

به نام خدا



آزمون های آزمایشی المپیاد شیمی ویژه مرحله دوم

آزمون ۱

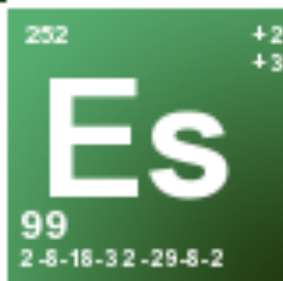
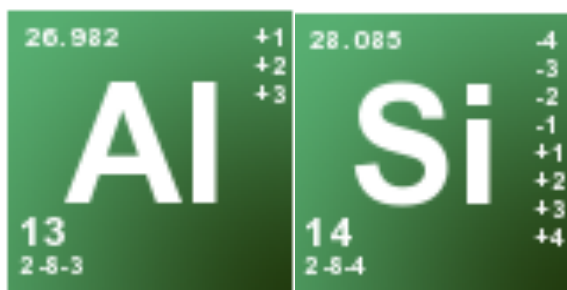
گروه طراحان آزمون :

– سینا میرزایی

– دانیال اسکندری

– علیرضا تنکابنی

زمان آزمون : ۱۲۰ دقیقه



سوال اول: (المپیاد جهانی ۲۰۱۱)

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 به ترتیب در سال ۱۷۷۲، ۱۸۹۰ و ۱۹۹۹ تهیه شده اند و همینطور اخیراً آنیون حلقوی N_5^- نیز گزارش شده است.

a. (i) ساختار لوئیس را برای N_5^+ با سه فرم رزونانسی 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

(ii) ساختار لوئیس را برای N_6^- حلقوی با پنج فرم رزونانسی مطلوب از نظر انرژی رسم کنید. جفت های غیر پیوندی و بارهای قراردادی را نشان دهید. شکل هندسی مولکولی را برای N_6^- حلقوی رسم کنید.

Cyclic N_6^-

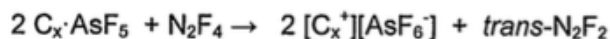
Lewis Structure

The molecular geometry

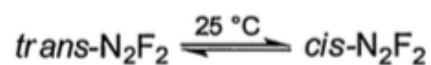
b. $[N_5^+][AsF_6^-]$ که یک جامد یونی سفید رنگ است از واکنش $[N_2F^+][AsF_6^-]$ با هیدرازوئیک اسید، HN_3 ، در HF مایع و در دمای $-78^\circ C$ تهیه می شود. معادله شیمیایی موازنه شده برای این واکنش را بنویسید.

از واکنش N_2F_2 با اسید لوئیس قوی، AsF_5 ، و بصورت زیر تهیه می شود.

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



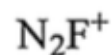
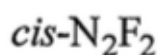
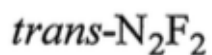
در سنتز N_2F_2 ایزومر ترانس تهیه می شود که از نظر ترمودینامیکی از فرم سیس $cis-N_2F_2$ ناپایدارتر است، اما تبدیل ترانس $trans-N_2F_2$ به سیس $cis-N_2F_2$ نیازمند عبور از سد انرژی بالا معادل 251 kJ/mol است بطوری که تعادل بین ایزومر های سیس و ترانس بدون حضور کاتالیزگر مناسب به میزان قابل ملاحظه ای انجام نمی پذیرد. وقتی $trans-N_2F_2$ در یک ظرف در بسته برای ۶ روز در دمای اطاق نگهداری شود، در حضور مقدار جزئی SbF_5 بعنوان کاتالیزگر، تعادل حرارتی سیس- ترانس برقرار می شود.



