جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش و پرورش
باشگاه دانش‌پژوهان جوان



مبارزه علمی برای جوانان، زنده کردن روح جست‌وجو و کشف واقعیت‌هاست. «امام خمینی (ره)»

دفترچه سؤال‌های تشریحی آزمون مرحله دوم

سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

سال تحصیلی ۱۴۰۴ - ۱۴۰۳

تاریخ: ۱۴۰۴/۰۱/۳۱ - ساعت: ۸:۰۰ - مدت کل آزمون (چندگزینه‌ای و تشریحی): ۳۰۰ دقیقه

استفاده از هر نوع ماشین حساب مجاز است.

توضیحات مهم

- ۱- مشخصات خود را با اطلاعات بالای هر صفحه تطبیق دهید در صورتی که حتی یکی از صفحات پاسخ‌برگ با مشخصات شما همخوانی ندارد بلافاصله مراقبین را مطلع نمایید.
- ۲- پاسخ هر سوال را در محل تعیین شده خود بنویسید. چنانچه همه یا قسمتی از جواب سوال را در محل پاسخ سوال دیگری بنویسید به شما نمره ای تعلق نمی‌گیرد.
- ۳- با توجه به آنکه برگه های پاسخ‌برگ به نام شما صادر شده است امکان ارائه هیچگونه برگه اضافه وجود نخواهد داشت. لذا توصیه می‌شود ابتدا سوال‌ها را در برگه چرک نویس، حل کرده و آنگاه در پاسخ‌برگ پانویس نمایید.
- ۴- عملیات تصحیح توسط مصححین پس از برش سرب‌برگ به صورت ناشناس انجام خواهد شد. لذا از درج هرگونه نوشته یا علامت مشخصه که نشان دهنده صاحب برگه باشد. خودداری نمایید. در غیر این صورت تقلب محسوب شده و در هر مرحله ای که باشید از ادامه حضور در المپیاد محروم خواهید شد.
- ۵- از مخدوش کردن بارکدها و مربع‌ها در چهارگوشه صفحه در دفترچه پاسخ‌برگ جداً خودداری کنید. در غیر این صورت برگه شما تصحیح نخواهد شد.
- ۶- همراه داشتن هر گونه کتاب، جزوه، یادداشت و لوازم الکترونیکی نظیر تلفن همراه، ساعت هوشمند، دستبند هوشمند و لپ‌تاپ ممنوع است همراه داشتن این قبیل وسایل حتی اگر از آن استفاده نکنید یا خاموش باشد تقلب محسوب خواهد شد.
- ۷- این دفترچه شامل ۶ سوال و با احتساب جلد ۶ برگ است.

کلیه حقوق این سؤالات برای باشگاه دانش‌پژوهان جوان محفوظ است.

آدرس پایگاه اینترنتی: ysc.medu.gov.ir

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

پاسخ کلیه سوالات تشریحی آزمون (سوالات تشریحی ۱ تا ۶) را حتماً داخل کادرهای داده شده در پاسخ برگ بنویسید. در بخش‌هایی از سوالات که نیاز به انجام محاسبه است، نمره‌ها مربوط به جواب آخر بوده و در صورتی تعلق می‌گیرد که محاسبات نوشته شده و درست باشند.

سوال ۱-تشریحی (۱۵ نمره): ترکیبات کروم

یک مخلوط معدنی شامل کروم(III) اکسید و آهن(II) اکسید موجود است. برای تعیین مقدار کروم در این مخلوط از روش حجم سنجی استفاده شده است. برای این منظور، به ۵ گرم از این مخلوط به میزان اضافی پتاسیم پراکسید (K_2O_2) اضافه شده و در بوتله چینی بر روی شعله به طور مستقیم حرارت داده می‌شود (واکنش I). سپس به محتویات بوتله چینی آب اضافه شده و محلول مجدداً حرارت داده می‌شود تا پتاسیم پراکسید اضافی تجزیه شود. محلولی زرد رنگ و رسوبی نامحلول در آب ایجاد می‌شود. محلول زرد از رسوب جدا شده و پس از اضافه کردن سولفوریک اسید غلیظ، رنگ محلول به نارنجی تغییر می‌کند و ترکیب A حاوی کروم تشکیل می‌شود (واکنش II). سپس به محلول اسیدی تهیه شده در واکنش II، آب مقطر افزوده می‌شود تا حجم نهایی محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر شود. به ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول ۱۰ میلی‌لیتر آهن(II) سولفات با غلظت ۱ مولار و چند قطره شناساگر باریم دی‌فنیل سولفونات و سولفوریک اسید کافی اضافه می‌شود. با افزودن ۴/۱ میلی‌لیتر محلول پتاسیم دی‌کرومات با غلظت ۱۷ میلی‌مولار رنگ شناساگر از سبز به بنفش تغییر می‌کند.

