



دفترچه سوال رسمی آزمون
واحد سنجش و ارزیابی باشگاه دانش‌پژوهان جوان

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

علم برای یک ملت مهم‌ترین ابزار آبرو، پیشرفت و اقتدار است. «امام خمینی (ره)»

دفترچه سؤالات مرحله دوم سال تحصیلی ۱۴۰۴-۱۴۰۵

سی و ششمین دوره المپیاد شیمی

نوع آزمون: تشریحی	مدت پاسخگویی: ۱۲۰ دقیقه
تعداد سؤالات: ۵	

استفاده از هر نوع ماشین حساب مجاز است.

توضیحات مهم

- 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.
- پاسخ هر سوال را در کادرهای تعیین شده بنویسید. چنانچه همه یا قسمتی از جواب سوال را در محل پاسخ سوال دیگری بنویسید به شما نمره‌ای تعلق نمی‌گیرد.
- با توجه به آنکه برگه‌های 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 سپس در پاسخ‌برگ پاک‌نویس نمایید.
- عملیات تصحیح توسط مصححین پس از برش سربرگ 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 مرحله‌ای که باشید از ادامه حضور در المپیاد محروم خواهید شد.
- از مخدوش کردن بارکدها و مربع‌ها در چهارگوشه صفحه در دفترچه پاسخ‌برگ جداً خودداری کنید. در غیر این صورت برگه شما تصحیح نخواهد شد.
- 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.
- این دفترچه شامل ۵ سوال و با احتساب جلد شامل ۵ برگ است.

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

این صفحه جهت استفاده به عنوان چرک نویسی در نظر گرفته شده است.

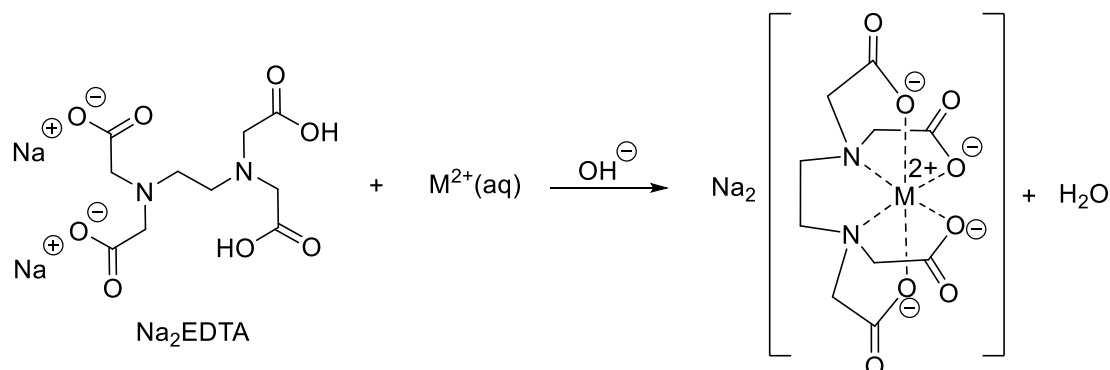


سوال ۱- تشریحی (۱۸ نمره): بلورهای معدنی

از واکنش محلول ترکیب A با محلول ترکیب رنگی B، محصول C و رسوب سفید نامحلول D حاصل می‌شوند (واکنش I). سپس رسوب D صاف شده و از تبلور محلول زیرصافی، ترکیب C بدست می‌آید. اگر به رسوب D محلول آمونیاک اضافه شود، این رسوب حل می‌شود. اگر pH محلول حاصل با نیتریک اسید، اسیدی شود ترکیب D مجدداً رسوب می‌کند. ترکیب C در سیستم بلوری اورتورومبیک با ابعاد سلول واحد ۱۳/۹۸، ۵/۵۴ و ۱۳/۳۹ آنگستروم و چگالی ۲/۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب متبلور می‌شود. اگر ۱/۷۵ گرم از ترکیب C در آب حل شود، با افزودن ۲۵ میلی‌لیتر از محلول اگزالیک اسید یک مولار در حضور اسید کافی، محلول حاوی ترکیب C بی‌رنگ می‌شود (واکنش II). برای تعیین میزان یون‌های فلزی موجود در ترکیب C از تیتراسیون کمپلکسومتری استفاده می‌شود (واکنش III). محلول حاصل از واکنش II با افزودن باز و Na₂EDTA وارد واکنش III می‌شود. این محلول با ۱۵ میلی‌لیتر محلول Na₂EDTA یک مولار تیترو می‌شود.