آنتالپی استاندارد تشکیل ترانس و سیس N_2F_2 به ترتیب برابر 67.31 و 62.03 kJ/mol و آنتروپی های استاندارد در $25\text{ }^\circ\text{C}$ به ترتیب برابر 262.10 و $266.50\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ می باشد.
c. نسبت تعداد مولکول های $\text{cis-N}_2\text{F}_2$ به مولکول های $\text{trans-N}_2\text{F}_2$ در یک مخلوط تعادلی در $25\text{ }^\circ\text{C}$ را تعیین کنید.

$$\frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \quad \text{at } 25\text{ }^\circ\text{C}.$$

d. ساختار های لوئیس که شکل هندسی یون N_2F^+ و ایزومر های 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.

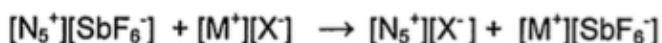


$[N_5^+][AsF_6^-]$ در دمای اطاق پایدار است ولی بطور انفجاری با آب واکنش داده و آرسنیک پنتافلوراید، هیدروژن فلوراید، و

نیترژن 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.

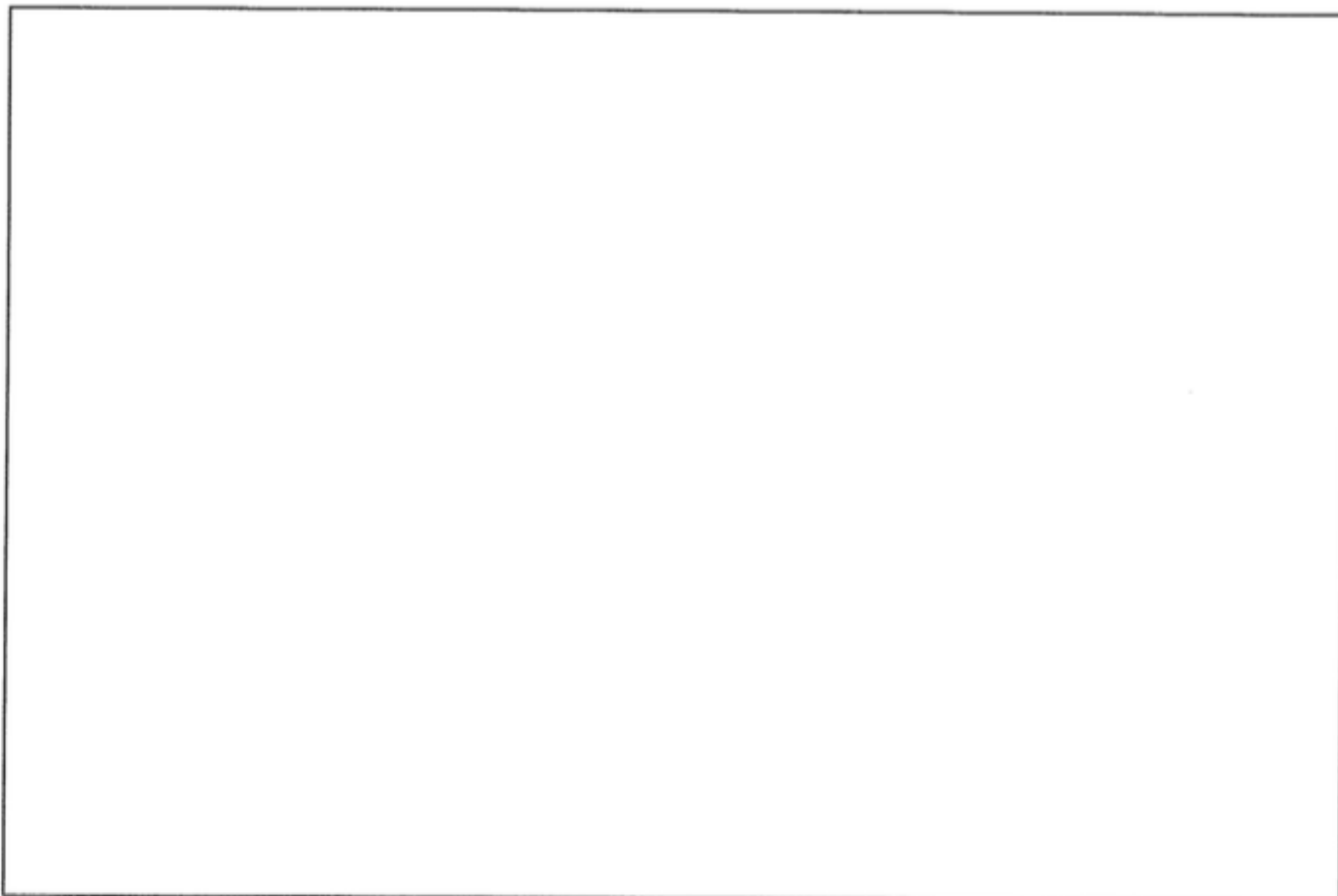


$M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$; $X^- =$ large anion such as SnF_6^{2-} and $B(CF_3)_4^-$.

