هوالعلیم

گلچین المپیاد های جهانی سال های ۲۰۱۰ تا ۲۰۱۳

تنظیم: سعید شیری

این دفترچه گلچین شده ی بهترین و مفیدترین سوالات المپیادهای جهانی رسمی (official) سال های اخیر (۲۰۱۰ تا ۲۰۱۳) می باشد و شامل سوالاتی می شود که سرفصل های آن با مرحله دوم المپیاد کشوری ایران هماهنگی دارد.

همانطور که مستحضر هستید هرسال در مرحله دوم ایران، سوالاتی بسیار مشابه و یا حتی عینا از المپیاد های جهانی سوال مطرح می گردد که به نمونه هایی از آن اشاره می نمایم:

۱- صفحه ۱۴ سوال ۳ تشریحی مرحله دوم سال ۹۲ است.

۲- صفحه ۳۱ اگر در N_5^- به جای نیتروژن، کربن قرار دهیم، عینا سوال ۴۲ تست مرحله دوم سال ۹۲ می شود.

۳-صفحه ۳۵ مشابه سوال ۲ تشریحی مرحله دوم سال ۹۲ است.

۴-صفحه ۴۱ مشابه سوال ۱-قسمت دوم تشریحی مرحله دوم سال ۹۲ است.

این ها موارد کوچکی از تکرار سوالات المپیاد جهانی ها در مرحله دوم ایران است. با دقت بیشتر و ریز شدن در سوالات شباهت های بیشتری پیدا خواهد شد.

لازم به ذکر است از سوالات آماده سازی المپیاد جهانی هم سوالاتی مشابه در مرحله دوم ایران مطرح شده اند که انشاء الله در آینده گلچین آنها را آماده خواهم نمود.

دقت کنید که قبولی در مرحله دوم فقط نیازمند سواد بالا نیست... پس آگاهانه درس بخوانید و سوال حل کنید.

با آرزوی موفقیت روز افزون شما عزیزان، سعید شیری

www.ShimiPedia.ir

Physical Constants, Units, Formulas and Equations

Avogadro's constant	$N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Universal gas constant	$R = 8.3145$ J·K^{-1}·mol^{-1}
Speed of light	$c = 2.9979 \times 10^8$ m·s^{-1}
Planck's constant	$h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J·s
Faraday constant	$F = 96485$ C·mol^{-1}
Gravity of Earth	$g = 9.81$ m·s^{-2}
Standard pressure	$p° = 1$ bar $= 10^5$ Pa = 750 mmHg
Atmospheric pressure	1 atm $= 1.013 \times 10^5$ Pa = 760 mmHg
Zero of the Celsius scale	273.15 K

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m
1 Da = 1 atomic mass unit
1 electron volt (eV) = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ J = 96485 J·mol^{-1}

Energy of a light quantum with wavelength λ	$E = hc / \lambda$
Energy of one mole of photons	$E_m = hcN_A / \lambda$
Gibbs energy	$G = H - TS$
Relation between equilibrium constant and standard Gibbs energy	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right)$
Relation between standard Gibbs energy and standard emf	$\Delta G° = -nFE°$
Clapeyron equation for phase transitions	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
Integrated Clausius-Clapeyron equation for phase transitions involving vapor	$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$
Dependence of Gibbs energy of reaction on concentration or pressure	$\Delta G = \Delta G° + RT \ln\frac{a_{prod}}{a_{reag}}$, $a = c$ / (1 mol/L) for the substances in solution, $a = p$ / (1 bar) for gases
Volume of a sphere of radius R	$V = \frac{4}{3}\pi R^3$
Surface area of a sphere of radius R	$S = 4\pi R^2$
Hydrostatic pressure	$p = \rho g h$

www.ShimiPedia.ir

Group / Period	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.008																		2 He 4.0026
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122												5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305												13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078		21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62		39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc [97.91]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	*	71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [208.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]
7	87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	**	103 Lr [262.11]	104 Rf [265.12]	105 Db [268.13]	106 Sg [271.13]	107 Bh [270]	108 Hs [277.15]	109 Mt [276.15]	110 Ds [281.16]	111 Rg [280.16]	112 Cn [285.17]	113 Uut [284.18]	114 Fl [289.19]	115 Uup [288.19]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]

*Lanthanoids *	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.91]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05
**Actinoids **	89 Ac [227.03]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [258.10]	102 No [259.10]

www.ShimiPedia.ir

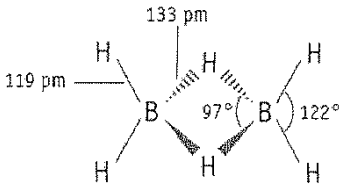
Name: Code: IRN

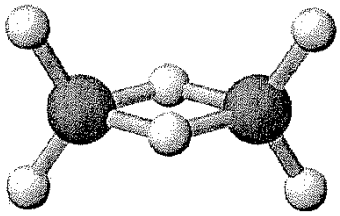
سوال ۱ ۷/۵ ٪ نمره کل

a–i	a–ii	a-iii	b	c	Problem 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. هیدریدهای بور و سایر ترکیبات بور

شیمی هیدرید بور برای اولین بار توسط آلفرد استوک(۱۹۴۶-۱۸۷۶) توسعه یافت. بیش از ۲۰ هیدرید بور خنثی با فرمول عمومی B_xH_y شناسایی شده است. ساده ترین هیدرید بور ، دی بوران یا B_2H_6 است.





i. با استفاده از اطلاعات زیر فرمول مولکولی دو عضو دیگر این سری از هیدرید های بور، A و B را بدست آورید.

Substance	State (25 °C, 1 bar)	Mass Percent Boron	Molar mass (g/mol)
A	Liquid	83.1	65.1
B	Solid	88.5	122.2

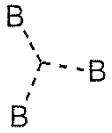
A = _____ **B =** _____

www.ShimiPedia.ir

ii. ویلیام لیپسکامپ جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۷۶ بخاطر "مطالعه ساختار پیچیده بوران ها و فهم نحوه پیوند شیمیائی در آنها" دریافت کرد. لیپسکامپ تشخیص داد *که در تمام هیدرید های بور، هر اتم بور یک پیوند دو الکترونی معمولی با حداقل یک اتم H دارد*،(B–H). اما چندین نوع دیگراز پیوند می تواند اتفاق بیفتد، و او روشی برای توصیف ساختار هر بوران با تخصیص یک عدد styx به آن ابداع نمود که در آن:

s = تعداد پل های B—H—B در مولکول

t = تعداد پیوندهای BBB سه مرکزی در مولکول



y = تعداد پیوندهای B -B دو مرکزی در مولکول

x = تعداد گروه های BH_2 در مولکول

عدد *styx* برای B_2H_6 برابر ۲۰۰۲ است. یک ساختار برای تترا بوران، B_4H_{10} با عدد *styx* برابر ۴۰۱۲ پیشنهاد کنید.

www.ShimiPedia.ir

Name: Code: IRN

iii. یک ترکیب جالب توجه از بور ، کربن، کلر و اکسیژن تشکیل شده است، (B_4CCl_6O) .اندازه گیری های طیفی نشان می دهد که مولکول شامل دو نوع اتم B با هندسه چهاروجهی و مسطح مثلثی بترتیب ، به نسبت ۱ به ۳ می باشد. همچنین این طیف با یک CO با پیوند سه گانه نیز سازگاری دارد. با دانستن اینکه فرمول مولکولی ترکیب B_4CCl_6O می باشد یک ساختار برای این مولکول پیشنهاد کنید.

Structure:

www.ShimiPedia.ir

b. ترموشیمی ترکیبات بور

با استفاده از اطلاعات زیر آنتالپی تفکیک پیوند ساده B—B را در $B_2Cl_4(g)$ تخمین بزنید:

Bond	**Bond Dissociation Enthalpy (kJ/mol)**
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Compound	**$\Delta_f H°$ (kJ/mol)**
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489

www.ShimiPedia.ir

Name: Code: IRN

سوال۲ ۷/۸ ٪ نمره کل

a–i	a–ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

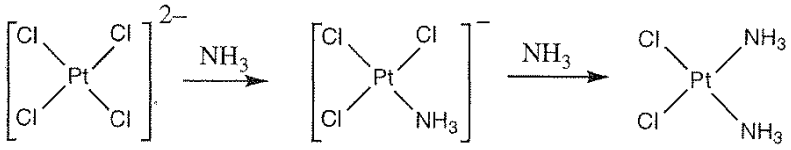
ترکیبات پلاتین (II) ، ایزومری و اثر ترانس

پلاتین و سایر فلزات گروه ۱۰ کمپلکس های مسطح مربعی تشکیل می دهند و مکانیسم واکنش های آنها خیلی زیاد مورد مطالعه قرار گرفته است. برای مثال مشخص شده که واکنشهای تعویض لیگاند در این کمپلکس ها با حفظ شیمی فضائی انجام می شود.