۱-۱- (۲ نمره) معادله واکنش‌های I و II را بنویسید. (واکنش I نیاز به موازنه ندارد)

۲-۱- (۲/۵ نمره) درصد کروم را در این مخلوط معدنی تعیین کنید و واکنش مربوط به حجم سنجی را بنویسید.

عنصر	جرم مولی
Fe	۵۵/۸
Cr	۵۲
C	۱۲
O	۱۶
H	۱
K	۳۹/۱

واکنش آگزالیک اسید ($H_2C_2O_4$) با ترکیب A در محلول آبی (واکنش III) ترکیبی به فرمول $B = [Cr(H_2O)_{6-2n}(C_2O_4)_n]^m$ تشکیل می‌دهد. در این ترکیب n تعداد یون آگزالات موجود در ساختار و m برابر بار ترکیب B است.

پس از تشکیل ترکیب B، به محلول آبی آن KOH اضافه شده و کمی حرارت داده می‌شود. در اثر واکنش کامل ترکیب B با پتاس اضافی، ۲/۱۲۸ گرم رسوب Cr_2O_3 تشکیل می‌شود (واکنش IV). رسوب از محلول جدا شده و محلول با سولفوریک اسید، اسیدی می‌شود و حجم آن با اضافه کردن آب به ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسد. ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول با ۱/۲ میلی‌لیتر پتاسیم پرمنگنات با غلظت ۰/۲ مولار در محیط کاملاً اسیدی، در حضور سولفوریک اسید واکنش می‌دهد و محلول تقریباً بی‌رنگی تشکیل می‌شود (واکنش V).

۳-۱- (۲ نمره) ترکیب B را مشخص کنید؟

۴-۱- (۱ نمره) مقدار آگزالیک اسید لازم برای واکنش با ۰/۴ گرم ترکیب A برای تشکیل B چند گرم است؟

۵-۱- (۳ نمره) معادله موازنه شده واکنش‌های III، IV و V را بنویسید.

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

از واکنش اگزالیک اسید، پتاسیم اگزالات و ترکیب **A**، در محلول آبی ترکیب دیگری تشکیل می‌شود (ترکیب **C**) که فرمول کلی آن مانند ترکیب **B** است (واکنش VII). برای تعیین ساختار ترکیب **C** از روش اسپکتروفوتومتری استفاده می‌شود. ۰/۵ گرم از ترکیب **C** در آب حل شده و به آن پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$) اضافی افزوده می‌شود. سپس محلول حرارت داده می‌شود تا مجدداً ترکیب **A** تشکیل شود (واکنش VIII). پس از خنک شدن محلول تا دمای اتاق، با افزودن آب مقطر حجم محلول به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود. مقدار جذب این محلول در طول موج ۴۲۰ nm برابر ۰/۵۶ است. جذب محلول‌های استاندارد ترکیب **A** با غلظت‌های مشخص در طول موج ۴۲۰ nm در جدول زیر داده شده است.

جذب	غلظت (مولار)
۰/۲۰۳	۰/۰۰۲
۰/۳۸۰	۰/۰۰۴
۰/۹۵۴	۰/۰۱
۱/۹۱۲	۰/۰۲

۱-۶- (۲/۵ نمره) ترکیب **C** را مشخص کنید.

یکی از دو ترکیب **B** یا **C**، می‌تواند دو جامد بلوری **E** و **F** که تنها در تعداد آب تبلور متفاوت هستند، تشکیل دهد. اگر ۱ گرم از هر ساختار بلوری را در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس حرارت دهیم، پس از سوختن کامل ۰/۲۱۳ گرم از ترکیب **E** و ۰/۲۲۴ گرم از ترکیب **F** برجای می‌ماند.

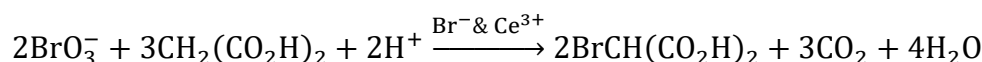
۱-۷- (۲ نمره) ترکیب‌های **E** و **F** را مشخص کنید.

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

سوال ۲-تشریحی (۱۶ نمره): واکنش‌های نوسانی

در اکثر واکنش‌های شیمیایی، غلظت گونه‌ها با زمان به صورت یکنواخت تغییر می‌کند. با این حال، واکنش‌های معدودی وجود دارند که غلظت گونه‌های حدواسط در طول واکنش، رفتار نوسانی از خود نشان می‌دهند. به این ترتیب، سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها و تولید فرآورده‌ها نیز به صورت نوسانی تغییر می‌کنند. بررسی‌ها نشان می‌دهد بروز چنین پدیده غیر معمولی ناشی از وجود دو مجموعه جواب متفاوت برای معادلات سرعت است.