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 $-78^\circ C$ و $-64^\circ C$ خیلی زیاد مورد استفاده قرار می گیرند.

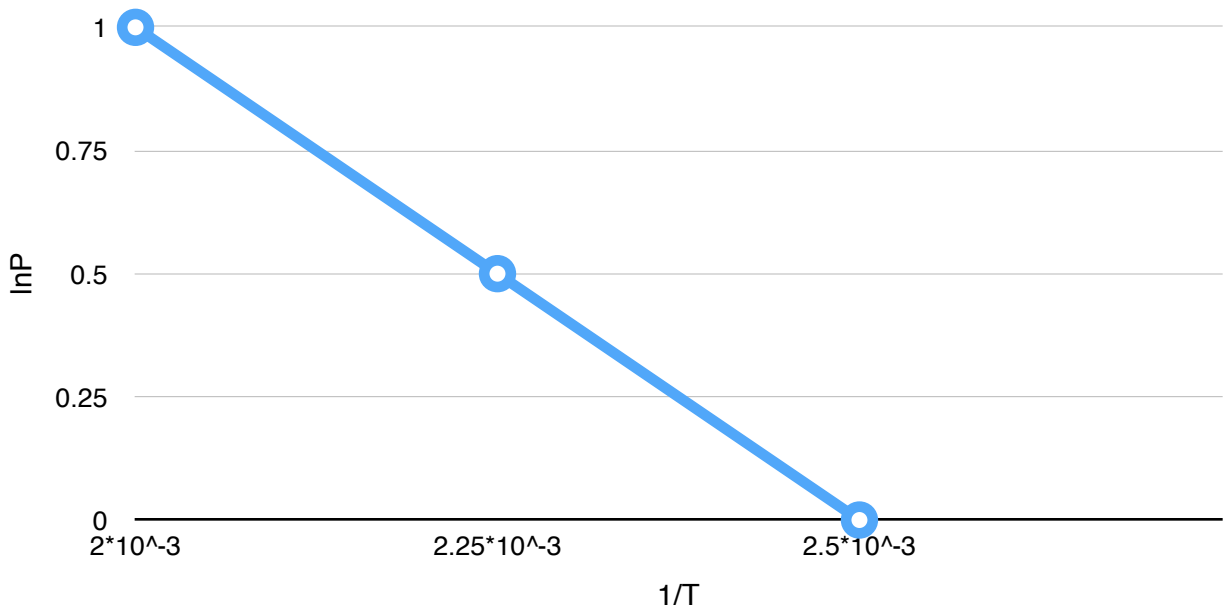
f. معادله موازنه شده برای تهیه $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ و $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$ در محلول، با استفاده از بترتیب $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$ و $[K^+][B(CF_3)_4^-]$ را بنویسید. حلال مناسب را مشخص کنید.

وقتی $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ تحت شرایط بدقت کنترل شده در $25\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$ تجزیه شود، $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ و N_5F تشکیل می شوند. نمک $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ یک جامد سفید رنگ است و پایداری حرارتی قابل مقایسه با $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ دارد ($50\text{ - }60\text{ }^\circ\text{C}$). 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 فلورین پل زننده وجود دارد. g. ساختارهای پلی آنیونهای دیمری و تترامری را رسم کنید.



