

## سوالات تشریحی

سوال اول - ۱۰ نمره - (راه حل در صورتی نمره دارد که جواب آخر صحیح باشد)

قسمت اول: با توجه به توضیحات داده شده، ساختارهای لوئیس را رسم نمایید. (هر گونه اشتباه در

ساختار، موجب کسر کامل نمره می شود. - هر مورد ۱،۲۵ نمره ( ۵ نمره )

الف)  $H_2P_2O_9$       ب)  $B_2H_7^-$

ج)  $B_5H_9$ : ترکیب متقارن شامل یک BH متصل به ۴ اتم بور و دارای ۴ هیدروژن با پیوند دو الکترون سه مرکزی است.

د)  $B_3H_8^-$ : دارای ۲ هیدروژن با پیوند دو الکترون سه مرکزی و یک حلقه می باشد.


قسمت دوم: محاسبه انرژی شبکه بلورها به چندین روش امکان پذیر است که عبارت اند از:

الف) چرخه بورن - هابر: با توجه به اطلاعات داده شده، انرژی شبکه ی NaCl را محاسبه کنید (هر

حساب  $kJ/mol$ ) (علامت مثبت یا منفی گذاشته نشده است!) - ۱ نمره

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = 411 \text{ kJ/mol}$$

$$IE(\text{Na}) = 496 \text{ kJ/mol}$$

$$EA(\text{Cl}) = 349 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H(\text{Na}) = 108 \text{ kJ/mol} \quad \text{تصفید:}$$

$$\Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2) = 244 \text{ kJ/mol} \quad \text{تفکیک پیوند:}$$

ب) معادله کاپونستینسکی: انرژی شبکه با توجه به انرژی های جاذبه و دافعه بین ذرات تعیین می شود.

$$U = -K \frac{V|Z^+||Z^-|}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-}\right)$$

که در این معادله، K ثابت و برابر  $1.2 \times 10^{-4} \frac{\text{J}\cdot\text{m}}{\text{mol}}$ ، شعاع کاتیون،  $r^+$  شعاع آنیون،  $r^-$  شعاع آنیون،  $Z^+$  بار کاتیون،

$Z^-$  بار آنیون، d ثابت و برابر  $3.75 \times 10^{-11} \text{ m}$  و V تعداد یون ها در فرمول تجربی است. با توجه به

اینکه طول ضلع سلول واحد NaCl برابر  $564.02 \text{ pm}$  است، انرژی شبکه ی NaCl را محاسبه کنید.

(بر حسب  $\text{kJ/mol}$  -۱ نمره)

با توجه به اینکه انرژی شبکه ی بلور NaCl برابر  $756 \text{ kJ/mol}$  می باشد، کدام روش خطای کمتری دارد؟

الف) چرخه بورن - هابر      ب) معادله کاپونستینسکی

قسمت سوم:

دو فرض اساسی در مدل بور برای هیدروژن و گونه های هیدروژن مانند به شرح زیر است:

(۱) تکانه زاویه ای (p) در این مدل مضربی از  $h$  ( $h = \frac{h}{2\pi}$ ) است.  $(mvr = nh)$

(۲) نیروی گریز از مرکز و جاذبه ی بین الکترون و پروتون با هم برابرند

$$\left(\frac{mV^2}{r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\right)$$

با توجه به اینکه انرژی جنبشی برابر  $E_k = \frac{1}{2}mv^2$  و انرژی پتانسیل برابر  $V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  است،  $V$  و  $r$

و  $E_{total}$  را بر حسب ثوابت به دست آورید: - ۲,۵ نمره

سوال دوم - ۱۰ نمره - (راه حل در صورتی نمره دارد که جواب آخر صحیح باشد)