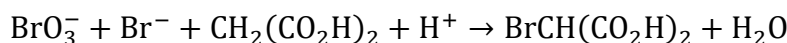
یکی از معروفترین واکنش‌های نوسانی، اکسایش مالونیک اسید در محیط آبی توسط یون برمات است که به وسیله یون‌های برمید و سریم (III) کاتالیز می‌شود. این واکنش، واکنش بلوزوف-زابتوینسکی (Belousov-Zhabotinsky) و یا به اختصار (BZ) نامیده می‌شود. واکنش BZ به شکل زیر است:



واکنش BZ از هشت واکنش تشکیل شده است که می‌توان آنها را در سه گروه آلفا، بتا و گاما دسته بندی کرد.
گروه آلفا متشکل از سه واکنش زیر است:



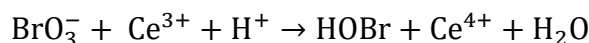
واکنش نهایی آلفا (موازنه نشده) به صورت زیر است:



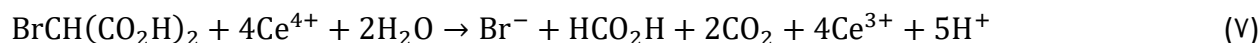
گروه بتا متشکل از سه واکنش زیر است:



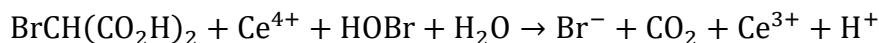
واکنش نهایی بتا (موازنه نشده) به صورت زیر است:



گروه گاما متشکل از دو واکنش زیر است:



واکنش نهایی گاما (موازنه نشده) به صورت زیر است:



سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

با توجه به توضیحات داده‌شده، به سوالات زیر پاسخ دهید:

۱-۲- (۳ نمره) سه واکنش نهایی آلفا، بتا و گاما را موازنه کنید.

۲-۲- (۴ نمره) با استفاده از تقریب حالت پایا، معادلاتی را برای $[BrO_2]$ و $[HBrO_2]$ (گونه‌های حدواسط) بدست آورید. نیازی به حل معادلات نیست (فرض کنید واکنش‌های ۱ تا ۶ بنیادی باشند).

۳-۲- (۲ نمره) با استفاده از دو معادله قسمت ۲-۲، معادله‌ای را برای $[HBrO_2]$ بیابید که $[BrO_2]$ در آن حضور نداشته باشد.

۴-۲- (۴ نمره) معادله بدست آمده در قسمت ۳-۲ را در دو حالت حدی حل کنید و دو جواب ممکن را برای $[HBrO_2]$ بدست آورید. در حالت اول، فرض کنید سرعت واکنش (۱) بسیار بیشتر از سرعت واکنش (۶) باشد (یعنی، $r_1 \gg r_6$). در حالت دوم، فرض کنید $r_6 \gg r_1$.

۵-۲- (۲ نمره) در قسمت ۴-۲، حالت اول و دوم وقتی رخ می‌دهند که $[Br^-]$ به ترتیب بسیار زیاد و بسیار کم باشد. دو جواب بدست آمده در قسمت قبل را با توجه به این موضوع ساده‌تر کنید.

۶-۲- (۱ نمره) قسمت‌های قبلی نشان می‌دهند که $[HBrO_2]$ و $[Br^-]$ متقابلاً به یکدیگر وابسته هستند. هنگامی که $[Br^-]$ از یک مقدار "بحرانی" بزرگتر باشد، از دو جواب بدست آمده در قسمت ۴-۲ برای $[HBrO_2]$ ، جواب حالت اول مثبت (قابل قبول) و جواب حالت دوم منفی (غیر قابل قبول) است. حال اگر $[Br^-]$ از این مقدار بحرانی کوچکتر باشد، جواب حالت اول منفی و جواب حالت دوم مثبت است. بنابراین، با عبور $[Br^-]$ از مقدار بحرانی، $[HBrO_2]$ (در حالت پایا) به طور ناگهانی از یک جواب به جواب دیگر تغییر می‌کند و این امر منجر به بروز رفتار نوسانی در این سیستم می‌شود. با توجه به این توضیحات، مقدار بحرانی $[Br^-]$ را محاسبه کنید.

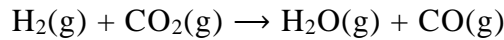
سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

سوال ۳-تشریحی (۱۲ نمره): چالش‌های ترمودینامیکی و تولید CO

ثابت‌های مورد نیاز:

$$(R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

فرض کنید ۱/۰۰۰ مول $\text{H}_2(\text{g})$ و ۱/۰۰۰ مول $\text{CO}_2(\text{g})$ در یک پیستون با فشار خارجی ۱/۰۰۰ اتمسفر و دمای ثابت ۵۰۰ کلوین قرار بگیرند تا واکنش زیر انجام شود:



۱-۳- (۱/۵ نمره) اگر $\Delta_r G^\circ_{500\text{K}}$ واکنش $11/2 \text{ kJ mol}^{-1}$ باشد، محاسبه کنید چند مول CO تولید می‌شود. (پاسخ شما باید ۳ رقم اعشار داشته باشد.)