سوال دوم :

نمودار زیر تغییرات $\ln P$ با معکوس دما برای نیتروژن دی اکسید در تعادل با دایمر خود است:



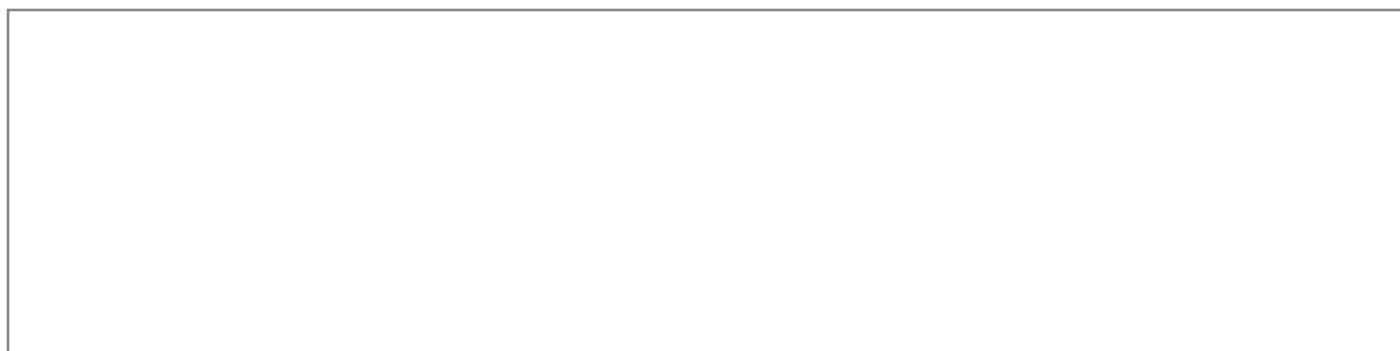
الف) تغییرات آنتالپی استاندارد را محاسبه کنید. (فشار دایمر را می توان ثابت فرض کرد)

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

ب) ثابت تعادل واکنش تفکیک دیمر را محاسبه کنید. $\Delta S = 54.86 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ در دمای اتاق



ج) فشار تعادلی دیمر را محاسبه کنید.



د) ساختار لوپیس مونومر و دیمر را رسم کنید .



www.ShimiPedia.ir

سوال سوم :

الف) pH محلول ۰/۱ مولار H A برابر ۱/۵ است Ka را محاسبه کنید.

ب) در تیتراسیون محلول های اسید و باز به نقطه ای که در آن مول اسید با مول باز برابر می گردد نقطه هم ارزی گویند که برای اسید های قوی این نقطه pH برابر با ۷ دارد . برای تیتراسیون محلول ۰/۰۰۱ مولار A- به حجم ۱۰۰ میلی لیتر با ۰/۰۱ مولار HCl حجم لازم برای رسیدن به نقطه هم ارزی را محاسبه کنید.

ج) pH در نقطه هم ارزی را محاسبه کنید .

د) pH برای محلول ۰/۰۰۰۹۱ مولار H A را محاسبه کنید.

www.ShimiPedia.ir

ه) آیا می توان این باز را با HCl تیتتر کرد؟ اگر نه چرا؟ توضیح دهید؟

سوال چهارم :