قسمت اول) کاغذ آغشته به محلول  $\text{CoCl}_2$  وقتی در هوای خشک قرار میگیرد، آبی رنگ خواهد شد که به علت تشکیل  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  می باشد و سپس در هوای مرطوب به  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  صورتی رنگ تبدیل می شود. از این کاغذ می توان به عنوان رطوبت سنج استفاده کرد. با استفاده از جدول زیر، حد آستانه مقدار رطوبت نسبی هوا را که این رطوبت سنج در دمای اتاق تشخیص می دهد بر حسب درصد به دست آورید. (رطوبت نسبی = نسبت رطوبت مطلق در دمای T به رطوبت اشباع در همان دما می نامند). - ۴ نمره

Compound	$-\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^\circ, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$	2113.0	346.0
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$	1538.6	211.4
$\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$	285.8	70.1
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	241.8	188.7

قسمت دوم) واکنش روبرو را در نظر بگیرید: (X آنیون است).  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{X} \rightleftharpoons [\text{CoX}_4]^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$   
 زمانی که مقدار اضافی نمک حاوی X اضافه کنیم، محلول به رنگ آبی در می آید و وقتی با آب رقیق شود به رنگ صورتی کم رنگ تبدیل می شود.

الف) علامت آنتالپی و آنتروپی را برای واکنش فوق مشخص کنید. - ۱ نمره

ب) تاثیر دما را در تعادل بررسی کنید. - ۱ نمره

ج) با توجه به اصل اسید و باز نرم و سخت، کدام یک از نمک های  $KSCN$  و  $KCl$  به عنوان منبع تامین کننده  $X^-$  به مقدار های مولی یکسان، تعادل بالا را بیشتر به سمت راست هدایت می کند؟ - ۱ نمره


قسمت سوم) ثابت سرعت برای واکنش موازنه شده تجزیه مرتبه اول نیتروژن ( $V$ ) اکسید گازی به محصولات گازی برابر  $1.7 \times 10^{-3} s^{-1}$  در  $55^\circ C$  سانتی گراد است. اگر  $2.07 g$  از نیتروژن ( $V$ ) اکسید در ظرف بسته  $2$  لیتری قرار گیرد و واکنش تجزیه آن در دمای ثابت انجام شود، فشار درون ظرف را پس از  $13$  دقیقه بیابید. - ۳ نمره

--

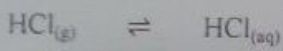
سوال سوم - ۱۰ نمره

یک پیستون در حمام با دمای ثابت را که ۳ وزنه هم وزن روی آن قرار دارد دارای فشاری برابر با ۵ atm می باشد. حجم اولیه و دمای سیستم ۵ lit و ۳۰۰ K می باشد. همچنین ۵۰۰ ml محلولی که حاوی رسوب  $Ag_2S$  می باشد در ظرف وجود دارد (از حجم رسوب صرف نظر کنید) ( $P_{air} = 1 \text{ atm}$ )

الف) اگر قبل از انحلال و وقوع واکنش، فشار HCl در ظرف ۰/۳ atm باشد و باقی فشار پیستون متشکل از گاز نجیب باشد، انحلال  $Ag_2S$  را محاسبه کنید؟

$$pK_a(H_2S) = 7, 14; K_{sp}(Ag_2S) = 7 \times 10^{-22}, K_w = 10^{-14}$$

از انحلال گازهای نجیب صرف نظر کنید؛ از تغییر حجم محلول صرف نظر شود.  $K_{th} = 0,5$



ب) اگر به صورت ناگهانی ۲ تا از وزنه های روی پیستون را برداریم، حجم نهایی را محاسبه کنید. از گرمای حاصل از واکنش های شیمیایی صرف نظر کرده، همچنین ثوابت تعادل را در بازه ی دمایی

موجود مستقل از دما در نظر بگیرید. فشار اولیه HCl در ظرف همان ۰.۳ اتمسفر مانند قسمت الف می-  
باشد.

$$C_{p,m} (\text{همه گازها}) = \frac{3}{2} R \text{ J/mol.k} ; C_{p,m} (\text{محلول}) = 4 \text{ J/g.mol}$$

$$\rho (\text{محلول}) = 1.02 \text{ g/cm}^3$$

از جرم رسوب صرف نظر کنید

ج) انحلال  $\text{Ag}_2\text{S}$  را در محلول قسمت (ب) بعد از رسیدن به تعادل بیابید.