ظرفیت گرمایی هر ماده در فرآیندهای فشار ثابت و حجم ثابت با هم متفاوت هستند. برای گازها ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت $(C_{p,m})$ و ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت $(C_{v,m})$ با رابطه‌ی $C_{p,m} = C_{v,m} + R$ مرتبط می‌شوند که در آن R ثابت جهانی گازها است.

در این واکنش ظرفیت گرمایی مولی H_2 و CO_2 در فشار ثابت به ترتیب $28/8$ و $37/1$ (بر حسب $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) است. همچنین ظرفیت گرمایی مولی H_2O و CO در فشار ثابت به ترتیب $36/8$ و $29/1$ (بر حسب $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) است، لذا تغییر آنتالپی واکنش مستقل از دماست.

۲-۳- (۱/۵ نمره) $\Delta_r H^\circ_{500\text{K}}$ واکنش $9/8 \text{ kJ mol}^{-1}$ است. اگر همان مقادیر از H_2 و CO_2 داخل همان پیستون با فشار خارجی ۱/۰۰۰ اتمسفر ولی با دمای ثابت ۶۰۰ کلوین قرار بگیرند، محاسبه کنید چند مول CO تولید می‌شود. (پاسخ شما باید ۳ رقم اعشار داشته باشد.)

اغلب مسائل تعادل با فرض ثابت بودن دما حل می‌شوند. این در حالی است که دمای مخلوط واکنش به دلیل گرمازا یا گرماگیر بودن واکنش تغییر می‌کند. به عنوان مثال واکنش $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ گرماگیر است و در نتیجه دمای مخلوط واکنش با پیشرفت واکنش افت می‌کند و همانطور که می‌دانید تغییر دما ثابت تعادل را تغییر می‌دهد.

۳-۳- (۳ نمره) فرض کنید همان مقادیر از H_2 و CO_2 در یک پیستون بی‌دررو با فشار خارجی ثابت ۱/۰۰۰ اتمسفر و دمای اولیه‌ی ۵۰۰ کلوین قرار بگیرند. با توجه به داده‌های قبل محاسبه کنید چند مول CO تولید می‌شود و دمای نهایی چند کلوین است. (مقدار مول CO را باید با ۳ رقم اعشار به دست آورید.)

۴-۳- (۳ نمره) فرض کنید همان مقادیر از H_2 و CO_2 در یک ظرف بی‌دررو با حجم ثابت ۲۰۰ لیتر و دمای اولیه‌ی ۵۰۰ کلوین قرار بگیرند. با توجه به داده‌های قبل محاسبه کنید چند مول CO تولید می‌شود و دمای نهایی چند کلوین است. (مقدار مول CO را با ۳ رقم اعشار به دست آورید.)

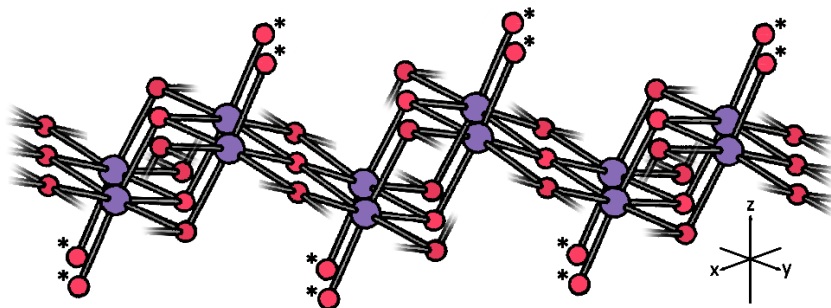
۵-۳- (۳ نمره) فرض کنید واکنش با مقادیر مولی برابر از H_2 و CO_2 در ظرفی بی‌دررو به حجم ۱۰/۰۰ لیتر در دمای اولیه ۵۰۰ کلوین انجام شود. اگر بدانیم دمای نهایی محتویات ظرف ۴۲۳ کلوین است، واکنش با چند گرم از H_2 آغاز شده است؟ پاسخ شما باید دو رقم اعشار داشته باشد. (گرمای نهان تبخیر آب در فشار ثابت برابر با $40/65$ کیلوژول بر مول است. از وابستگی دمای نهان تبخیر صرف نظر کنید. نقطه جوش نرمال آب ۱۰۰ درجه سلسیوس است.)