(راهنمایی : بخشی از ترکیب C به فرم یون فلزی آب پوشیده $[X(H_2O)_n]^{2+}$ است.)

واکنش III :



(EDTA با همه یون‌های فلزی با بار +۲ در سوال واکنش می‌دهد)

اگر ترکیب C را حرارت دهیم، در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس ۲۰/۵۸ درصد وزن آن کاهش می‌یابد و به ترکیب E تبدیل می‌شود با ادمه حرارت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس ۱۸/۲۹ درصد دیگر از وزن ترکیب C کاسته شده و ترکیب F تشکیل می‌شود (واکنش IV). ترکیب F نیز دارای ساختار اورتورومبیک با ابعاد سلول واحد ۳/۲۰۵، ۸/۸۰۹ و ۱۰/۱۹۶ آنگستروم و چگالی ۴/۹۳ گرم بر سانتیمتر مکعب است.

۱-۱) (۹ نمره) ترکیبات A تا F را مشخص کنید.

۲-۱) (۲ نمره) تعداد واحد فرمولی موجود در سلول واحد ترکیب C را مشخص کنید.

۳-۱) (۴ نمره) واکنش‌های I، II و IV را بنویسید و موازنه کنید.

۴-۱) (۴ نمره) تعداد کل الکترون‌های جفت‌نشده در سلول واحد ترکیب C و F را مشخص کنید.

سوال ۲-تشریحی (۱۶ نمره): حلالیت و آب‌تبلور

سدیم سولفات نمکی است که در تهیه‌ی مواد شوینده کاربردهای فراوانی دارد. این نمک عمدتاً به فرم خشک یا به فرم سدیم هیدراته‌ی ۱۰ آبه وجود دارد. اگر مقدار اضافی از سدیم سولفات را در یک ظرف آب مقطر بریزیم، جدول زیر غلظت تعادلی $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ (برحسب گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب) را در محلول اشباع مربوطه در دماهای مختلف (برحسب سلسیوس) نشان می‌دهد:

غلظت	۴/۹	۷/۶	۱۱/۶	?	۳۷/۲	۴۷/۸	۴۹/۰	۴۸/۰	۴۷/۵	۴۵/۵	۴۳/۴
دما	صفر	۵	۱۰	۲۰	۲۵	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۸۰	۱۰۰

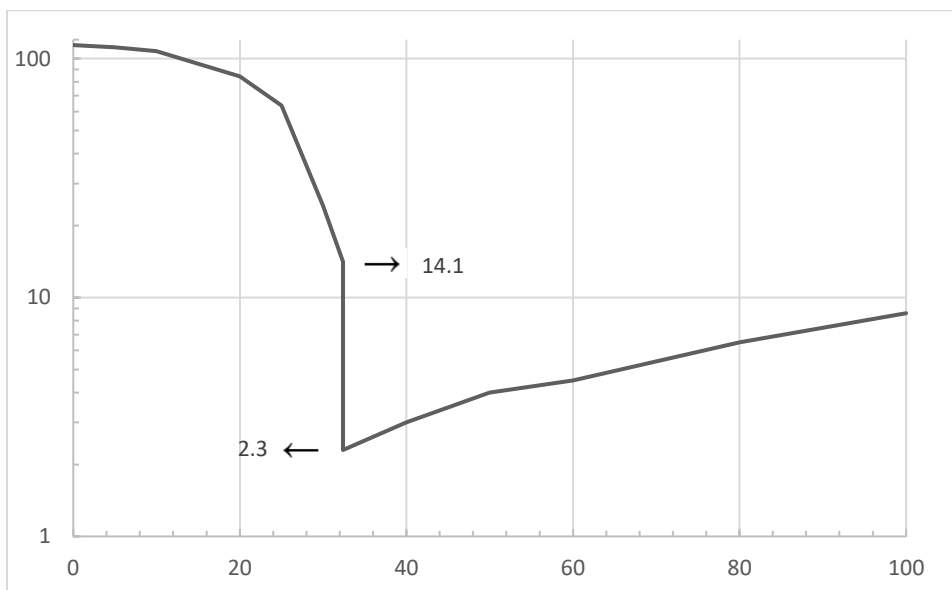
چگالی آب را یک گرم بر سانتی‌متر مکعب فرض کنید.