## سوال چهارم

کاربامازین (CBZ) یک داروی ضد تشنج است که برای درمان صرع مورد استفاده قرار می گیرد. برای اندازه گیری مقدار آن می توان از روش های الکتروشیمیایی استفاده کرد که سرعت بالایی دارند. این ترکیب دارویی بسیار قطبی است و می توان آن را به صورت قرص استفاده کرد. دوز آن بسته به سن بیمار از ۲۰۰-۱۲۰۰ میلی گرم متغیر است. استفاده ی بیش از حد آن نیز موجب بروز اختلال در سیستم عصبی می شود. برای اندازه گیری مقدار CBZ موجود در قرص، مراحل زیر جهت آماده سازی پیل الکتروشیمیایی انجام می گیرد.

الف) سیمی از جنس نقره را داخل محلول  $0.2 \text{ M HCl}$  می گذاریم و با یک باتری به آن  $1.5 \text{ V}$  ولتاژ می دهیم سپس سیم را داخل یک محلول  $0.1 \text{ M KCl}$  قرار می دهیم و پتانسیل ظرف را نسبت به الکتروود SHE اندازه می گیریم. با توجه به داده های زیر ولت سنج چه عددی را نشان می دهد؟-۲.۵

نمره

$$K_{sp} \text{ AgCl} = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$E (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.8 \text{ V}$$

طی فرایندی که در قسمت الف صورت گرفت، الکتروود استاندارد  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  فراهم شد.

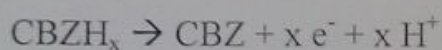
سه محلول از CBZ هیدروژن دار شده در حلال استونیتریل آماده می کنیم و هر یک را در یک PH مشخص بافری می کنیم سپس الکتروود خمیر کربن اصلاح شده (CPE) را داخل آنها قرار داده و به



الکتروود استاندارد دی که در قسمت الف آماده شد را به عنوان کاتد وصل می کنیم. سپس اعدادی را که ولت سنج نشان داد را در جدول زیر وارد کرده و نمودار حاصل از آن را رسم می کنیم. می دانیم غلظت CBZ هیدروژن دار شدن و CBZ با هم برابر است.

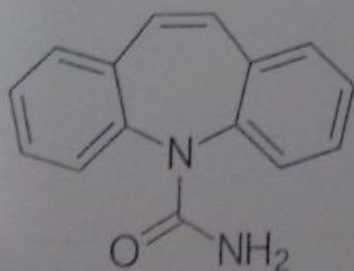
ولت سنج	pH	محلول
۲٫۵۶۷	۲	محلول ۱
۲٫۷۴۷	۵	محلول ۲
۲٫۹۱۶۷	۸	محلول ۳

ب) با توجه به داده های جدول و هم چنین در نظر داشتن نیم واکنش زیر ،  $E^{\circ}_{CBZ/CBZH_x}$  را حساب کنید. - ۳ نمره