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

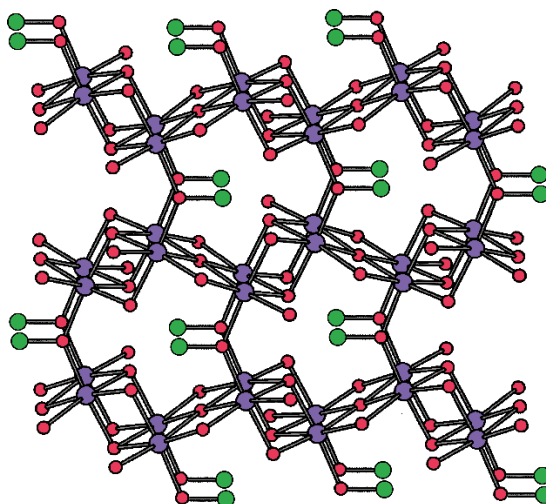
سوال ۴-تشریحی (۱۱ نمره): بررسی ترکیبات منگنز

در سال‌های اخیر ترکیب A توجه فراوانی را به خود جلب کرده است. این ترکیب که یک اکسید مختلط از منگنز و باریم ($Ba_xMn_yO_z$) است، خواص ترموالکتریک مهمی نشان می‌دهد. بدین معنی که می‌تواند گرما را به انرژی الکتریکی تبدیل کند. اهمیت این ترکیب از این رو بالاست که در دماهای بالاتر نیز این قابلیت را حفظ می‌کند و در نتیجه می‌توان با بازدهی بالاتری گرما را به انرژی الکتریکی تبدیل کرد. ساختار این اکسید با اشعه‌ی ایکس بررسی شده و اطلاعات زیر در مورد آن به دست آمده است:

- هشت وجهی‌های MnO_6 ، همانطور که در شکل ۱ مشخص شده، به هم متصل شده و یک صفحه را در راستای xy تشکیل می‌دهند. منگنرها بنفش و اکسیژن‌ها قرمز هستند. (در بعد x و y هر صفحه را نامتناهی فرض کنید).
- تعداد زیادی از این صفحات به صورت لایه لایه در راستای z روی هم قرار می‌گیرند. (شکل ۲) در این نحوه قرارگیری، اکسیژن‌های ستاره‌دار بین لایه‌ها مشترک هستند. (تعداد لایه‌ها را نامتناهی فرض کنید).
- درون حفره‌های تشکیل شده به ازای هر اکسیژن ستاره‌دار، یک اتم باریم (اتم‌های سبز) قرار می‌گیرد.



شکل ۱- هشت وجهی‌های MnO_6



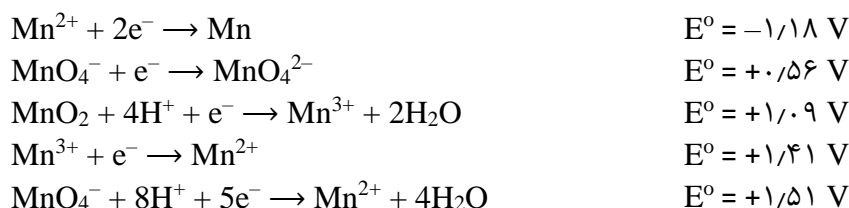
شکل ۲- تعداد زیادی از صفحات به صورت لایه لایه در راستای z

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۱-۴- (۲/۵ نمره) فرمول تجربی این اکسید و عدد اکسایش منگنز در این ترکیب را تعیین کنید.
۵/۰۰ گرم از این اکسید، در سولفوریک اسید کاملاً غلیظ، سرد و اضافی حل شد و یک ترکیب سفید رسوب کرد (رسوب B). رسوب به دست آمده از مابقی محلول جدا و وزن شد.

۲-۴- (۱ نمره) فرمول رسوب B چیست و چند گرم جرم دارد؟ (H=۱، O=۱۶، S=۳۲، Ba=۱۳۷، Mn=۵۵)
pH محلول باقی مانده از مرحله ی قبل، با افزایش آهسته ی آب تا صفر افزایش یافت. با افزایش pH یک رسوب جدید و سیاه رنگ (رسوب C) تشکیل شد! این رسوب از مابقی محلول جدا و وزن شد.

۳-۴- (۲/۵ نمره) با توجه به پتانسیل‌های کاهش زیر چه واکنش اکسایش و کاهش انجام شده است و رسوب C چند گرم جرم دارد؟ (از اکسایش و کاهش سایر گونه‌ها غیر از منگنز صرف نظر کنید).



در ادامه با افزایش سود pH محلول تا ۱۰/۰ افزایش یافت و سومین رسوب (رسوب D) نیز تشکیل شد.

۴-۴- (۲ نمره) رسوب D چیست و چند گرم جرم دارد؟

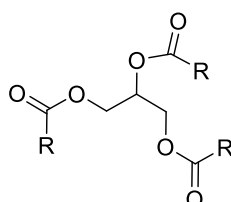
رسوب C به همراه KOH جامد ذوب شده و مذاب حاصل با اکسیژن واکنش داده شد. در اثر این واکنش یک ترکیب سبز رنگ (ترکیب E) به دست آمد. ترکیب E در صورت اضافه شدن به مقدار زیادی آب با آن واکنش داده و ترکیب محلول و بنفش رنگ F و رسوب C را تشکیل می‌دهد.