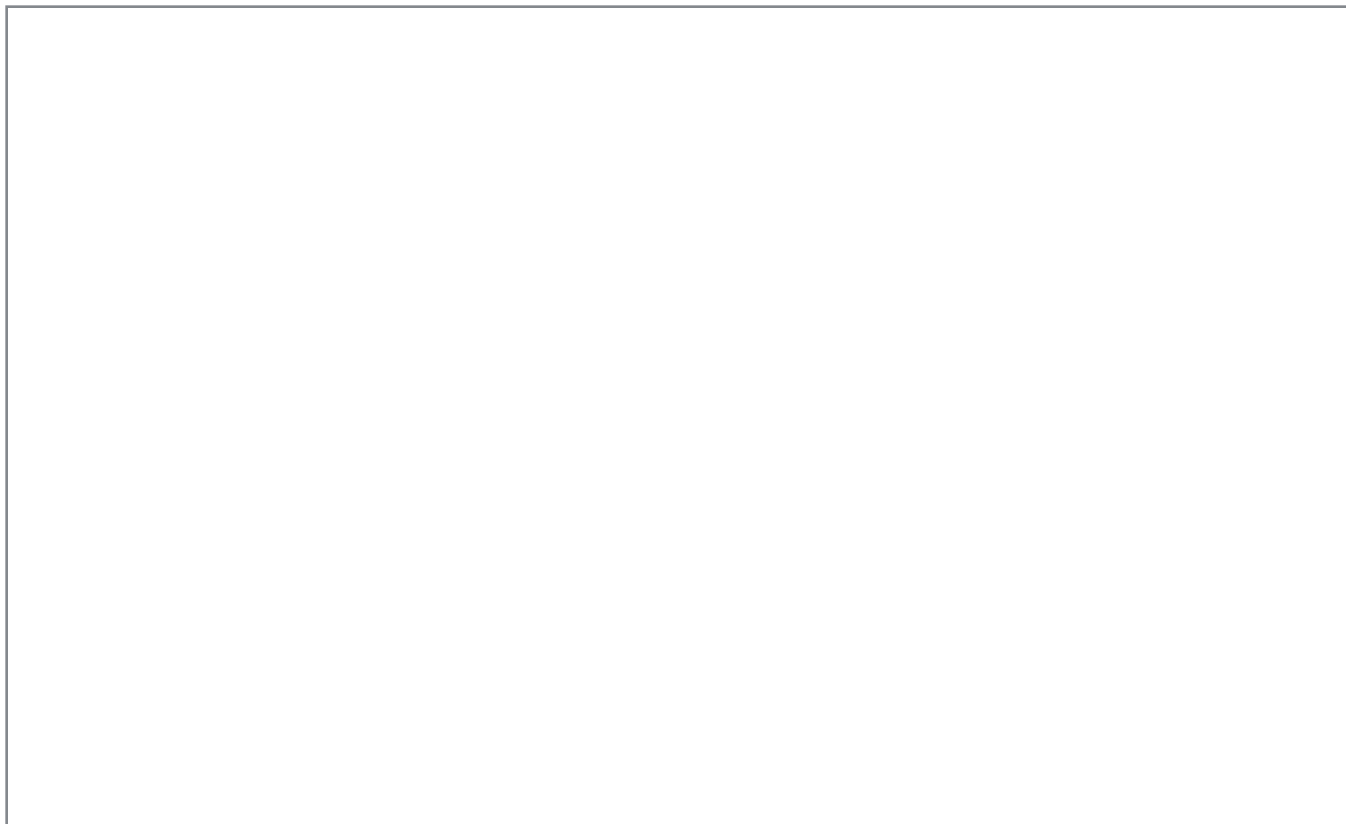
آب کرم کاری معمولا توسط الکترولیز یک محلول کرمیک اسید صورت می گیرد جسم کرم پوشی شده کاتد را تشکیل می دهد و آند معمولا الیازی است که تحت شرایط فوق الذکر بی اثر است سلولی با ۱۰۰ لیتر محلول که شامل ۰/۲۳ کیلوگرم کرمیک اسید انیدرید (که اسید آن H_2CrO_4 است) در ۱ لیتر محلول بود پر شد این سلول تحت تاثیر جریان ۱۵۰۰ آمپر به مدت ۱۰ ساعت قرار گرفت پس از الکترولیز افزایش جرم کاتد ۰/۶۷۹ کیلوگرم بود نسبت گازهای آزاد شده در کاتد به آند برابر با ۱/۶۰۳ می باشد.