همچنین مشخص شده که سرعت تعویض لیگاند X با Y به ماهیت لیگاند ترانس نسبت به لیگاند X ، یعنی لیگاند T بستگی دارد. این *اثر ترانس* نامیده می شود. هنگامی که T یکی از مولکولها یا یونهای فهرست زیر باشد، سرعت تعویض در موقعیت ترانس از چپ به راست کاهش می یابد.

$$CN^- > H^- > NO_2^-, I^- > Br^-, Cl^- > \text{pyridine}, NH_3, OH^-, H_2O$$

تهیه ایزومر سیس و ترانس $Pt(NH_3)_2Cl_2$ بستگی به اثر *ترانس* دارد. ایزومر سیس که در شیمی درمانی به کار می رود و به cisplatin معروف است ، از واکنش K_2PtCl_4 با آمونیاک تهیه می شود.



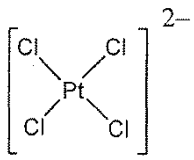
www.ShimiPedia.ir

Name: Code: IRN

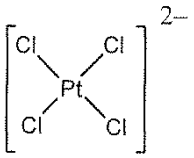
i. تمام ایزومرهای فضائی ترکیب مسطح مربعی پلاتین(II) با فرمول $Pt(py)(NH_3)BrCl$ را رسم کنید.
(py=pyridine,C_5H_5N)

ii. معادلات واکنش، شامل حدواسط ها (در صورت وجود) را برای تهیه هر یک از ایزومرهای فضائی $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ در محلول آبی با استفاده از $PtCl_4^{-2}$ ، NH_3 و NO_2^- بنویسید. واکنشها به طور سینتیکی با اثر ترانس کنترل می شوند.

cis-isomer:



trans-isomer:



www.ShimiPedia.ir

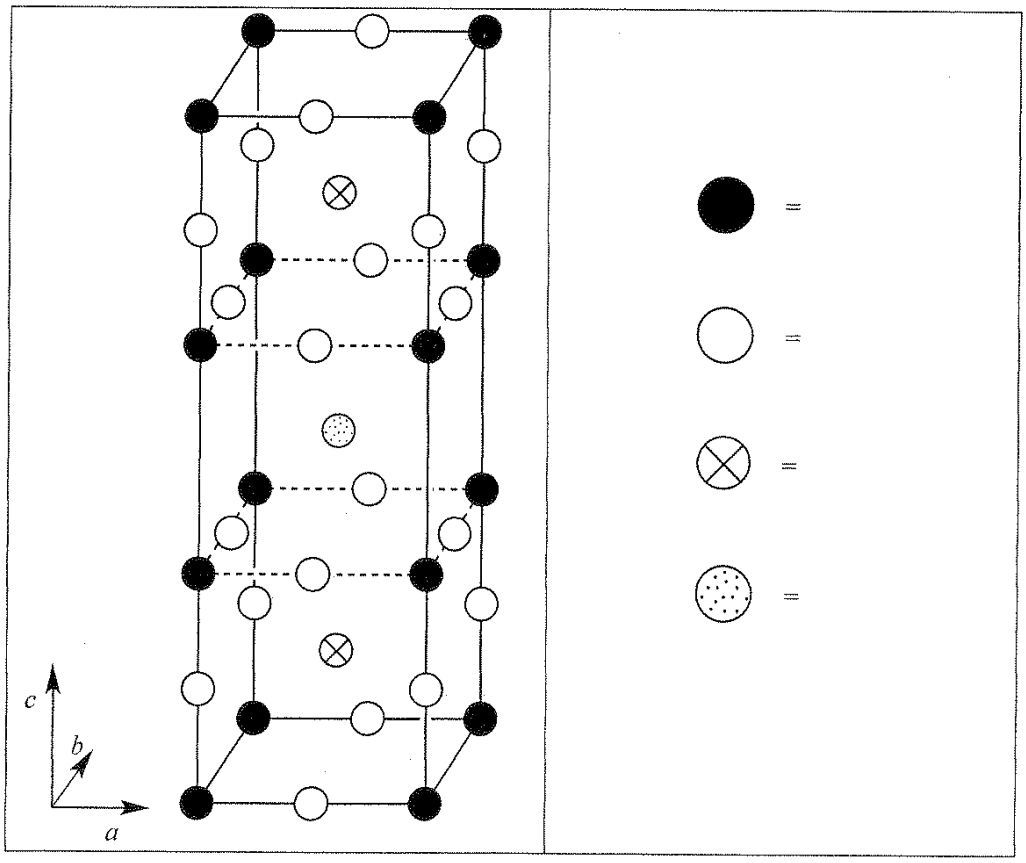
سوال ۴ ۷/۸ ٪ نمره کل

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problem 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

در دهه ۱۹۸۰ دسته ای از ترکیبات سرامیکی کشف شدند که در دمای نسبتا بالا (90 K) خاصیت ابررسانایی نشان می دادند. یکی از این مواد که حاوی ایتریم، باریم، مس و اکسیژن است، "YBCO" نامیده می شود. ترکیب اسمی (nominal) این ماده $YBa_2Cu_3O_7$ است، اما ترکیب واقعی آن به شکل فرمول زیر متغیر است:

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ، $(0 < \delta < 0.5)$.

a. یک سلول واحد از ساختار بلوری ایده ال YBCO در زیر نشان داده شده است. مشخص کنید که هر کدام از دایره ها مربوط به کدام عنصر هستند.



www.ShimiPedia.ir

ساختار درست در واقع اورتورومبیک ($a \neq b \neq c$) بوده، اما تقریبا چهار ضلعی است با مقادیر $a \approx b \approx (c/3)$

b. یک نمونه از YBCO با $\delta = 0.25$ با آزمایش پراش اشعه X مورد مطالعه قرار گرفت که در آن از تابش Cu Kα با طول موج (λ = 154.2 pm) استفاده شد. پیک مربوط به کوچکترین زاویه پراش در مقدار $2\theta = 7.450^{o}$ مشاهده شد. با فرض $a = b = (c/3)$، مقادیر عددی a و c را محاسبه کنید.

$a =$

$c =$

c. چگالی این نمونه از YBCO (با $\delta = 0.25$) را بر حسب $g\ cm^{-3}$ تخمین بزنید. اگر مقادیر a و c را از قسمت (b) ندارید از a = 500. pm و c = 1500. pm استفاده کنید.

Density =

www.ShimiPedia.ir

d. هنگامی که YBCO در محلول آبی 1.0 مولار HCl حل شود، حبابهایی از گاز مشاهده می شود (که ماهیت این گاز توسط کروماتوگرافی گازی، O_2 تشخیص داده شده است). بعد از 10 دقیقه جوشاندن برای خروج گاز حل شده، محلول با مقدار اضافی از محلول KI واکنش داده و به رنگ زرد-قهوه ای در می آید. این محلول را می توان با محلول تیوسولفات تا نقطه پایانی نشاسته تیتر کرد. اگر YBCO را مستقیما به محلولی که نسبت به هر دو HCl و KI ، 1.0 مولار است (در اتمسفر آرگون) بیافزاییم، رنگ محلول زرد-قهوه ای شده ولی هیچ گازی آزاد نمی شود.

i. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که جامد $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ در محلول آبی HCl حل می شود و گاز O_2 آزاد می کند بنویسید.

ii. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که محلول حاصل از قسمت (**i**)، پس از خروج کامل اکسیژن، با مقدار اضافی KI در محلول اسیدی واکنش می دهد بنویسید.

www.ShimiPedia.ir

iii. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که محلول حاصل از قسمت (**ii**)، با تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$) تیترمی شود بنویسید.

iv. یک واکنش یونی خالص موازنه شده برای هنگامی که جامد $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ در محلول آبی HCl حاوی مقدار اضافی KI در اتمسفر آرگون حل می شود بنویسید.

www.ShimiPedia.ir

e. دو نمونه یکسان از YBCO با یک مقدار نامعلوم δ آماده شدند. نمونه اول در 5 mL محلول آبی 1.0 مولار HCl حل شده و گاز O_2 آزاد کرد. پس از جوشاندن، خروج گازها، سرد کردن، و افزودن 10 mL محلول 0.7 مولار KI در اتمسفر آرگون و سرانجام تیتر کردن با محلول تیوسولفات تا نقطه پایانی نشاسته، به مقدار 1.542×10^{-4} مول تیوسولفات نیاز داشت. دومین نمونه YBCO مستقیما به 7 mL از محلولی که نسبت به KI ، 1.0 مولار و نسبت به HCl ، 0.7 مولار بود در اتمسفر آرگون اضافه شد. تیتراسیون این محلول برای رسیدن به نقطه پایانی به 1.696×10^{-4} مول تیوسولفات نیاز داشت.

i. تعداد مولهای Cu را در هر یک از نمونه های YBCO محاسبه کنید.

ii. مقدار عددی δ را برای این نمونه های YBCO محاسبه کنید.