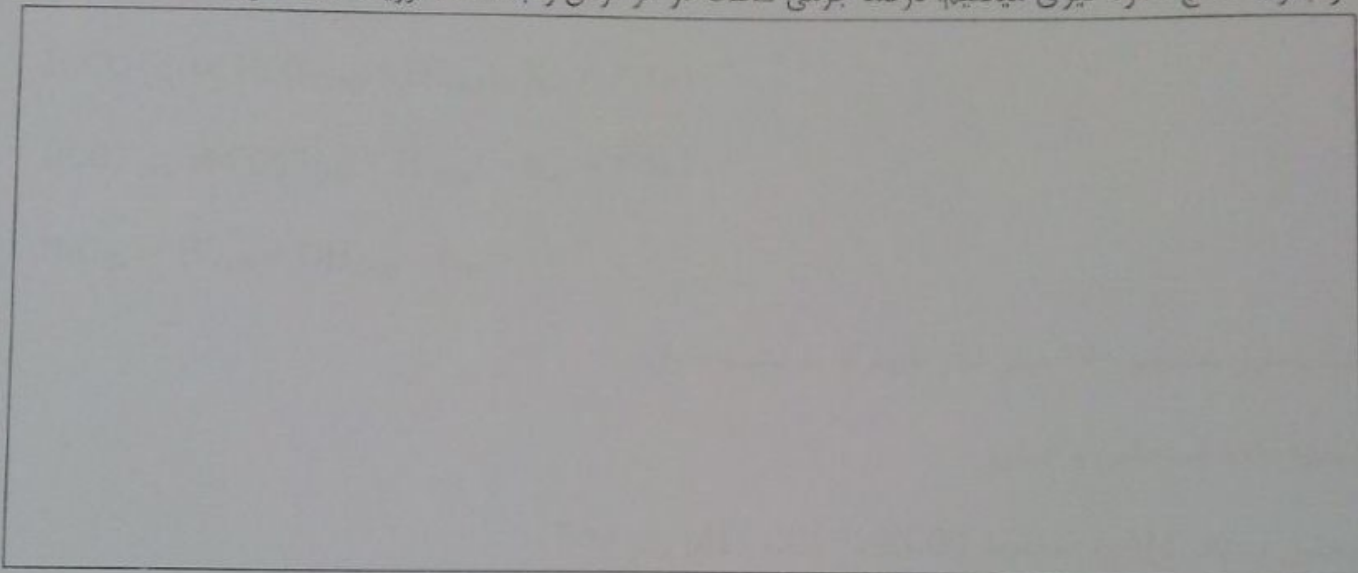


ک کنید. - ۳ نمره

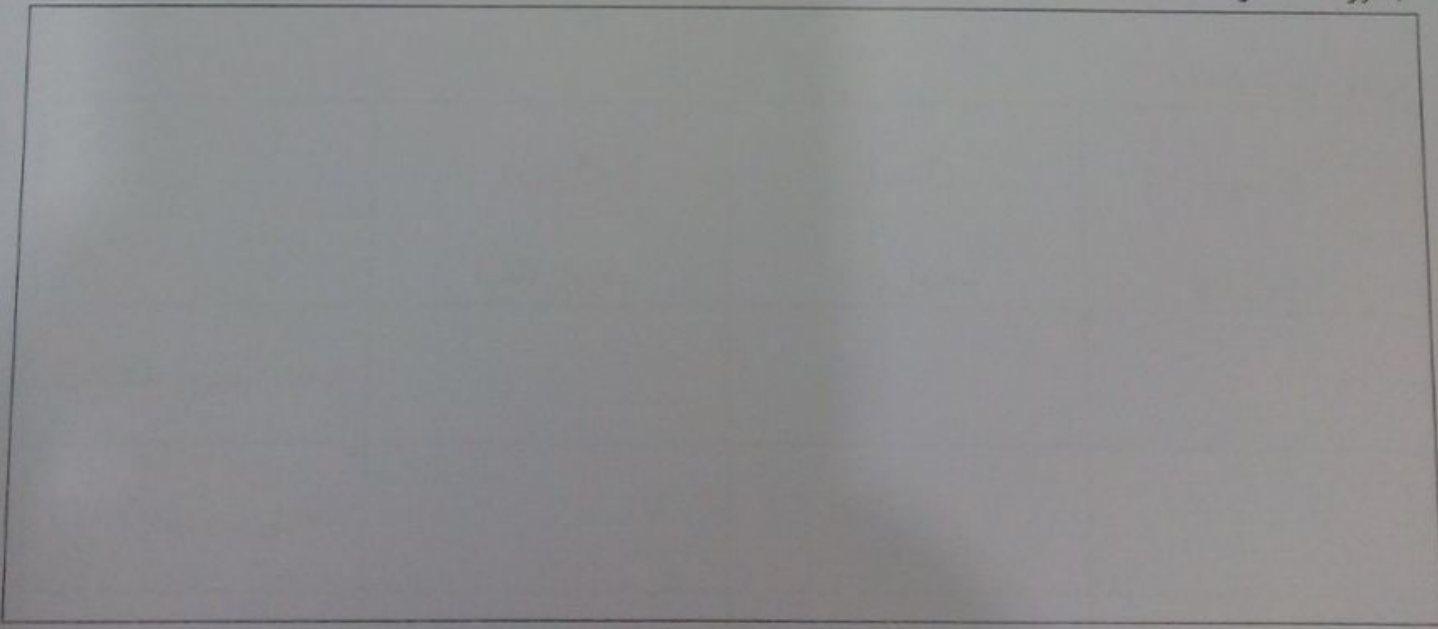
ج) با توجه به ساختار CBZ، x را مشخص کنید و  $CBZH_x$  را رسم کنید. - ۲ نمره