۲-۱) (۳ نمره) دانش‌پژوهی قصد داشت انحلال‌پذیری سدیم سولفات ده آبه را در دمای ثابت ۲۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری کند. برای این منظور، او ۵/۰ گرم از این نمک را در یک بشر همراه با یک همزن آهن‌ربایی قرار داد و سپس با استفاده از یک بورت، آرام آرام آن‌قدر به آن آب افزود تا کل نمک حل شود. حجم آب مورد نیاز ۵/۰۵ میلی‌لیتر بود. خانه‌ی خالی جدول را پر کنید.

۲-۲) (۳ نمره) چند گرم $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ در ۵۰/۰۰ میلی‌لیتر آب ۲۵ درجه حل می‌شود؟

این دانش‌پژوه در آزمایشی دیگر، ۵۲/۰ گرم سدیم سولفات خشک را وزن کرده و به ۱۰۰/۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرد. او در دماهای مختلف اجازه داد تا سیستم به حالت تعادل برسد. سپس، جرم رسوب تشکیل‌شده در هر دما را اندازه‌گیری کرد. نمودار زیر نتایج به‌دست‌آمده را [در مقیاس لگاریتمی] نشان می‌دهد:

جرم رسوب (گرم) بر حسب دما (درجه سلسیوس)



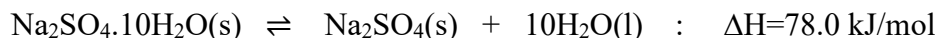
سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و ششمین دوره المپیاد شیمی

در این نمودار، در دمای ۳۲/۴ درجه سلسیوس جهشی ناگهانی از عدد ۱۴/۱ گرم به ۲/۳ گرم مشاهده می‌شود.

۳-۲) (۳ نمره) غلظت تعادلی $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ در دمای ۳۲/۴ درجه سلسیوس چند گرم بر ۱۰۰ میلی‌لیتر آب خواهد بود؟

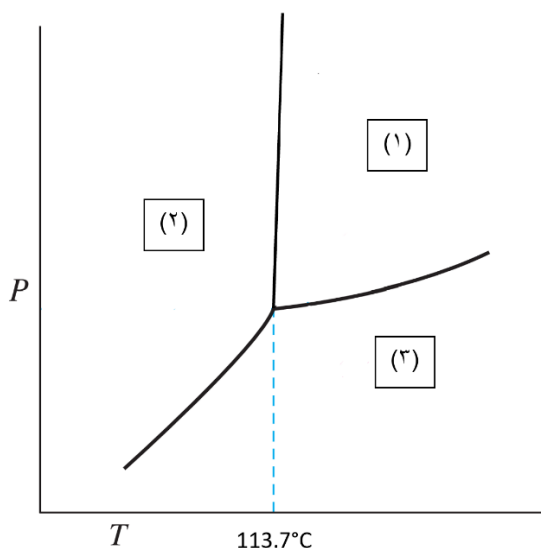
۴-۲) (۳ نمره) اگر مقدار ۱۴۹ گرم از محلول اشیباعی از سدیم سولفات در دمای ۴۰ درجه را تا دمای ۲۵ درجه سلسیوس خنک کنیم، جرم جامد رسوب کرده را محاسبه نمایید.

۵-۲) (۴ نمره) فرض کنید رطوبت نسبی هوای جو ساری (نسبت فشار $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ موجود در جو به فشاربخار آب) در همه‌ی فصول سال ۷۵ درصد باشد. مقداری از نمک $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ در تعادل با هوای جو این شهر در اختیار داریم. دمای جو ساری حداکثر چقدر باشد تا این نمک در آن پایدار بماند و آب تبلور از دست ندهد؟ (در دمای به قدر کافی بالا، نمک‌های هیدراته آب تبلور خود را به صورت بخار آب از دست می‌دهند و به نمک خشک تبدیل می‌شوند. فعالیت مایعات و جامدات را ۱ در نظر بگیرید. آنتالپی واکنش‌ها را مستقل از دما فرض کنید.)



سوال ۳-تشریحی (۱۶ نمره): تعادلات فاز و واکنش‌های شیمیایی

شکل زیر دیاگرام فاز شماتیک برای ید را نشان می‌دهد. منحنی‌های موجود در این دیاگرام، شرایط دما و فشاری را نشان می‌دهند که دو فاز مختلف از ماده با یکدیگر در حالت تعادل هستند. فرض کنید که آنتالپی و آنتروپی همه‌ی فرآیندها تقریباً مستقل از دما باشند. اطلاعات مورد نیاز در جدول داده‌ها در انتهای سوال داده شده‌است.