δ =

www.ShimiPedia.ir

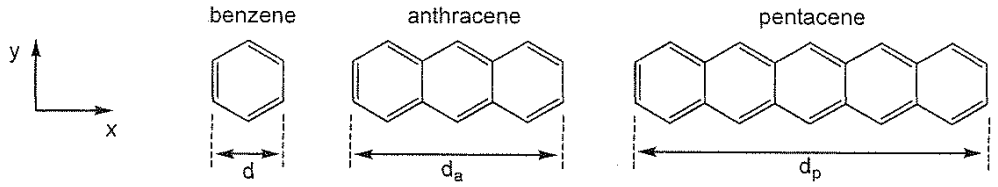
Name: Code: IRN

سوال ۸ ۸/۳ ٪ نمره کل

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problem 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ، (PAH)، به عنوان آلاینده های اتمسفر، اجزای دیود های آلی نشر کننده نور و اجزای تشکیل دهنده فضای بین ستاره ای مطرح هستند. در این مساله ترکیبات PAH خطی، آنهایی که طول متفاوت دارند ولی عرضشان فقط به اندازه یک حلقه بنزنی است، بررسی می شوند. مثالهای خاص، بنزن، آنتراسن و پنتاسن هستند که ساختارشان در زیر نشان داده شده است.

خواص فیزیکی و شیمیائی آنها بستگی به این دارد که ابرهای الکترونهای π آنها به چه میزان روی مولکول گسترده (delocalized) شده است.



a. فاصله d در بنزن برابر 240 pm است. با استفاده از این اطلاعات، فاصله روی محور افقی(x) برای مولکولهای آنتراسن و پنتاسن ، d_a و d_p ، را تخمین بزنید.

For anthracene, d_a =

For pentacene, d_p =

b . برای ساده تر شدن، فرض کنید که الکترون های π بنزن را می توان مدل سازی کرد بطوری که روی سطح یک مربع محصور شده باشند. در این مدل الکترون های π مزدوج در PAH ها را می توان به صورت ذرات آزاد در یک جعبه مستطیلی دو بعدی در صفحه x-y در نظر گرفت.

برای الکترونها در یک جعبه دو بعدی روی محورهای x و y،حالتهای انرژی کوانتیده از رابطه زیر به دست می آیند:

$$E = \left(\frac{n_x^{\ 2}}{L_x^{\ 2}} + \frac{n_y^{\ 2}}{L_y^{\ 2}} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

www.ShimiPedia.ir

در این معادله n_x و n_y اعداد کوانتومی برای حالتهای انرژی بوده و اعداد صحیح از 1 تا ∞ هستند.
h ثابت پلانک، m_e جرم الکترون و L_x و L_y ابعاد جعبه هستند.
برای این مسئله، الکترونهای π ترکیبات PAH را بصورت ذراتی در جعبه دو بعدی در نظر بگیرید.
در این صورت، اعداد کوانتومی n_x و n_y **مستقل** هستند.

i. در این مسئله، فرض کنید که واحد بنزنی، ابعاد x و y دارد که هر کدام برابر با d هستند. یک فرمول کلی برای انرژیهای کوانتیده ترکیبات PAH خطی به دست آورید که تابعی از اعداد کوانتومی n_x و n_y ، طول(d)، تعداد حلقه های به هم چسبیده (w) و ثابت های بنیادی h و m_e باشد.

ii . نمودار ترازهای انرژی زیر برای پنتاسن، به صورت کیفی، انرژیها و اعداد کوانتومی n_x و n_y را برای همه ترازهای پر شده توسط الکترونهای π و همچنین پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده را نشان می دهد. الکترونها با اسپین مخالف به شکل پیکان هایی به سمت بالا یا پائین هستند و ترازها با اعداد کوانتومی (n_x;n_y) مشخص شده اند.

Pentacene:

__ (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

www.ShimiPedia.ir

Name: Code: IRN

نمودار ترازهای انرژی برای آنتراسن در زیر نشان داده شده است. توجه کنید که بعضی از ترازها ممکن است انرژیهای یکسان داشته باشند.نمودار ترازهای انرژی را با تعداد درست پیکانهای بالا و پائین برای نشان دادن الکترونهای π آنتراسن پر کنید. همچنین، جاهای خالی در پرانتزها، اعداد کوانتومی n_x و n_y هستند که شما باید تعیین کنید.این جاهای خالی را با اعداد مناسب n_x و n_y برای همه ترازهای انرژی پر شده و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده پر کنید.

Anthracene:

__ (__; __)

__(__; __) __ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

__ (__; __)

iii . با استفاده از این مدل یک نمودار تراز انرژی برای بنزن رسم کنید و ترازهای انرژی را با الکترونها پر کنید.ترازهای انرژی را تا پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده رسم کنید و هر تراز را با اعداد n_x و n_y مشخص کنید. فرض نکنید که ترازهای انرژی در مدل ذره در جعبه مربعی که در اینجا استفاده شده با ترازهای حاصل از مدل های دیگر یکسان هستند.

www.ShimiPedia.ir

iv . اغلب اوقات، واکنش پذیری ترکیبات PAH با اختلاف انرژی ،ΔE ، بین بالاترین تراز انرژی پر شده بوسیله الکترونهای π و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده رابطه معکوس دارد. اختلاف انرژی(ΔE با واحد ژول) بین بالاترین تراز انرژی پر شده و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده را در بنزن، آنتراسن و پنتاسن محاسبه کنید.از نتایج خود در قسمت های (ii) و (iii) بترتیب برای آنتراسن و بنزن استفاده کنید.اگر مقادیر درست اعداد کوانتومی را نمی دانید از (2, 2) برای بالاترین تراز انرژی پر شده و از (3, 2) برای پائین ترین تراز انرژی پر نشده استفاده کنید.

ΔE for benzene:

ΔE for anthracene:

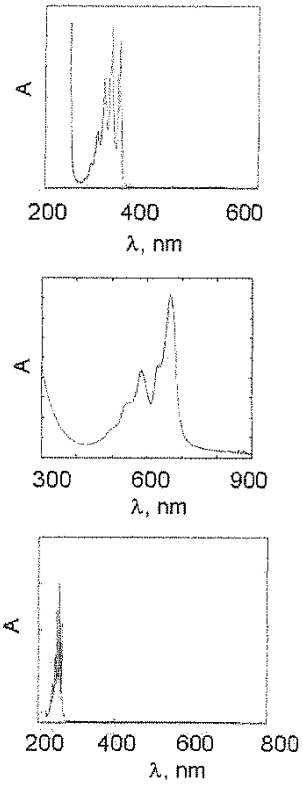
ΔE for pentacene:

www.ShimiPedia.ir

ترکیبات بنزن(B)، آنتراسن(A) و پنتاسن (P) را بترتیب افزایش واکنش پذیری مرتب کنید.(حروف مربوطه را از چپ به راست در جدول زیر بنویسید)

Least reactive ----------> Most reactive

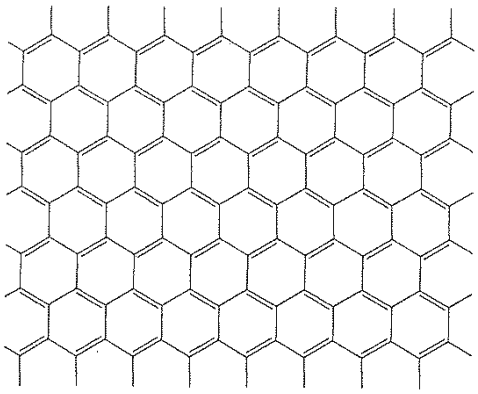
v . طیف جذبی الکترونی(ضریب جذب مولی در برابر طول موج) برای بنزن(B)، آنتراسن(A) و پنتاسن (P) در زیر نشان داده شده است.بر اساس یک درک کلی که از مدل ذره در جعبه دارید نشان دهید که هر طیف مربوط به کدام مولکول است. حرف مربوط به هر مولکول را در مربع روبروی طیف آن مولکول بنویسید.



c . گرافن (Graphene) یک ورقه از اتمهای کربن است که در یک الگوی دو بعدی مانند کندوی عسل قرار گرفته اند. آنرا میتوان به عنوان یک حالت حدی از هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای با طول بی نهایت در هر دو بعد در نظر گرفت. جایزه نوبل فیزیک در سال ۲۰۱۰ به آندره گیم و کنستانتین نووسلوف برای آزمایشهای برجسته آنها روی گرافن داده شد.

www.ShimiPedia.ir

یک ورقه گرافن مسطح با ابعاد L_x=25 nm و L_y=25 nm را در نظر بگیرید. قسمتی از آن در شکل زیر نشان داده شده است.