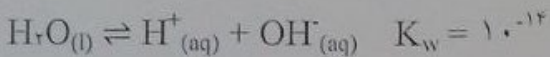
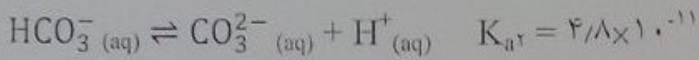
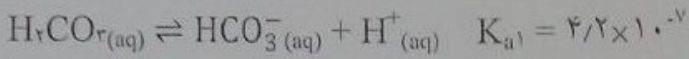
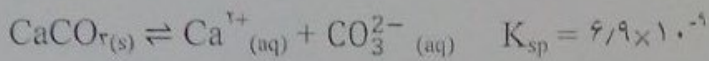
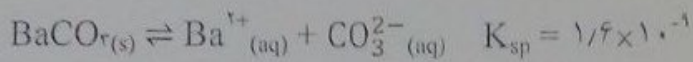
د) برای اندازه گیری مقدار CBZ در قرصی، ۱۰ عدد از آن به جرم ۲۰۰ میلی گرم را به خوبی پودر میکنیم و در ۵۰ ml استونیتریل حل می کنیم. pH را در ۵ بافری کرده و مقدار مشخص ۶ میلی گرم  $CBZH_x$  را به آن اضافه می کنیم. محلول را به الکتروود استاندارد قسمت الف وصل میکنیم و ولتاژ ۲٫۶۸ را با ولت سنج اندازه گیری میکنیم. درصد جرمی CBZ در هر قرص را به دست آورید. - ۱٫۵ نمره



ه) اگر درصد جرمی CBZ در قرص ۴۰۰mg برابر با همان قرص ۲۰۰mg در قسمت قبل باشد بیماری که باید روزانه ۴۴۰ الی ۴۷۰ میلی گرم CBZ صرف کند، باید چند قرص ۴۰۰mg در روز بخورد؟ - ۱ نمره



تعادلات زیر را در نظر بگیرید:



سه محلول به حجم ۷۵۰ میلی لیتر داریم که به ترتیب حاوی:

محلول الف: آب خالص و خنثی؛

محلول ب: بافر ۰/۰۸M مخلوط  $\text{HCO}_3^{-}$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  با pH برابر ۹/۹۵،

محلول ج: بافری با غلظت زیاد که pH را در ۷/۸۵ ثابت نگه می دارد. (بافر از گونه های کربنات ساخته

نشده است) می باشند. به آنها مقدار اضافی از رسوب های  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{CaCO}_3$  اضافه می کنیم. با توجه

به اطلاعات بالا جدول زیر را کامل کنید. (در صورتی امتیاز تعلق می گیرد که جواب های آخر و راه حل