(الف) واکنش های انحام شده در اند و کاتد و واکنش کلی انحام شده را بنویسید.

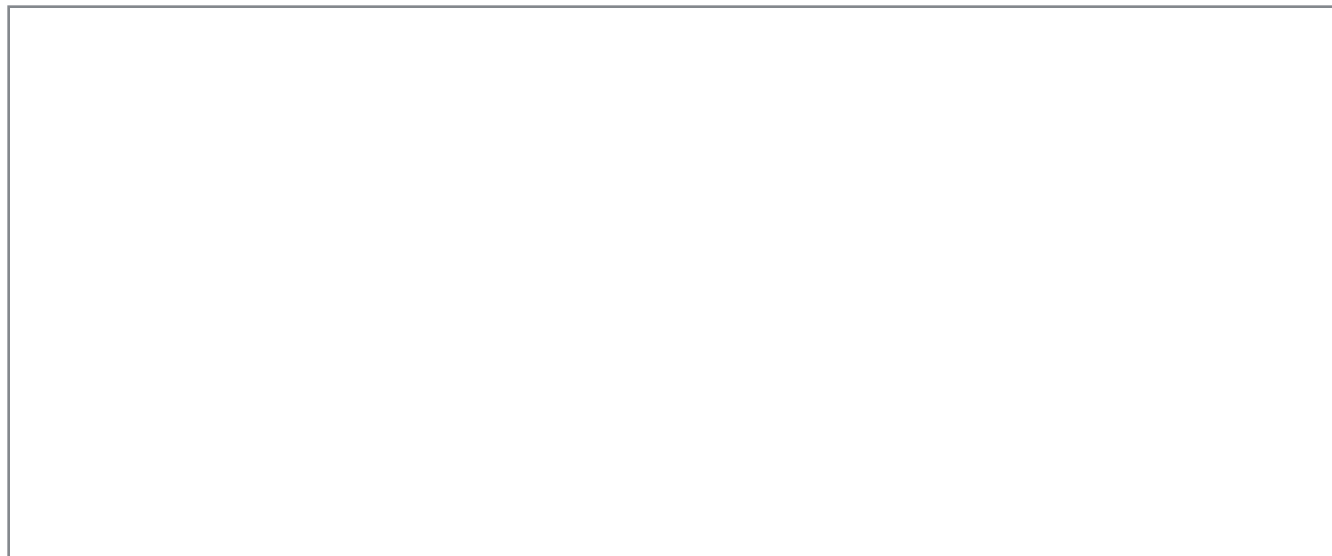
(ب) چند درصد کل بار برای رسوب ۰/۶۷۹ کیلوگرم Cr استفاده شده است؟

(ج) بازده جریان برای واکنش های باقی (بغیر از Cr) چقدر است؟

د) حجم گازهای آزادشده در شرایط STP در آند و کاتد را بیابید؟

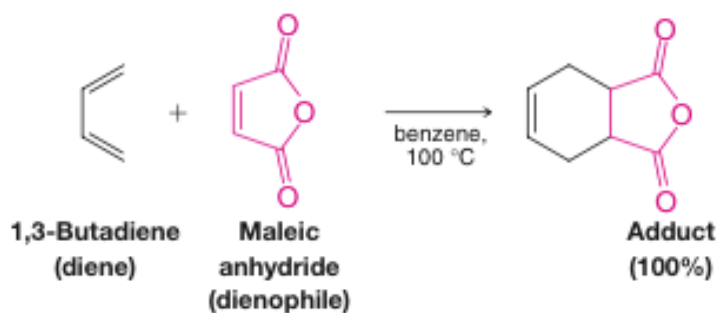
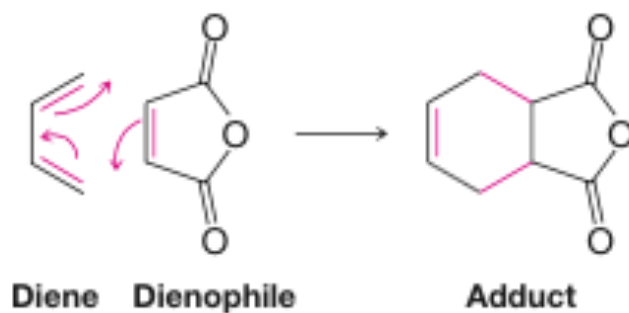