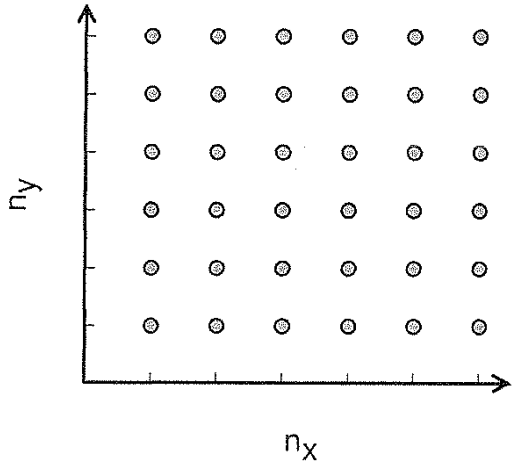


i.مساحت یک واحد شش کربنی ، شش ضلعی (hexagonal) تقریبا $52400\ pm^2$~ است.تعداد الکترونهای π را در یک ورقه (25 nm × 25 nm) گرافن محاسبه کنید.برای این سئوال شما می توانید از الکترون های لبه(آنهائی که در شکل بالا خارج از شش ضلعی های کامل هستند) صرف نظر کنید.

www.ShimiPedia.ir

ii . می توانیم الکترونهای π در گرافن را به صورت الکترونهای آزاد در یک جعبه دو بعدی در نظر بگیریم.

در سیستم هایی که تعداد زیادی الکترون دارند یک "بالاترین تراز انرژی پر شده" تنها وجود ندارد.بجای آن تعداد زیادی تراز با انرژی تقریبا برابر وجود دارد که در بالای آنها ترازهای باقیمانده خالی هستند.
این "بالاترین ترازهای پر شده" تراز فرمی (Fermi level) را تشکیل می دهند.تراز فرمی در گرافن از چندین ترکیب(combination) مختلف از اعداد کوانتومی n_x و n_y تشکیل شده است. انرژی تراز فرمی را برای یک مربع 25 nm× 25 nm از گرافن نسبت به پائین ترین تراز انرژی پر شده به دست آورید. پائین ترین تراز انرژی پر شده انرژی غیر صفر دارد، اما قابل صرف نظر کردن است و شما می توانید انرا صفر فرض کنید. برای حل این مسئله شاید بهتر باشدکه ترازهای کوانتومی(n_x و n_y) را بصورت نقاطی روی یک شبکه دو بعدی (مانند شکل زیر) نمایش دهید و در نظر بگیرید که چگونه ترازهای انرژی بوسیله جفت الکترونها پر می شوند.برای تعداد کل الکترونها از نتیجه خود در قسمت قبلی (i) استفاده کنید،یا اگر تعداد درست را نمی دانید از عدد ۱۰۰۰ استفاده کنید.



www.ShimiPedia.ir

Name: Code: IRN

iii . رسانائی مواد شبه گرافنی با اختلاف انرژی بین بالاترین تراز انرژی پر شده و پائین ترین تراز انرژی اشغال نشده رابطه معکوس دارد.با استفاده از آنالیز خود و درکی که از الکترونهای π در PAH و گرافن دارید،پیش بینی کنید که در یک دمای معین، رسانائی یک مربع گرافنی 25 nm× 25 nm از رسانائی یک مربع 1 m× 1 m گرافنی (بزرگترین اندازه ای که تاکنون به دست آمده است)کوچکتر ،بزرگتر و یا با آن مساوی است؟(دور جواب صحیح خط بکشید).

less کوچکتر	equal مساوی	greater بزرگتر

www.ShimiPedia.ir

سوال ۱ 7.0 % of the total

a	b	c	d			e	Problem 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

اکسیدهای نیتروژن، آلاینده های معمول در هوای محیط، عمدتا" نیتریک اکسید (NO) و نیتروژن دی اکسید (NO_2) هستند. نیتریک اکسید اتمسفری به طور عمده در هنگام رعد و برق و در موتورهای احتراق درونی تولید می شود. در دماهای بالا NO با H_2 واکنش می دهد و نیتروز اکسید (N_2O) تولید می کند که یک گاز گلخانه ای است.

$$2\ NO(g) + H_2(g) \rightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$$

برای مطالعه سینتیک این واکنش در 820 °C ، سرعتهای اولیه تشکیل N_2O درفشارهای جزیی اولیه متفاوت برای NO و H_2 اندازه گیری شد.

آزمایش	فشاراولیه torr		سرعت اولیه تولیدN_2O $torr \cdot s^{-1}$
	P_{NO}	P_{H_2}	
1	120.0	60.0	8.66×10^{-2}
2	60.0	60.0	2.17×10^{-2}
3	60.0	180.0	6.62×10^{-2}

در طول حل این سوال از غلظت استفاده نکنید. از واحدهای فشار (برحسب torr) و زمان (برحسب ثانیه) استفاده کنید.

a. معادله سرعت واکنش را به دست آورید و ثابت سرعت را محاسبه کنید.

www.ShimiPedia.ir

b. سرعت اولیه مصرف شدن NO را، در شرایطی که 2.00×10^2 torr NO و 1.00×10^2 torr H_2 با یکدیگر در دمای 820 °C مخلوط شده اند، محاسبه کنید. *(اگر مقدار عددی ثابت سرعت را ندارید از عدد 2×10^{-7} با واحد مناسب استفاده کنید).*

c. اگر 8.00×10^2 torr NO و 1.0 torr of H_2 در دمای 820 °C با هم مخلوط شوند، زمانی را که لازم است تا فشار جزیی H_2 به نصف مقدار اولیه اش برسد محاسبه کنید *(اگر مقدار عددی ثابت سرعت را ندارید از عدد 2×10^{-7} با واحد مناسب استفاده کنید).*

d. یک مکانیسم پیشنهادی برای واکنش بین NO و H_2 در زیر داده شده است:

$$2\,NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g)$$

$$N_2O_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + H_2O(g)$$

www.ShimiPedia.ir

i. با استفاده از تقریب حالت پایا برای حدواسط، معادله سرعت تشکیل N_2O را از مکانیسم پیشنهادی به دست آورید.