۱-۳ (۲ نمره) مشخص کنید که هر یک از نواحی ۱، ۲ و ۳ مربوط به کدام فاز (جامد، مایع و گاز) می‌باشد؟

۲-۳ (۲ نمره) با توجه به اطلاعات موجود در سوال، فشار نقطه سه‌گانه را برای ید بر حسب میلی‌متر جیوه محاسبه کنید.

۳-۳ (۲ نمره) مقدار $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (آنتالپی استاندارد تبخیر) برای ید را بر حسب کیلوژول بر مول بدست آورید.

اگر نتوانستید به یکی از دو بخش ۲-۳ و ۳-۳ پاسخ دهید، برای ادامه حل سوال آنتالپی استاندارد تبخیر ید را برابر $+40$ کیلوژول بر مول در نظر بگیرید.

یک سیلندر را در دمای اتاق با هوای جو تا حجم ۵ لیتر پر می‌کنیم. این سیلندر به گونه‌ای طراحی شده‌است که با هوای جو همواره در تعادل مکانیکی باشد، به این معنی که فشار کل گازهای درون آن همواره برابر با یک اتمسفر شود. در این سیلندر 5.0 گرم I_2 می‌ریزیم.

۴-۳ (۳ نمره) اگر این سیلندر را تا دمای 130 درجه‌ی سلسیوس حرارت دهیم، حجم آن در حالت تعادل چند لیتر خواهد بود؟

به محتویات سیلندر 0.1 مول گاز کربن اضافه کرده و از این به بعد، حجم آن را در 5.0 لیتر ثابت نگه می‌داریم.

۵-۳ (۳ نمره) محاسبه کنید که در حالت تعادل، جرم کل مواد غیرگازی موجود در این ظرف در دمای اتاق چند گرم خواهد بود؟ در این ظرف ICl، که مایعی قرمزرنج با نقطه جوش نرمال 97.1 درجه‌ی سلسیوس است، تشکیل می‌شود.

۶-۳ (۳ نمره) ظرف بخش ۵-۳ سوال را تا چه دمای حرارت دهیم تا دیگر مایع قرمزرنج در ظرف دیده نشود؟

ICl(l)	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 41.7 \text{ KJ/mol}$	$\Delta_f G_{298}^\circ = -13.6 \text{ KJ/mol}$	$\Delta_f H^\circ = -23.9 \text{ KJ/mol}$
I_2	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 62.4 \text{ KJ/mol}$	$T_b^\circ = 458.1 \text{ K}$	$P^* = 0.315 \text{ mmHg}$
تبخیر = vap، تصعید = sub، تشکیل = f، فشار بخار در دمای اتاق = P^* ، نقطه جوش استاندارد = T_b°			

جدول داده‌ها

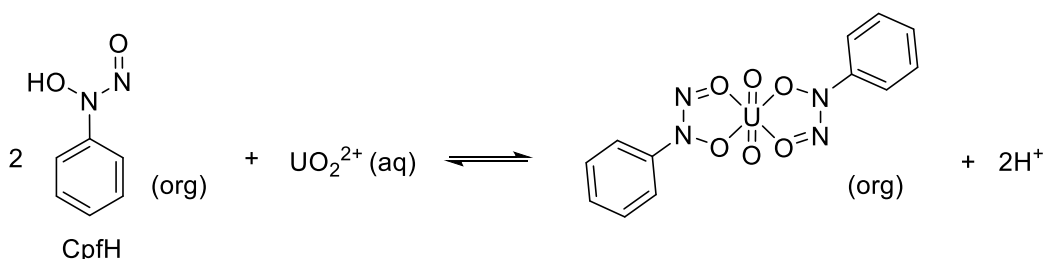
سوال ۴-تشریحی (۱۰ نمره): تعیین غلظت اورانیوم

یک روش جالب برای تعیین غلظت کاتیون اورانیل (UO_2^{2+}) در محلول آبی در سال ۱۹۳۰ ابداع و تا سال ۱۹۵۰ تکمیل شد. این روش در دهه ۱۹۴۰ در رادیوشیمی بسیار مورد استفاده قرار گرفت. مراحل این روش به صورت زیر است:

