۱- سولفوریل دی کلرید (SO_2Cl_2) ترکیبی است که از لحاظ صنعتی، زیست محیطی و علمی جالب می باشد به طور بسیار به عنوان عامل کلردار/سولفون دار کننده یا به عنوان جزئی از سیستم کاتدی در باتری ها استفاده شده است. در دمای اتاق، SO_2Cl_2 مایع بی رنگ با بوی زننده می باشد؛ در دمای ۷۰ °C می جوشد. در دمای بالای ۱۰۰ °C به SO_2 یا Cl_2 تجزیه می شود.

$$SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

یک ظرف خالی با SO_2Cl_2 پر می شود.سپس به SO_2 و Cl_2 تجزیه شده و بدنبال آن تغیرات فشار کل در دمای ۳۷۵ K ضبط می شود. دادهای در جدول زیر آورده شده اند.

Time (s)	0	2500	5000	7500	10000
P_{total} (atm)	1.000	1.053	1.105	1.152	1.197

الف) نشان دهید که تجزیه از واکنش مرتبه اول می باشد و ثابت سرعت را در دمای ۳۷۵ K محاسبه کنید.

ب) وقتی واکنش تجزیه یکسانی در ۳۸۵ K صورت می گیرد، فشار کل بدست آمده بعد از ۱ ساعت ۱/۵۵ atm می باشد. انرژی فعالسازی را برای این واکنش تجزیه ای محاسبه کنید.

۲- نیترامید در محلول آبی مطابق واکنش

$$NO_2NH_2 \rightarrow N_2O(g) + H_2O$$

با قانون سینتیک تجربی

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[NO_2NH_2]}{[H_3O^+]}$$

به آرامی تجزیه می‌شود.

الف) مرتبهٔ ظاهری واکنش در یک محلول بافر چیست؟

ب) کدام‌یک از مکانیسمهای زیر برای تفسیر این قانون سرعت مناسبترین است؟ پاسخ خود را توجیه کنید.

مکانیسم ۱ (مرحلهٔ تعیین‌کنندهٔ سرعت) $NO_2NH_2 \xrightarrow{k_1} N_2O + H_2O$

مکانیسم ۲ (تعادل سریع) $NO_2NH_2 + H_3O^+ \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} NO_2NH_3^+ + H_2O$

(مرحلهٔ تعیین‌کنندهٔ سرعت) $NO_2NH_3^+ \xrightarrow{k_3} N_2O + H_3O^+$

مکانیسم ۳ (تعادل سریع) $NO_2NH_2 + H_2O \underset{k'_4}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} NO_2NH^- + H_3O^+$

www.ShimiPedia.ir

(مرحلهٔ تعیین‌کنندهٔ سرعت) $NO_2NH^- \xrightarrow{k_5} N_2O + OH^-$

(واکنش بسیار سریع) $H_2O^+ + OH^- \xrightarrow{k_6} 2H_2O$

ج) رابطهٔ میان ثابت سرعت مشاهده‌شدهٔ تجربی و ثابت سرعت در مکانیسم انتخابی را نشان دهید.

د) نشان دهید که یونهای هیدروکسید، تجزیهٔ نیترامید را کاتالیز می‌کنند.

ه) واکنش تجزیه در محلول بافر با حجم ثابت V و در دمای ثابت، با اندازه‌گیری فشار جزئی گاز N_2O که در آب حل‌ناپذیر است، در حجم ثابت بالای محلول که برابر همان (V) می‌باشد، مطالعه می‌شود. از این بررسی نتایج زیر به دست آمده است:

t (دقیقه)	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
p (پاسکال)	۰	۶۸۰۰	۱۲۴۰۰	۱۷۲۰۰	۲۰۸۰۰	۲۴۰۰۰

پس از زمان کافی، فشار در $40,000\,Pa$ ثابت می‌ماند. فشار p را به عنوان تابعی از زمان و ثابت k'، به طوری که $k' = \frac{k}{[H_2O^+]}$ باشد، بیان کنید. به کمک نمودار تحقیق کنید که آیا قانون سرعت مورد بحث با این نتایج تجربی تأیید می‌شود؟ k' را محاسبه کنید و واحدهای آن را بنویسید.

۳- ^{131}I یک ایزوتوپ پرتوزای یُد (نشرکنندهٔ β) است که در پزشکی هسته‌ای برای روشهای تجزیه‌ای تعیین اختلالات غدهٔ تیرویید به وسیلهٔ عکسبرداری پرتوزایی استفاده می‌شود. ثابت سرعت واپاشی (K) برای ^{131}I برابر $9,93 \times 10^{-7}\,s^{-1}$ است.

الف) واکنش واپاشی ید ۱۳۱ را بنویسید.

ب) نیم‌عمر ^{131}I را برحسب روز محاسبه کنید.

ج) زمان لازم را (برحسب روز) برای اینکه فعالیت نمونه‌ای از ^{131}I به ۳۰٪ مقدار اولیهٔ آن کاهش یابد محاسبه کنید.

د) با توجه به اینکه شمارشگر گایگر فعالیتهای حدود $10^{-4}\,\mu c$ را آشکار می‌کند، کمترین مقدار ^{131}I را (برحسب گرم) برای آشکارسازی با این شمارشگر محاسبه کنید (۱ کوری (c) مقدار ایزوتوپ پرتوزایی است که در هر ثانیه $3,7 \times 10^{10}$ فروپاشی ایجاد کند).

www.ShimiPedia.ir