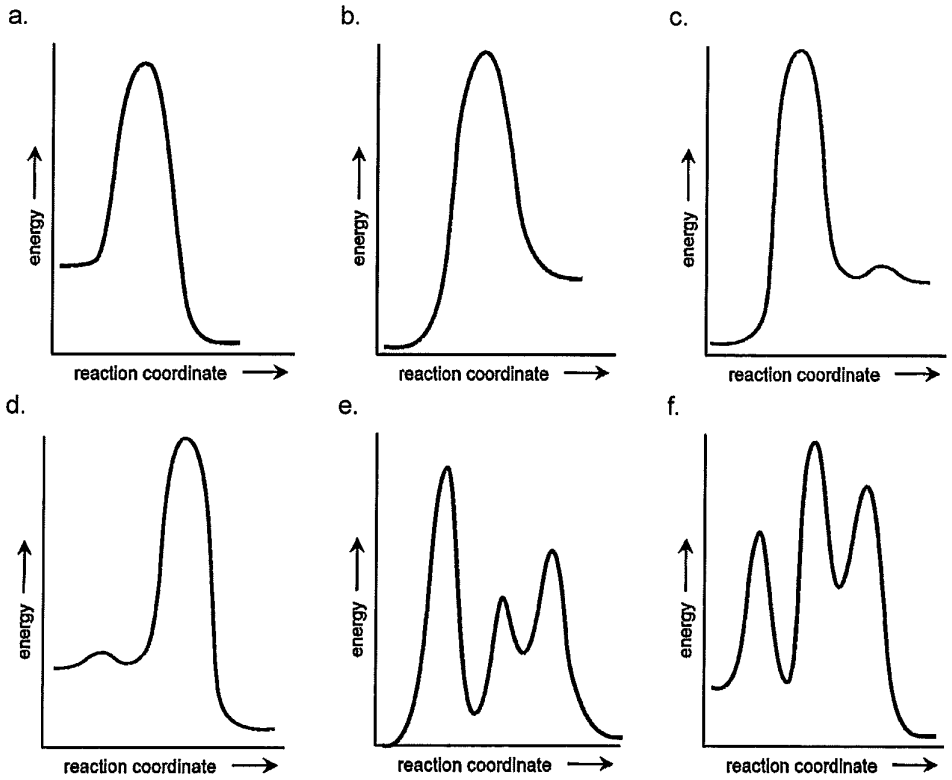
ii. در چه شرایطی این معادله سرعت به معادله سرعتی که به صورت تجربی در بخش **a** سوال تعیین شده تبدیل می شود؟

- ☐ If $k_{-1} << k_2P_{H_2}$
- ☐ If $k_{-1} >> k_2P_{H_2}$
- ☐ If $k_{-1} > k_2$
- ☐ If $k_1 > k_{-1}$

www.ShimiPedia.ir

iii. ثابت سرعت k که به صورت تجربی تعیین شده را برحسب k_1، k_{-1} و k_2 بنویسید.

e. از بین دیاگرام های انرژی زیر، آن را که با مکانیسم پیشنهادی و معادله سرعت تجربی سازگار است انتخاب کنید.



a)	b)	c)	d)	e)	f)

www.ShimiPedia.ir

سوال ۲ 7.0 % of the total

a	b			Problem 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

آمونیاک بدون آب یک سوخت مایع جایگزین، پرانرژی و بسیار پاکیزه است و در اثر سوختن هیچ گاز گلخانه ای تولید نمی کند.

در یک آزمایش، در ظرفی با حجم ثابت، گاز NH_3 توسط O_2 مطابق واکنش زیر سوزانده می شود.

$$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

حالتهای اولیه و نهایی در 298 K هستند. بعد از احتراق با 14.40 گرم O_2، مقداری NH_3 واکنش نداده باقی می ماند.

a. مقدار گرمای خارج شده در طول این فرایند را محاسبه کنید.

داده ها:

$\Delta_f H°(NH_3(g)) = -46.11\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ and $\Delta_f H°(H_2O(l)) = -285.83\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

heat given out = kJ

www.ShimiPedia.ir

b. برای تعیین مقدار گاز NH_3 که در آب حاصل از فرایند احتراق حل شده است، یک نمونه 10.00 mL از محلول آبی درون محفظه آزمایش برداشته شد و به 15.0 mL محلول 0.0100 مولار H_2SO_4 اضافه گردید. محلول حاصل به وسیله محلول استاندارد 0.0200 مولار NaOH تیتر شده و در حجم 10.64 mL تیتراسیون به نقطه اکی والان رسید.

$(K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}; K_a(HSO_4^-) = 1.1 \times 10^{-2})$

i. pH محلول درون محفظه بعد از احتراق را محاسبه کنید.

www.ShimiPedia.ir

ii. در نقطه پایانی تیتراسیون، یونهای NH_4^+ و SO_4^{2-} در محلول وجود دارند. با نوشتن واکنشها برای تعادل های مرتبط، نشان دهید چگونه حضور این دو یون بر pH اثر می گذارد و ثابت (های) تعادل آنها را محاسبه کنید.

iii. دور عبارتی که pH محلول در نقطه اکی والان را به درستی نشان می دهد خط بکشید.

☐ pH > 7.0 ☐ pH =7.0 ☐ pH <7.0

www.ShimiPedia.ir

سوال ۵ 7.0% of the total

a		b	c	d	e	f	g	Problem 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

ترکیبات پلی نیتروژنی پتانسیل زیادی جهت استفاده بعنوان مواد با چگالی انرژی بالا دارند. این مواد از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند و انرژی زیادی از تجزیه آنها یا از واکنشهایی که منجر به تشکیل مواد پایدارتر می گردند آزاد می شود. تنها ذرات پلی نیتروژنی شناخته شده، N_2 ، N_3^- و N_5^+ می باشند که بترتیب در سال ۱۷۷۲، ۱۸۹۰و۱۹۹۹ تهیه شده اند و همینطور اخیرا آنیون حلقوی N_5^- نیز گزارش شده است.

a. (i) ساختار لوئیس را برای N_5^+ با سه فرم رزنانسی مطلوب از نظر انرژی رسم کنید. جفت های غیر پیوندی و بارهای قراردادی را نشان دهید. شکل هندسی مولکولی را برای N_5^+ رسم کنید.

N_5^+

Lewis Structure

The molecular geometry

www.ShimiPedia.ir

(ii) ساختار لوئیس را برای N_5^- حلقوی با پنج فرم رزنانسی مطلوب از نظر انرژی رسم کنید. جفت های غیر پیوندی و بارهای قراردادی را نشان دهید. شکل هندسی مولکولی را برای N_5^- حلقوی رسم کنید.

Cyclic N_5^-

Lewis Structure

The molecular geometry

b. $[N_5^+][AsF_6^-]$ که یک جامد یونی سفید رنگ است از واکنش $[N_2F^+][AsF_6^-]$ با هیدرازوئیک اسید، HN_3 ، در HF مایع و در دمای 78 °C- تهیه می شود. معادله شیمیایی موازنه شده برای این واکنش را بنویسید.

$[N_2F^+][AsF_6^-]$ از واکنش N_2F_2 با اسید لوئیس قوی، AsF_5 ، و بصورت زیر تهیه می شود.

$x\,C(graphite) + AsF_5 \rightarrow C_x{\cdot}AsF_5$ (graphite intercalate with x = 10-12) گرافیت بین لایه ای شده

$2\,C_x{\cdot}AsF_5 + N_2F_4 \rightarrow 2\,[C_x^+][AsF_6^-] + trans\text{-}N_2F_2$

$trans\text{-}N_2F_2 + AsF_5 \rightarrow [N_2F^+][AsF_6^-]$

در سنتز N_2F_2 ایزومر ترانس تهیه می شود که از نظر ترمودینامیکی از فرم سیس $cis\text{-}N_2F_2$ ناپایدارتر است ، اما تبدیل ترانس $trans\text{-}N_2F_2$ به سیس $cis\text{-}N_2F_2$ نیازمند عبور از سد انرژی بالا معادل 251 kJ/mol است بطوری که تعادل بین ایزومر های سیس و ترانس بدون حضور کاتالیزگر مناسب به میزان قابل ملاحظه ای انجام نمی پذیرد.

وقتی $trans\text{-}N_2F_2$ در یک ظرف دربسته برای ۶ روز در دمای اطاق نگهداری شود، در حضور مقدار جزئی SbF_5 بعنوان کاتالیزگر، تعادل حرارتی سیس- ترانس برقرار می شود.

www.ShimiPedia.ir

$$trans\text{-}N_2F_2 \underset{}{\overset{25\ °C}{\rightleftharpoons}} cis\text{-}N_2F_2$$

آنتالپی استاندارد تشکیل ترانس و سیس N_2F_2 بترتیب برابر 67.31 و 62.03 kJ/mol و آنتروپی های استاندارد در 25 °C بترتیب برابر 262.10 و $266.50\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ می باشد.

c. نسبت تعداد مولکول های *cis*-N_2F_2 به مولکول های *trans*-N_2F_2 در یک مخلوط تعادلی در 25 °C را تعیین کنید.