نمونه‌ای از سنگ اورانیوم را در شرایط مناسب حل کرده و تمام اورانیوم آن را به UO_2^{2+} اکسید می‌کنیم. ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول به یک کیف جداسازی منتقل می‌شود. برای جلوگیری از دخالت یون‌های فلزی دیگر موجود در نمونه (Th^{4+} , Fe^{3+}) در فرآیند جداسازی، ۷۵ میلی‌لیتر از محلول **A** به آن اضافه می‌شود. محلول حاصل را **B** می‌نامیم. محلول **A** به صورت زیر تهیه می‌شود:

۳ میلی‌لیتر محلول پتاسیم فلورید ۱۰ درصد با چگالی ۱/۰۷ گرم بر سانتی‌مترمکعب به ۳۵ میلی‌لیتر محلول آمونیم کلرید ۱۰ درصد با چگالی ۱/۰۳ گرم بر سانتی‌مترمکعب اضافه شده و سپس حجم محلول حاصل به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود.

سپس pH محلول **B** با افزودن محلول ۰/۴ مولار HCl تا 4 پایین آورده می‌شود. در ادامه این فرآیند از عامل کیلیت‌کننده‌ی کاپفرون (Cupferron) استفاده می‌شود. ۷/۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ درصد کاپفرون ($CpfH$) در کربن تتراکلرید با چگالی ۱/۵۹۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب به محلول بالا اضافه می‌شود. کاپفرون یک لیگاند دو دندانه است که با اورانیل تشکیل کمپلکس می‌دهد. این کمپلکس به خوبی در حلال آلی کربن تتراکلرید حل شده، محلول به خوبی هم زده شده و زمان کافی برای جداسازی داده می‌شود. زیروند org به معنای گونه حل شده در کربن تتراکلرید است.



$$K = \frac{[UO_2(Cpf)_2]_{(org)}[H^+]^2}{[UO_2^{2+}][CpfH]_{(org)}^2} = 5.6 \times 10^{-3}$$

۴-۱) (۳ نمره) چند میلی‌لیتر محلول HCl با غلظت ۰/۴ مولار باید به محلول ۸۵ میلی‌لیتری **B** اضافه شود تا pH در ۴/۰۰ تنظیم شود؟ از تاثیر گونه‌های دیگر موجود در محلول مانند یون اورانیل و گونه‌های آهن و توریم بر pH چشم پوشی کنید.

$$pK_a(NH_4^+) = 9/25, \quad pK_a(HF) = 3/17$$

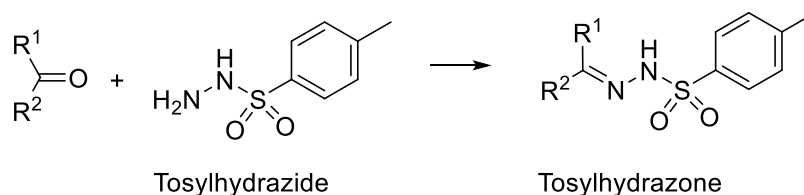
اگر بخش قبل را حل نکردید، برای ادامه حل سوال حجم HCl اضافه شده را ۱ میلی‌لیتر فرض کنید.

۴-۲) (۴ نمره) بعد از برقراری تعادل و جداسازی فاز آبی و آلی، میزان فعالیت رادیواکتیو فاز آلی، برابر ۷/۲۶ بکرل (Bq) اندازه‌گیری شده است. غلظت اولیه‌ی اورانیل در محلول مجهول اولیه بر حسب میکرومولار و بازده‌ی جداسازی را محاسبه کنید. نیمه عمر اورانیوم برابر ۴/۵ میلیارد سال است. (به علت وجود بافر، از تغییرات pH در اثر افزودن محلول آلی کاپفرون صرف نظر کنید. یک بکرل معادل یک فروپاشی بر ثانیه است.)

۴-۳) (۳ نمره) اگر اورانیل باقی‌مانده در محلول آبی را یک بار دیگر با ۲۰ میلی‌لیتر از محلول آلی کاپفرون ۰/۰۵ درصد استخراج کنیم، بازده جداسازی در این مرحله و بازده کلی در طی دو مرحله را حساب کنید.