ه) اگر میان اعداد داده شده و محاسبه شده ناهمخوانی وجود دارد آن را توجیه کنید.

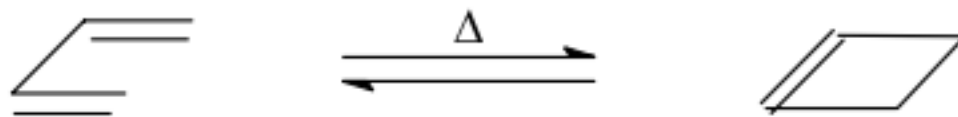


سوال پنجم :

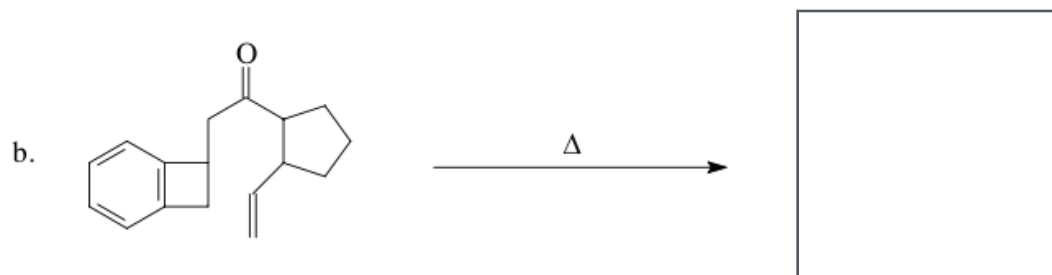
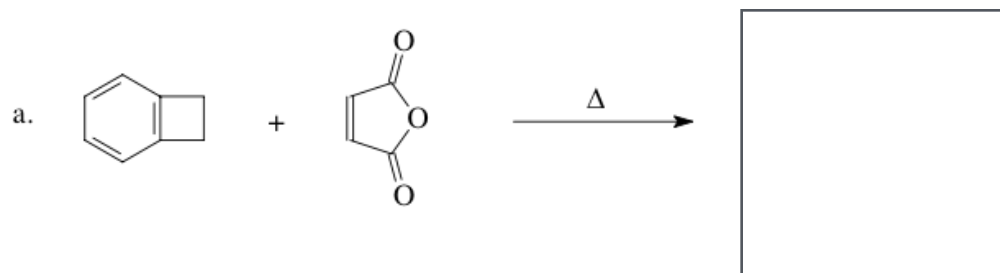
واکنش دیلز آلدر به صورت زیر رخ می دهد: (مکانیسم این واکنش به صورت جابجایی ۶ الکترون می باشد)



واکنش تعادلی زیر نیز همانند واکنش های دیلز آلدر رخ می دهد



الف) محصولات نهایی واکنش های زیر را بنویسید و مکانیسم آن ها را بنویسید.



ب) واکنش دیلز آلدر به صورت برعکس نیز صورت می گیرد که به آن رترو دیلز آلدر گویند ترکیبات بر اثر گرما می توانند واکنش رترو دیلز آلدر را انجام دهند ترکیب زیر پس از گرما دادن به دو محصول تبدیل می شود و سپس دو ترکیب واکنش داده و ترکیباتی متفاوت از ترکیب اولیه تشکیل می گردد این ترکیبات را شناسایی کنید و آن ها را بکشید .