۵-۴- (۳ نمره) دو ترکیب E و F را مشخص کنید و محاسبه کنید چند گرم C در این مرحله تشکیل می‌شود؟

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

سوال ۵-تشریحی (۱۴ نمره): اسیدهای چرب به عنوان منبع انرژی در سیستم‌های زیستی

اسید های چرب، کربوکسیلیک اسیدهایی با زنجیرهای بلند کربنی هستند که برای ادامه حیات سیستم های زیستی الزامی می‌باشند. تری‌گلیسیریدها نوعی چربی هستند که در خون یافت می‌شوند و نقش مهمی در تامین انرژی بدن ایفا می‌کنند. تری‌گلیسیریدها را می‌توان از واکنش یک مولکول گلیسرول با سه مولکول اسید چرب همراه با تشکیل پیوندهای استری تهیه کرد.



ساختار کلی تری‌گلیسیرید

تری‌گلیسیرید **A** با فرمول شیمیایی $C_{33}H_{60}O_6$ را در نظر بگیرید. اسیدهای چربی که در ساختار این تری‌گلیسیرید به کار رفته‌اند هر یک حداقل ۱۰ کربن دارند و راست زنجیر هستند.

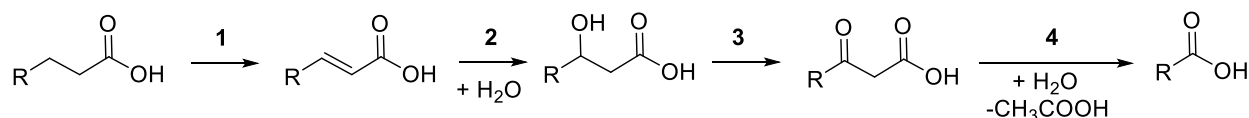
۱-۵- (۳ نمره) با در نظر گرفتن شیمی فضایی چند ساختار متفاوت برای **A** می‌توان در نظر گرفت؟

از هیدرولیز جزئی تری‌گلیسیرید **A** در شرایط مناسب دو ترکیب **B** و **C** که در ساختار آن‌ها یک گروه عاملی الکلی وجود دارد حاصل می‌شوند (در هیدرولیز جزئی همه پیوندهای استری هیدرولیز نمی‌شوند). **B** ایزومر فضایی قابل جداسازی ندارد. در نتیجه هیدرولیز ترکیب **C** دو کربوکسیلیک اسید **E1** و **E2** حاصل می‌شوند. ترکیب **E1** به کمک محلول $KMnO_4$ اسیدی در دمای بالا اکسید می‌شود و دو کربوکسیلیک اسید جدید **F** و **G** تولید می‌شوند. اگر یک مول ترکیب **F** در محلول اسیدی ملایم شامل $Pb(CH_3COO)_4$ و استیک اسید حرارت داده شود گاز کربن دی‌اکسید و گاز **X** تولید می‌شوند. گاز **X** با هیدروژن در شرایط مناسب واکنش می‌دهد و بعد از سیر شدن، جرم مولی آن $7/14\%$ افزایش می‌یابد. ($O=16, C=12, H=1$)

۲-۵- (۶ نمره) ساختارهای ترکیبات **A, B, C, E1, E2, F, G, X** را رسم کنید.

۳-۵- (۱/۵ نمره) معادله مربوط به واکنش **F** با سرب (IV) استات در استیک اسید را بنویسید.

در سیستم های زیستی از اکسایش زنجیر اسیدهای چرب برای تولید انرژی استفاده می‌شود. برای این منظور، زنجیر کربنی اسید چرب طبق الگوی زیر واحدهای دو کربنی استیک اسید از دست می‌دهد و الکترون تولید می‌کند:



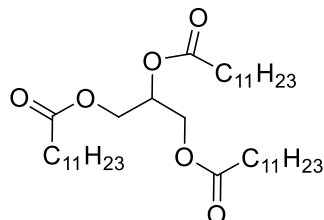
۴-۵- (۰/۵ نمره) مشخص کنید در کدام مرحله (مراحل) فوق، زنجیره کربنی اسید، الکترون آزاد می‌کند؟

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۵-۵- (۳ نمره) یک پیل الکتریکی که با دوپ کردن آنزیم مخصوص روی الکترود گرافیت طراحی شده است، زنجیره‌های اسید چرب را تا انتها اکسید می‌کند. (یعنی تمام زنجیر کربنی اسید چرب به واحدهای استیک اسیدی شکسته می‌شود). فرض کنید ۱۰ گرم از تری گلیسرید A در سلول این پیل به طور کامل هیدرولیز شود. اگر پیل با جریان ثابت ۰/۱ آمپر کار کند. حداکثر چند ساعت می‌توان از پیل جریان الکتریکی گرفت؟ (از اکسید شدن گلیسرول صرف نظر کنید)

$$(F=96485/33 \text{ sAmol}^{-1})$$

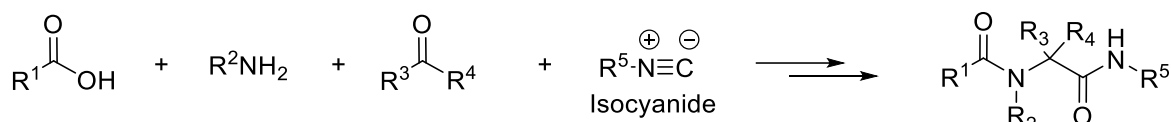
اگر ساختار A را بدست نیاورده‌اید برای این بخش از سوال از تری گلیسرید زیر بجای آن استفاده کنید.



سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

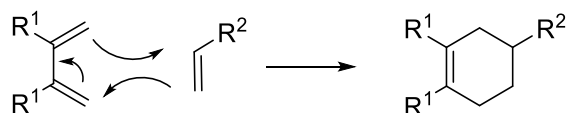
سوال ۶-تشریحی (۱۲ نمره): واکنش اوگی (Ugi)

واکنش اوگی یک واکنش چهارجزئی است که به نام شیمیدان آلمانی ایوار اوگی (Ivar Ugi) نامگذاری شده است و برای تهیه ترکیبات پیچیده آلی با بازده بالا استفاده می‌شود. واکنش اوگی یک واکنش چهارجزئی بین یک آمین، یک ترکیب کربونیل‌دار (مانند کتون یا آلدهید)، کربوکسیلیک اسید، و ایزوسیانید است که منجر به تشکیل یک محصول با دو گروه عاملی آمیدی می‌شود. شمای کلی واکنش در زیر آورده شده است:

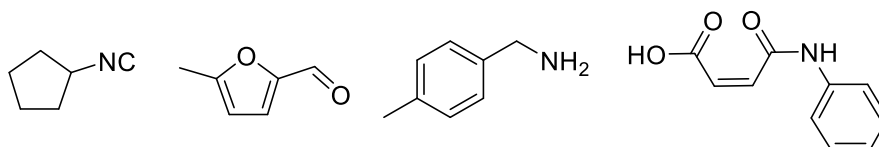


واکنش‌های پسا-اوگی (Post-Ugi) به مجموعه واکنش‌های شیمیایی اطلاق می‌شوند که پس از انجام واکنش اوگی روی محصول آن انجام می‌شوند تا ساختارهای پیچیده تری تهیه شوند. به عنوان مثال واکنش **Post Ugi / Diels-Alder** واکنشی است که شامل دو واکنش اوگی و دیلز-آلدر است که پشت سرهم و در یک ظرف انجام می‌شوند و یا واکنش **Post Ugi / Buchwald-Hartwig** واکنشی است که شامل دو واکنش اوگی و بوخوالد-هارتویگ است که پشت سرهم انجام می‌شوند.

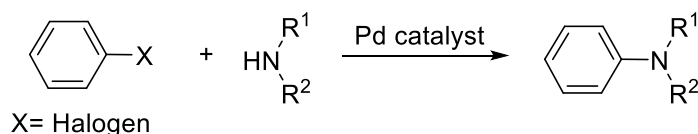
واکنش اوگی / دیلز-آلدر یک ابزار قدرتمند در شیمی آلی مدرن است که با ترکیب هوشمندانه واکنش‌ها مسیرهای سنتزی کوتاه و کارآمدی برای تهیه مولکولهای پیچیده و حلقوی (پلی‌سیکلیک) ارائه می‌دهد. در زیر، شکل کلی واکنش دیلز-آلدر داده شده است:



۶-۱- (۴ نمره) دانش‌پژوهی با در اختیار داشتن مواد اولیه زیر، ترکیب **P1** را از طریق واکنش **Post Ugi / Diels-Alder** سنتز کرده است. این دانش‌پژوه در نظر دارد در مرحله بعد، **P1** را در محیط اسیدی با حذف آب و با حفظ اسکلت کربنی به ترکیب ارزشمند جدیدی تبدیل کند که حلقه‌های به هم جوش خورده دارد. ساختار محصولی که از واکنش اوگی در ابتدا بدست می‌آید (**A**) و محصولی که از طریق واکنش اوگی / دیلز-آلدر بدنبال آن بدست می‌آید (**P1**) را در کادرهای داده‌شده در پاسخ‌برگ رسم کنید. شیمی فضایی محصول مد نظر نمی‌باشد.