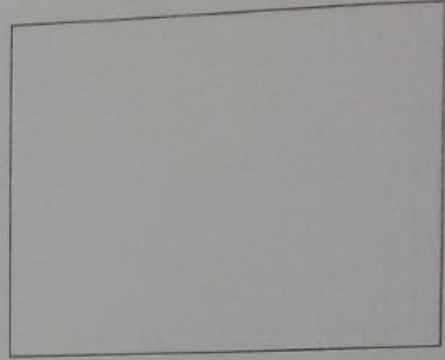
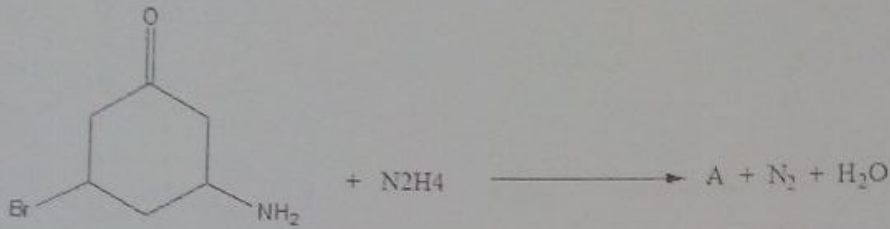
هر دو درست باشند)

	(۴ نمره) محلول (الف)	(۳ نمره) محلول (ب)	(۳ نمره) محلول (ج)
انحلال پذیری $\text{BaCO}_3$			
انحلال پذیری $\text{CaCO}_3$			
pH نهایی محلول			۷/۸۵

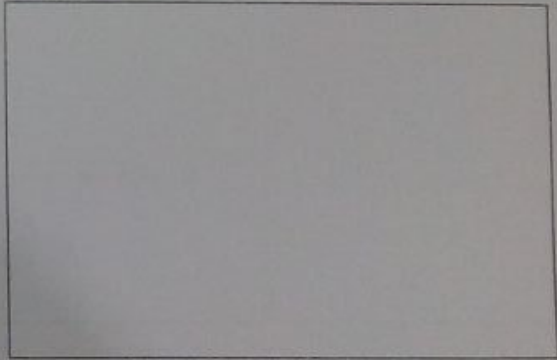
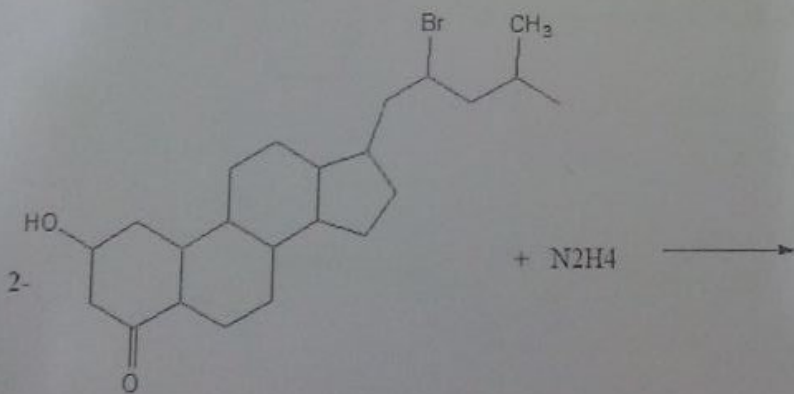
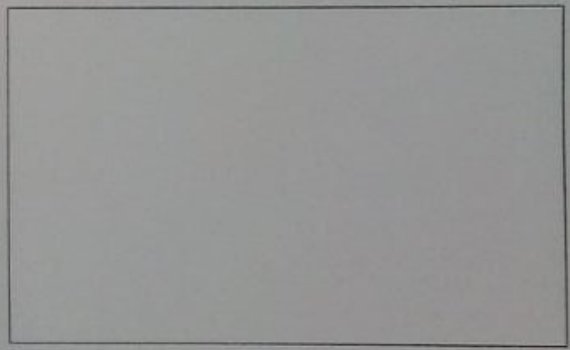
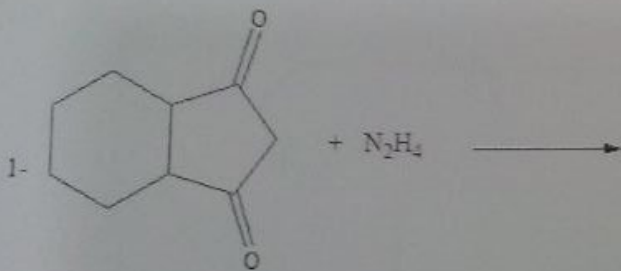
سوال ششم - ۱۰ نمره