$\frac{[cis]}{[trans]}$ = at 25 °C.

d. ساختار های لوئیس که شکل هندسی یون N_2F^+ و ایزومرهای سیس و ترانس N_2F_2 را نشان دهند بنویسید. تمام جفت های غیر پیوندی و بارهای قراردادی را نشان دهید. هیبریداسیون مناسبی برای هر اتم نیتروژن در N_2F_2 و N_2F^+ پیشنهاد کنید.

www.ShimiPedia.ir

trans-N_2F_2	*cis*-N_2F_2	N_2F^+

$[N_5^+][AsF_6^-]$ در دمای اطاق پایدار است ولی بطور انفجاری با آب واکنش داده و آرسنیک پنتافلوراید، هیدروژن فلوراید، و نیتروژن و اکسیژن مولکولی تولید می کند.

e. معادله موازنه شده برای واکنش بین $[N_5^+][AsF_6^-]$ و آب را بنویسید.

تبدیل $[N_5^+][SbF_6^-]$ به سایر نمک های N_5^+ توسط واکنش جانشینی متقابل، metathesis reaction ، انجام پذیر است.

$$[N_5^+][SbF_6^-] + [M^+][X^-] \longrightarrow [N_5^+][X^-] + [M^+][SbF_6^-]$$

$M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$; X^- = large anion such as SnF_6^{2-} and $B(CF_3)_4^-$.

از آنجا که $[Cs^+][SbF_6^-]$ حلالیت کمی در HF بدون آب دارد و $[K^+][SbF_6^-]$ حلالیت کمی در SO_2 دارد، این دو حلال برای واکنش جانشینی متقابل، بترتیب در 78 °C- و 64 °C- خیلی زیاد مورد استفاده قرار می گیرند.

f. معادله موازنه شده برای تهیه $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ و $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$ در محلول، با استفاده از بترتیب $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$ و $[K^+][B(CF_3)_4^-]$ را بنویسید.حلال مناسب را مشخص کنید.

www.ShimiPedia.ir

وقتی $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ تحت شرایط بدقت کنترل شده در 25-30 °C تجزیه شود، $[N_5^+][SnF_5^-]$ و N_5F تشکیل می شوند. نمک $[N_5^+][SnF_5^-]$ یک جامد سفید رنگ است و پایداری حرارتی قابل مقایسه با $[N_5^+][SbF_6^-]$ دارد (50 – 60 °C) . طیف ^{119}Sn NMR محلول نشان می دهد که آنیون SnF_5^- در این ترکیب در واقع بصورت یک مخلوط پلی آنیونهای دیمری و تترامری است. در هر دوی این پلی آنیون ها ، عدد کوردیناسیون اتم قلع ۶ است و اتم های فلوئور پل زننده وجود دارد.

g. ساختارهای پلی آنیونهای دیمری و تترامری را رسم کنید.

www.ShimiPedia.ir

سوال ٦ 7.0% of the total

a	b	c	d	e	f	g	Problem 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

استخراج طلا با استفاده از سدیم سیانید، که یک ماده شیمیائی سمی است، سبب ایجاد مسائل زیست محیطی شده و این "فرایند سیانیدی" را به یک نگرانی جدی برای جامعه تبدیل کرده است. شستشوی (leaching) طلا توسط تیوسولفات بعنوان یک روش جایگزین در نظر گرفته می شود. در این فرایند، ماده اصلی آمونیم تیوسولفات ، $(NH_4)_2S_2O_3$،است که نسبتا غیر سمی است. اگرچه این یک فرایند سازگار با محیط زیست است ولی شیمی آن خیلی پیچیده بوده و نیازمند مطالعات گسترده ای می باشد. محلول مصرفی برای شستشوی طلا شامل $S_2O_3^{2-}$ ، Cu^{2+} ، NH_3 و اکسیژن محلول است. pH محلول باید بیشتر از 8.5 باشد تا آمونیاک به صورت آزاد در آن وجود داشته باشد. بر طبق مکانیسم پیشنهادی ، در جریان شستشو یک میکرو سل ولتایی (voltaic micro-cell) موضعی روی سطح ذرات طلا تشکیل شده و بصورت زیر عمل می کند.

Anode:

$Au(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Au(NH_3)_2]^+(aq) + e^-$

$[Au(NH_3)_2]^+(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + 2\,NH_3(aq)$

Cathode:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow [Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 2\,NH_3(aq)$

$[Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 3\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 2\,NH_3(aq)$

a. واکنش کلی سل را برای این سل ولتایی بنویسید.

www.ShimiPedia.ir

b. اکسیژن (O_2) در حضور آمونیاک، $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ را به $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ اکسید می کند. معادله موازنه شده ای برای این واکنش اکسایش- کاهش در محلول قلیائی بنویسید.

c. در این فرایند شستشو یون کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بصورت کاتالیزگر عمل می کند و حل شدن طلا را تسریع می کند. واکنش خالص اکسایش- کاهش کلی(net overall oxidation-reduction reaction) را برای حل شدن فلز طلا بنویسید، که توسط یون کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ کاتالیز می شود.

www.ShimiPedia.ir

d. هندسه کوردیناسیونی فلز در یون کمپلکس های $[Au(NH_3)_2]^+$ و $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ را رسم کرده و اتم های متصل شونده را نشان دهید.

	$[Au(NH_3)_2]^+$	$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$
Coordination geometry		

e. ثابت های تشکیل، K_f، کمپلکس های $[Au(NH_3)_2]^+$ و $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ بترتیب برابر 1.00×10^{26} و 1.00×10^{28} می باشند. یک محلول شستشو که در آن غلظت های تعادلی ذرات بصورت زیر باشد را در نظر بگیرید.

$[S_2O_3^{2-}] = 0.100$ M; $[NH_3] = 0.100$ M; total concentration of gold(I) species = 5.50×10^{-5} M.

درصد یون طلا (I) که به شکل کمپلکس تیوسولفات وجود دارد را محاسبه کنید.

% of Au(I) in the form of $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$

f. وقتی غلظت اکسیژن به اندازه کافی زیاد نباشد و pH>10 باشد، $S_2O_3^{2-}$ می تواند $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ را به $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ کاهش داده و یون تتراتیونات ($S_4O_6^{2-}$) تشکیل دهد:

$$2\,[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 8\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\,[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) + 8\,NH_3(aq)$$

در محلول قلیائی، تتراتیونات به تری تیونات ($S_3O_6^{2-}$) و تیو سولفات تسهیم نامتناسب می شود. معادله موازنه شده ای برای این واکنش تسهیم نامتناسب بنویسید.

www.ShimiPedia.ir

Disproportionation تسهیم نامتناسب

g. وقتی غلظت اکسیژن(O_2) خیلی زیاد باشد، $S_2O_3^{2-}$ را به یون های تری تیونات و سولفات اکسید می کند. معادله موازنه شده ای برای این واکنش بنویسید.

www.ShimiPedia.ir

سوال ۳ 8.0 % of the total

a	b	c		d	Problem 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

در دمای 0 K ، انرژی کل یک مولکول دو اتمی گازی AB بطور تقریبی با رابطه زیر نشان داده می شود:

$E = E_o + E_{vib}$

که در آن E_o انرژی الکترونی حالت پایه و E_{vib} انرژی ارتعاشی است.

مقادیر مجاز انرژی ارتعاشی توسط معادله زیر به دست می آیند:

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2})\,\varepsilon \qquad v = 0, 1, 2,\ldots \qquad \varepsilon = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu(AB) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

که در آن h ثابت پلانک، v عدد کوانتمی ارتعاشی، k ثابت نیرو و μ جرم کاهش یافته مولکول است. در دمای 0 K ، می توان با اطمینان فرض کرد که v برابر صفر است و E_o و k مستقل از تعویض ایزوتوپی در مولکول هستند.

a. تغییرات آنتالپی ،ΔH ، بر حسب $kJ\cdot mol^{-1}$ را برای واکنش زیر در 0 K محاسبه کنید.