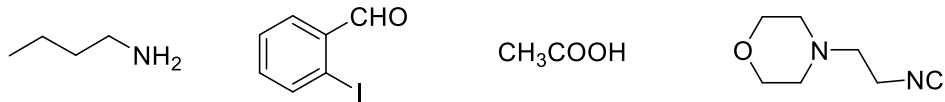


واکنش بوخوالد-هارتویگ (Buchwald-Hartwig) یک واکنش جفت‌شدن متقاطع کاتالیز شده با فلز واسطه (معمولاً پالادیوم) است که برای تشکیل پیوند کربن-نیترژن (C-N) بین یک ترکیب آروماتیک هالوژن‌دار مانند بروموبنزن و یک آمین (یا آمید، و غیره) استفاده می‌شود. این واکنش در سنتز ترکیبات آریل آمین و تهیه مولکول‌های پیچیده در داروسازی کاربرد گسترده‌ای دارد. این واکنش به افتخار آقایان استفان بوخوالد و جان هارتویگ، دو شیمیدان پیشگام در حوزه کاتالیز فلزی، نامگذاری شده است و امروزه به‌عنوان یک ابزار کلیدی در سنتز ترکیبات نیترژن‌دار شناخته می‌شود. شکل کلی این واکنش در زیر داده شده است:

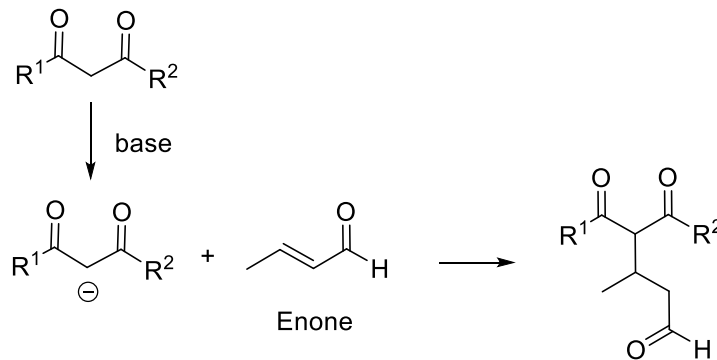


سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۲-۶- (۳ نمره) با در اختیار داشتن مواد اولیه زیر، ترکیب **P2** از طریق واکنش **Post Ugi / Buchwald-Hartwig** سنتز شده است. ساختار محصولی که از واکنش اوگی در ابتدا بدست می‌آید (**B**) و محصولی که نهایتاً از طریق واکنش اوگی / بوخوالد-هارتویگ بدنبال آن بدست می‌آید (**P2**) را در کادرهای داده‌شده در پاسخ‌برگ رسم کنید. شیمی فضایی محصول مد نظر نمی‌باشد.

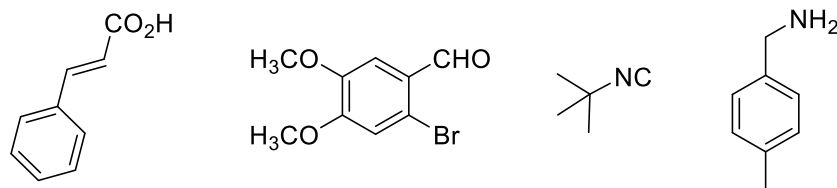


واکنش افزایش مایکل (Michael Addition) یک واکنش شیمیایی مهم در شیمی آلی است که در آن یک نوکلئوفیل که معمولاً یک کربانیون واقع در کنار گروه کربونیل است، به یک پیوند چندگانه کربن-کربن مزدوج با گروه کربونیل حمله می‌کند و یک پیوند کربن-کربن جدید تشکیل می‌دهد. (هیدروژن‌های کربن کنار گروه کربونیل در مقایسه با هیدروکربن‌ها خصلت اسیدی خیلی بیشتری دارند) این واکنش به افتخار شیمیدان آرتور مایکل نامگذاری شده است. شکل کلی این واکنش که در شرایط مناسب انجام می‌شود در زیر داده‌شده است:



از واکنش کلی **Post-Ugi / Buchwald-Hartwig / Michael** برای تهیه محصولاتی با ساختارهای پیچیده استفاده شده است. همانطور که نامگذاری فوق نشان می‌دهد این واکنش کلی خود شامل سه واکنش متفاوت است که پشت‌سرهم انجام می‌شوند.

۳-۶- (۵ نمره) با در اختیار داشتن مواد اولیه زیر ترکیب **P3** از طریق واکنش **Post-Ugi / Buchwald-Hartwig / Michael** سنتز شده است. ساختار محصولی که از واکنش اوگی در ابتدا بدست می‌آید (**C**) و محصولی که نهایتاً از طریق واکنش اوگی / بوخوالد-هارتویگ / مایکل بدست می‌آید (**P3**) را در کادرهای داده‌شده در پاسخ‌برگ رسم کنید. شیمی فضایی محصول مد نظر نمی‌باشد.



لطفا در این کادر چیزی ننویسید.

آزمون مرحله دوم سی و پنجمین دوره المپیاد شیمی

۱۴۰۴/۰۲/۱۲

مطابق توضیحات دفترچه تکمیل شود.

کد دفترچه ① ②

غلط    

صحيح 

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

۲۱	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۴	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۶	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۳۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input 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 type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۲	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۳	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۴	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۵	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۶	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۷	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۸	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۱۹	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
۲۰	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

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