سوال ۵-تشریحی (۱۵ نمره): کاربرد توسیل‌هیدرازون‌ها در سنتز

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

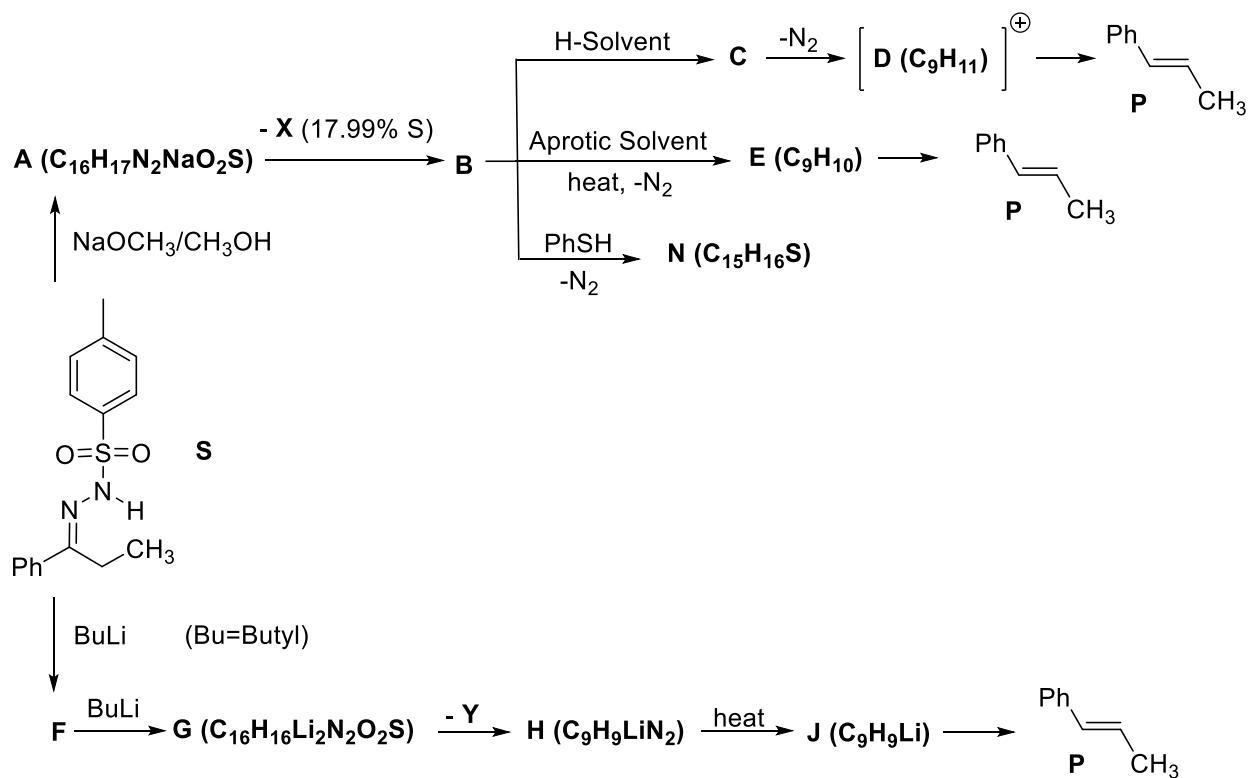


توسیل‌هیدرازون‌ها کاربرد زیادی در سنتز آلی دارند. به عنوان مثال، از واکنش توسیل‌هیدرازون S (شکل ۱) با باز در شرایط مناسب نمک A تشکیل می‌شود. نمک A با از دست دادن X که درصد جرمی گوگرد در آن ۱۷/۹۹ است، به حدواسط B تبدیل می‌شود. حدواسط B در حلال‌های پروتونی (H-Solvent) پروتون می‌گیرد و به حدواسط C تبدیل می‌شود. حدواسط C با از دست دادن گاز نیتروژن به گونه کاتیونی D تبدیل می‌شود. D در شرایط واکنش محصول P را بدست می‌دهد. از طرف دیگر اگر حدواسط B در حلالی که پروتون نمی‌دهد (Aprotic Solvent) حرارت داده شود، با از دست دادن گاز نیتروژن حدواسط E را می‌دهد که مجدداً در شرایط واکنش به محصول P تبدیل می‌شود. E حدواسطی است که اکتت نیست. در واکنشی دیگر وقتی توسیل‌هیدرازون S در مجاورت یک اکی‌والان از باز بوتیل‌لیتیم قرار می‌گیرد حدواسط F بدست می‌آید که ساختاری شبیه A دارد. از واکنش F با اکی‌والان دوم از باز بوتیل‌لیتیم حدواسط G تشکیل می‌شود که با از دست دادن Y که ساختاری شبیه X دارد به حدواسط H تبدیل می‌شود. حدواسط H در اثر حرارت، گاز نیتروژن از دست می‌دهد و به نمک J تبدیل می‌شود. J با گرفتن پروتون به محصول P تبدیل می‌شود.