$H_2(g) + D_2(g) \rightarrow 2\,HD(g)$

دوتریم، D ، یک ایزوتوپ اتم هیدروژن با عدد جرمی ۲ است. برای مولکول H_2 ، k برابر با $575.11\ N\cdot m^{-1}$ است و جرم های مولار ایزوتوپی برای H و D به ترتیب 1.0078 و $2.0141\ g\cdot mol^{-1}$ می باشند. اطلاعات دیگر در دمای 0 K :

$\varepsilon_{H_2} = 1.1546\ \varepsilon_{HD}$

$\varepsilon_{D_2} = 0.8167\ \varepsilon_{HD}$

www.ShimiPedia.ir

b. فرکانس فوتونهای زیر قرمز(infrared) را که می توانند توسط مولکول HD جذب شوند ، برحسب S^{-1} محاسبه کنید. *(اگر مقدار عددی ε_{HD} را ندارید برای محاسبات از عدد 8.000×10^{-20} J استفاده کنید).*

www.ShimiPedia.ir

c. مقادیر مجاز انرژی الکترونی برای اتم H از رابطه زیر بدست می آیند:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots \qquad \text{where } R_H = 13.5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1.602\times10^{-19}\ J$$

i. انرژی کل مولکول H_2 در حالت پایه برابر -31.675 eV می باشد (انرژی مرجعی که مولکول و اتم های هیدروژن نسبت به آن سنجیده می شوند یکسان است). انرژی تفکیک یک مولکول H_2 در حالت پایه اش را بر حسب eV به دست آورید، در صورتی که هر دو اتم H تولید شده در حالت پایه خود باشند.

ii. یک مولکول H_2 در حالت پایه، فوتونی با طول موج 77.0 nm جذب کرده و به اتم های سازنده اش تفکیک می شود. همه حالت های الکترونی ممکن برای اتم های H که در این شرایط تشکیل می شوند را تعیین کنید. در هر مورد، انرژی جنبشی کل اتم های هیدروژن تفکیک شده بر حسب eV چقدر است؟

www.ShimiPedia.ir

www.ShimiPedia.ir

d. اگرانرژی تفکیک یون H_2^+ برابر 2.650 eV باشد، انرژی الکترون خواهی (electron affinity) این یون را بر حسب eV محاسبه کنید. *(اگر مقدار عددی انرژی تفکیک H_2 را ندارید برای محاسبات از عدد 4.500 eV استفاده کنید)*

Electron affinity = eV

www.ShimiPedia.ir

سوال ۱ ۸% کل نمره

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	Task 1
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

در ۱۸۹۴، لرد رایلی گزارش کرد که جرم نیتروژن تهیه شده به طور شیمیایی همان طور که در جدول های ۱ و ۲ نشان داده شده است، متفاوت از جرم نیتروژن استخراج شده جو است. بعدا این تفاوت به حضور آرگون در نیتروژن جو نسبت داده شد. تعیین جرم های گازها با استفاده از یک ظرف شیشه ای با حجمی معلوم در فشار اتمسفر (1.013×10^5 Pa) انجام می گرفت.

جدول ۱. جرم نیتروژن شیمیایی در ظرف

2.3001 g	از نیتریک اکسید
2.2990 g	از نیترواکسید
2.2987 g	از آمونیوم نیتریت خالص سازی شده در گرمای قرمز
2.2985 g	از اوره
2.2987 g	از آمونیوم نیتریت خالص سازی شده در سرما
2.2990 g	میانگین

جدول ۲. جرم نیتروژن اتمسفری در ظرف

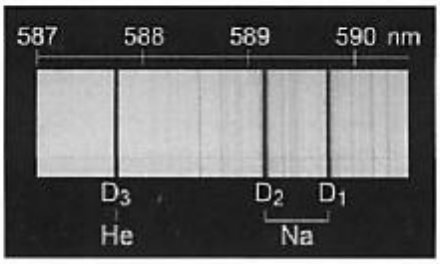
2.3103 g	حذف O2 توسط مس داغ (۱۸۹۲)
2.3100 g	حذف O2 توسط آهن داغ (۱۸۹۳)
2.3102 g	حذف O2 توسط هیدرات فرو (۱۸۹۴)
2.3102 g	میانگین

a) حجم ظرف V [m^3] به کار رفته توسط رایلی را از روی جرم میانگین نیتروژن شیمیایی که باید نیتروژن خالص بوده باشد محاسبه کنید. فرض کنید که اندازه گیری ها در دمای 15.0 °C انجام شده است.

b) کسر مولی x آرگون را در نیتروژن اتمسفری رایلی با این فرض که آرگون و نیتروژن تنها اجزای سازنده بوده باشند تخمین بزنید.

www.ShimiPedia.ir

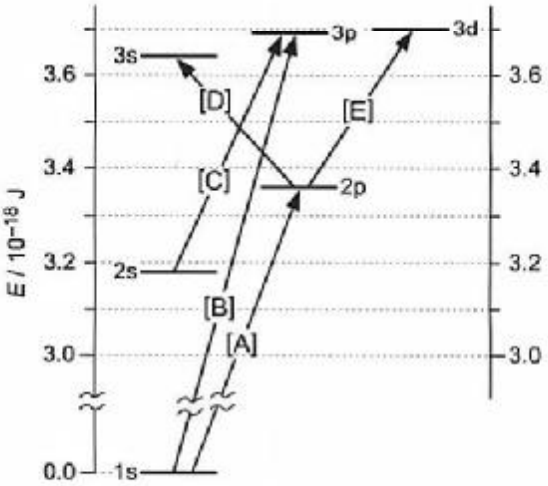
رامسی و کلیو هلیم را به طور مستقل و عملا به طور همزمان در سال ۱۸۹۵ در کانی کلویت (نوع ناخالصی از اورانینیت متشکل از اورانیم اکسید و اکسیدهای سرب، توریم و خاک های کمیاب) کشف کردند. گاز استخراج شده از کانی، خط طیفی منحصر به فردی را در حدود ۵۸۸ نانومتر (که در شکل ۱ با D_3 نشان داده شده است، نشان می دهد. این خط را در ۱۸۶۸ نخستین بار در طیف کسوف کامل خورشید در نزدیکی خطوط کاملا شناخته شده D_1 و D_2 سدیم مشاهده کردند.



شکل ۱. خط طیفی در حدود ۵۸۸ نانومتر

c) انرژی فوتون ، E [J] ، را با طول موج خط **D3** هلیم که در شکل ۱ نشان داده شده است محاسبه کنید

شکل ۲ نمودار انرژی اربیتالهای اتمی هلیم را نشان می دهد. پیکانها جهش های "مجاز" را برطبق اصول طیف بینی نشان می دهند.



شکل ۲. نمودار انرژی اربیتالهای اتمی هلیم هنگامی که یک الکترون در اربیتال 1s قرار گرفته است.

d) جهش مربوط به خط **D3** هلیم را ازبین جهش های [A] تا [E] که در شکل ۲ نمایش داده شده است شناسایی کنید. یک گزینه را در پاسخنامه علامت بزنید.

www.ShimiPedia.ir

e) از بین گزینه های[A] تا [D] کدام معادله برای توضیح کانی کلویت درست است؟ یک گزینه را در پاسخنامه علامت بزنید.

[A] $^{238}U \rightarrow {}^{234}Th + \alpha$

[B] $UHe_2 \rightarrow U + 2He$

[C] $^{240}U \rightarrow {}^{240}Np + \beta^-$

[D] $^{235}U + n \rightarrow {}^{95}Y + {}^{139}I + 2n$

آرگون همچنین در کانی هایی مانند مالاکن(*malacon*) یافت می شود.

f) از بین گزینه های[A] تا [D] کدام معادله برای توضیح وجود آرگون در کانی ها درست است؟ یک گزینه را در پاسخنامه علامت بزنید.

[A] $ArF_2 \rightarrow Ar + F_2$

[B] $ArXe \rightarrow Ar + Xe$

[C] $^{40}K \rightarrow {}^{40}Ar + \varepsilon/\beta^+$ (نشر پوزیترون / گیراندازی الکترون)

[D] $^{126}I \rightarrow {}^{126}Ar + \beta^-$

یکی از شواهد محکم برای تک اتمی بودن آرگون و هلیم نسبت گنجایش گرمایی در فشار ثابت به گنجایش گرمایی در حجم ثابت است، $\gamma = C_p / C_V$، که برای یک گاز تک اتمی دقیقا $5/3$ (1.67 ± 0.01) است. این نسبت از روی اندازه گیری سرعت صوت v_s با بکار بردن معادله زیر که در آن f و λ بسامد و طول موج صوت و R ، T و M به ترتیب ثابت مولی گاز ، دمای مطلق و جرم مولی است، به دست میآید.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

برای یک نمونه گاز مجهول طول موج صوت ، با بسامد $f = 3520$ Hz (Hz = s^{-1}) و دمای 15.0 °C و در فشار اتمسفری (1.013×10^5 Pa) برابر با $\lambda = 0.116$ m اندازه گیری شده است. چگالی گاز ρ برای این شرایط برابر 0.850 ± 0.005 kg m^{-3} اندازه گیری شده است.

g) جرم مولی M [kg mol^{-1}] این گاز را محاسبه کنید.

h) نسبت گنجایش گرمایی γ را برای این گاز محاسبه کنید.

i) از بین گزینه های [A] تا [D] این گاز کدام است؟ یک گزینه را در پاسخنامه علامت بزنید.