در این سوال می خواهیم به یکی از واکنش های آلی به نام ولف-کیشر پیردازیم.

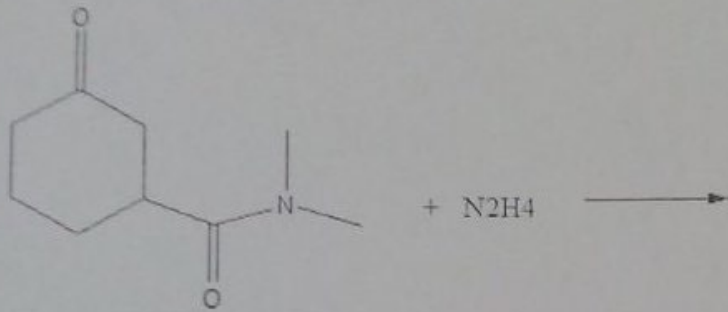
الف) ساختاری مناسب برای ترکیب A رسم کنید.



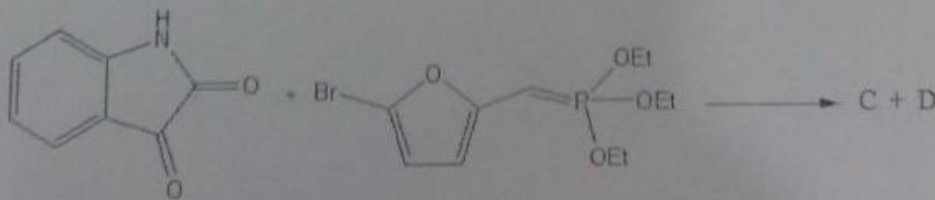
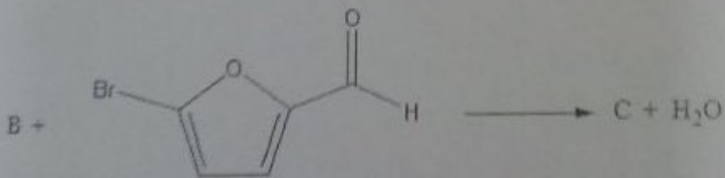
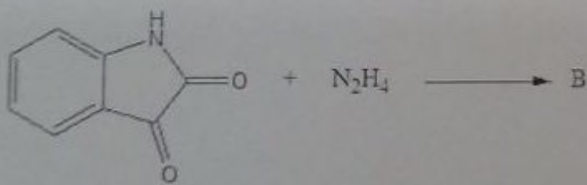
ب) با توجه به واکنش قسمت الف محصولات واکنش های زیر را رسم کنید. هیدرازین به صورت اضافه ریخته شده است.



ج) در واکنش ولف-کیشنر کربنی که واکنش می دهد باید خصلت الکتروفیلی بالایی داشته باشد یعنی الکترون دوست باشد. با توجه به این موضوع محصول واکنش زیر چیست؟ فقط یک اکسی والان هیدرازین را در واکنش استفاده می کنیم.



د) برای ترکیبات مجهول ساختار مناسبی را رسم کنید. (ترکیب C, ۷ پیوند دو گانه دارد.)



B

C

D