حدواسط‌هایی با ویژگی ساختاری B کاربردهای سنتزی زیادی دارند. به عنوان مثال از واکنش B با تیوفنول، محصول N بدست می‌آید.

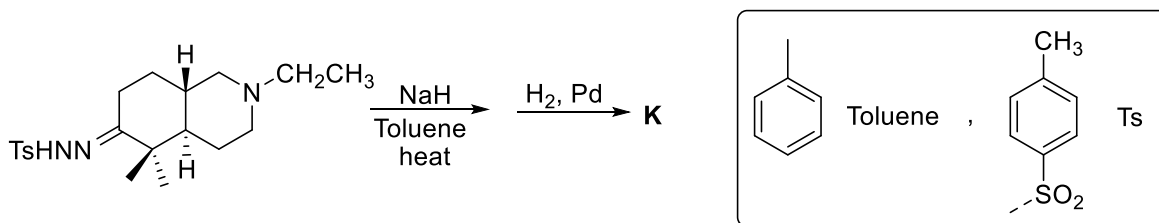
۵-۱) (۱۳ نمره) ساختار کلیه ترکیبات مجهول در شکل ۱ را رسم کنید. برای رسم ساختارها کلیه اتم‌های هیدروژن و بیوندها را نمایش دهید. در غیر اینصورت نمره‌ای تعلق نمی‌گیرد. برای نمایش گروه فنیل (Ph) از همین علامت اختصاری استفاده کنید. از کلیه واکنش‌های جانبی و نوآرایی در کلیه مراحل صرف نظر کنید.

سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و ششمین دوره المپیاد شیمی

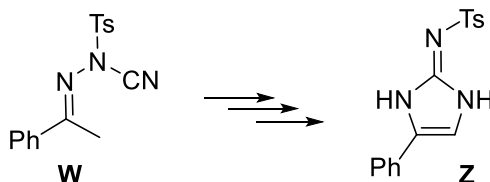


شکل ۱

با توجه به اطلاعات فوق ساختار محصول واکنش زیر (**K**) را رسم کنید. ساختار گروه توسیل (Ts) در کادر نمایش داده شده است.



ترکیب N-سیانو توسیل هیدرازون (**W**) را می‌توان از توسیل‌هیدرازون معادل آن تهیه کرد. از N-سیانو توسیل هیدرازون‌ها می‌توان ترکیبات ارزشمند هتروسیکل، نظیر ترکیب (**Z**)، را تهیه کرد.

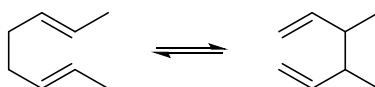


سوال‌های تشریحی مرحله دوم سی و ششمین دوره المپیاد شیمی

در این واکنش N-سیانو توسیل هیدرازون ابتدا دچار یک واکنش نوآرایی از نوع توتومری شده و حدواسط L را بدست می‌دهد. سپس L از طریق یک واکنش [۳،۳]-سیگماتروپی حدواسط M را می‌دهد. در ادامه، حدواسط M طی چند مرحله به محصول هتروسیکل (Z) مورد نظر تبدیل می‌شود.



توجه: در واکنش‌هایی به نام واکنش‌های سیگماتروپی، کلیه تغییرات پیوندی، شامل تبدیل پیوندهای سیگما و پای (دوگانه یا سه‌گانه)، در یک مرحله انجام می‌شوند و یک نوآرایی صورت می‌گیرد. یک مثال از واکنش [۳،۳]-سیگماتروپی در زیر نمایش داده شده است:



۲-۵) (۲ نمره) ساختارهای L و M را رسم کنید. برای رسم ساختارها کلیه اتم‌های هیدروژن و پیوندها را نمایش دهید. در غیر اینصورت نمره‌ای تعلق نمی‌گیرد. برای نمایش گروه‌های فنیل (Ph) و توسیل (Ts) از همین علامت‌های اختصاری استفاده کنید.