[A] HCl

[B] HF

[C] Ne

[D] Ar

www.ShimiPedia.ir

سوال ۲ ٦% کل نمره

2a	2b	2c	2d	2e	Task 2
4	4	4	3	5	20

ساختار بلور هالید فلز قلیایی

در بلورهای ترکیبات یونی ، کاتیونها عموما در منافذ (درون شبکه ای) شبکه تنگچین آنیون ها ترتیب یافته اند. ساختار یک بلور یونی مانند سدیم کلرید هنگامی پایدار می شود که کاتیونها با نزدیکترین آنیونها در تماس باشند.

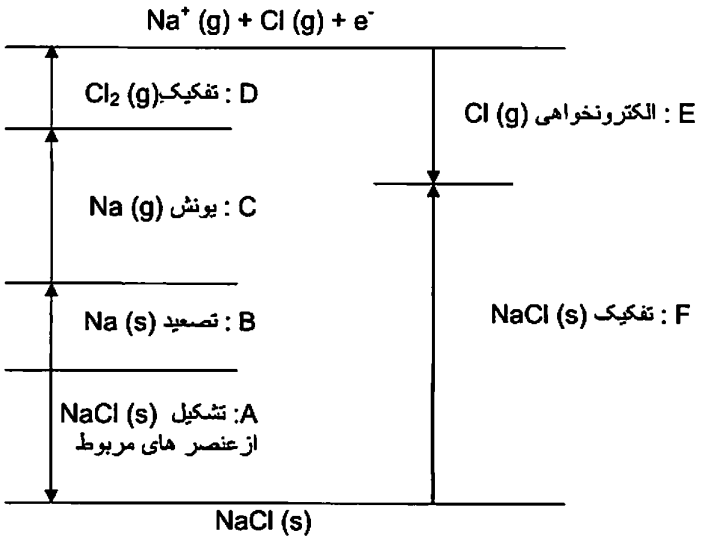
a) در بلور سدیم کلرید یونهای سدیم و همچنین یونهای کلرید شبکه مکعبی مرکز وجوه پر تشکیل می دهند. تعداد یونهای Na^+ و Cl^- را در سلول واحد و اعداد کوئوردیناسیون آنها را در بلور سدیم کلرید بنویسید.

b) شعاع یونی یونهای Na^+ و Cl^- در بلور سدیم کلرید به ترتیب 0.102 nm و 0.181 nm است. چگالی [$kg\ m^{-3}$] بلور سدیم کلرید را محاسبه کنید.

چرخه بورن-هابر و آنتالپی شبکه

در ترکیبات معدنی یونی مانند سدیم کلرید ، گرمای تشکیل شبکه از یونهای گازی بسیار بالا است و سهم تغییر آنتروپی کوچک است بنابراین آنتالپی تشکیل شبکه از روی داده های آنتالپی با به کار بردن چرخه بورن-هابر تخمین زده می شود.

c) شکل زیر چرخه بورن- هابر را برای NaCl نشان می دهد. برچسب های "g" و "s" به ترتیب حالت های" گاز" و "جامد" را نشان می دهند. معادله های شیمیایی مربوط به مراحل A و F را بنویسید.



www.ShimiPedia.ir

d) آنتالپی تشکیل شبکه NaCl را بر حسب [$kJ\ mol^{-1}$] با بکار بردن داده های آنتالپی مراحل مربوط در چرخه بورن-هابر محاسبه کنید.

تشکیل NaCl (s)	تصعید Na (s)	یونش Na (g)	تفکیک Cl_2 (g)	الکترونخواهی Cl (g)
$-411\ kJ\ mol^{-1}$	$109\ kJ\ mol^{-1}$	$496\ kJ\ mol^{-1}$	$242\ kJ\ mol^{-1}$	$-349\ kJ\ mol^{-1}$

سنتز سدیم کربنات بوسیله فرایند آمونیاک-سودا (فرایند سلوی)

سدیم کربنات (خاکستر بی آب سودا) ماده خام در ساخت شیشه، داروها ، شوینده های قلیایی و غیره است.

e) واکنش شیمیایی کلی در فرایند آمونیاک – سودا به صورت زیر نشان داده می شود:

$$2NaCl + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

این واکنش بین سدیم کلرید و کلسیم کربنات به طور مستقیم پیش نمی رود. این فرایند متشکل از پنج واکنش زیر است که آمونیاک در آن دخالت دارد:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} [\ A\ ] + [\ B\ ]$$

$$NaCl + NH_3 + [\ B\ ] + H_2O \rightarrow [\ C\ ] + [\ D\ ]$$

$$2\ [\ C\ ] \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + H_2O + [\ B\ ]$$

$$[\ A\ ] + H_2O \rightarrow [\ E\ ]$$

$$[\ E\ ] + 2\ [\ D\ ] \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

در اینجا Δ نشان دهنده گرمای به کار رفته برای انجام واکنش است. فرمول شیمیایی ترکیباتی را که با فرمول [A] تا [E] نشان داده شده اند بنویسید.

www.ShimiPedia.ir

Problem 1. Clathrate gun (8 points)

Question	1	2	3	4	5	6	Total
Marks	2	1	3	5	6	2	19

The only gun that is able to kill all living people in one shot

On the floors of oceans and seas there are vast reserves of methane in the form of clathrate compounds called methane hydrates. These reserves can be mined and serve as a source of energy or raw materials for organic synthesis. However, scientists are seriously worried about the possibility of spontaneous decomposition of hydrates caused by the raising ocean temperature. It is believed that if a sufficient amount of methane is released into the atmosphere, the oceans will warm up quicker due to the greenhouse effect, further accelerating the decomposition of clathrates. Due to the explosion of the resulting methane-air mixture and/or changes in the composition of the atmosphere, all living creatures may become extinct. This apocalyptic scenario is called a clathrate gun.

Upon decomposition of 1.00 g of a methane hydrate with a fixed composition at 25 °C and atmospheric (101.3 kPa) pressure, 205 mL of methane is released.

1. Determine *n* (not necessarily integer) in the formula of methane hydrate, $CH_4 \cdot nH_2O$.

Calculations:

Answer:

Real methane hydrate has a non-stoichiometric composition close to $CH_4 \cdot 6H_2O$. At atmospheric pressure, methane hydrate decomposes at –81 °C. However, under high pressures (e.g. on the ocean floor) it is stable at much higher temperatures. Decomposition of methane hydrate produces gaseous methane and solid or liquid water depending on temperature.

2. Write down the equation of decomposition of 1 mole of $CH_4 \cdot 6H_2O$ producing solid water (ice) $H_2O(s)$.

www.ShimiPedia.ir

The enthalpy of this process equals 17.47 $kJ \cdot mol^{-1}$. Assume that the enthalpies do not depend on temperature and pressure, the volume change upon decomposition of hydrate is equal to the volume of released methane, and methane is an ideal gas.

3. At what external pressure does decomposition of methane hydrate into methane and ice take place at –5 °C?

Calculations:

Answer:

4. What is the minimum possible depth of pure liquid water at which methane hydrates can be stable?
To answer this question, you should first deduce at which minimum temperature methane hydrate can coexist with liquid water. Choose the correct answer.

☐ 272.9 K ☐ 273.15 K ☐ 273.4 K

Calculations:

www.ShimiPedia.ir

Answer:

Large methane hydrate stocks on the floor of Baikal lake, the largest freshwater lake in Russia and in the world, have been discovered in July 2009 by the crew of a deep-submergence vehicle «Mir-2». During the ascent from the depth of 1400 m methane hydrate samples started to decompose at the depth of 372 m.

5. Determine the temperature in Baikal lake at the depth of 372 m. The enthalpy of fusion of ice is 6.01 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Calculations:

Answer:

Total amount of methane in hydrates on Earth is no less than $5 \cdot 10^{11}$ tons.

6. By how many degrees would the Earth atmosphere heat up, if such amount of methane is burned by reacting with atmospheric oxygen? The enthalpy of combustion of methane is -889 $kJ \cdot mol^{-1}$, the total heat capacity of the Earth's atmosphere is about $4 \cdot 10^{21}$ $J \cdot K^{-1}$.

Calculations:

Answer:

www.ShimiPedia.ir