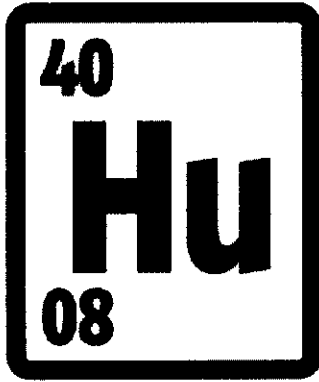


Name:

Code: IRI_



چهلمین المپیاد بین‌المللی شیمی

امتحان تئوری

17 July 2008

تیر ماه 1387 هجری شمسی

بوداپست، مجارستان

دستورالعمل

- نام و کد خود را بر روی هر برگه بنویسید.
- برای پاسخ دادن به پرسش‌ها 5 ساعت وقت دارید. فقط زمانی شروع نمائید که به شما دستور شروع (START) داده شود.
- فقط از قلم و ماشین حساب داده شده استفاده کنید.
- کلیه‌ی نتایج باید در جاهای مناسب تعیین‌شده نوشته شود. به هر چیزی که در جای دیگری نوشته شود نمره تعلق نخواهد گرفت. در صورت نیاز به چرک‌نویس از پشت صفحه‌ها استفاده کنید.
- محاسبات مربوطه را در جاهای مناسب تعیین‌شده بنویسید. اگر فقط نتایج صحیح پایانی را برای مسائل بنویسید امتیازی به آن تعلق نخواهد گرفت.
- در پایان امتحان صفحات را باید در پاکت مربوطه قرار دهید. درب پاکت را نبندید.
- بلافاصله پس از اینکه دستور توقف (STOP) داده شد، باید کار را متوقف نمائید. چنانچه در انجام این مورد سه دقیقه تأخیر نمائید امتحان شما در نظر گرفته نخواهد شد.
- بدون اجازه از مسئولین مربوطه صندلی خود را ترک نکنید.
- این امتحان شامل 30 صفحه است.
- نسخه‌ی انگلیسی این امتحان نیز تنها برای شفاف‌سازی در اختیار شما قرار خواهد گرفت.

Name: _____

Code: IRI_ _____

Constants (ثابت‌ها) and Formulae (فرمول‌ها)

Avogadro constant: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Ideal gas equation: $pV = nRT$

Gas constant: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibbs energy: $G = H - TS$

Faraday constant: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$

Planck constant: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernst equation: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$

Speed of light: $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Energy of a photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Zero of the Celsius scale: 273.15 K Lambert-Beer law: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

در محاسبات مربوط به ثابت تعادل، تمامی غلظت‌ها نسبت به غلظت استاندارد 1 mol/dm^3 در نظر گرفته می‌شوند. همهی گازها را گاز ایده‌آل در نظر بگیرید.

Periodic table with relative atomic masses

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95										
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	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
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La-Lu	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 -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac-Lr	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	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	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

6% نمره‌ی کل امتحان

سؤال 1

1a	1b	1c	1d	سؤال 1
4	2	8	8	22

برچسب روی یک بطری حاوی محلول آبی رقیق یک اسید، از بین رفته است و فقط غلظت آن قابل خواندن است. یک اندازه‌گیری سریع با pH متر نشان داد که غلظت یون هیدروژن در این محلول با مقدار روی برچسب برابر است. (a) چنانچه پس از ده مرتبه رقیق‌سازی، pH به اندازه‌ی یک واحد تغییر کند، فرمول چهار اسید را بنویسید که هر یک ممکن بود در محلول وجود داشته باشند.

--	--	--	--

(b) آیا ممکن است که این محلول رقیق، سولفوریک اسید باشد؟ $pK_{a2} = 1.99$

Yes No

اگر پاسخ بله است، pH را محاسبه کرده (یا حداقل سعی کنید آنرا تخمین بزنید) و عملیات خود را بنویسید.

pH:

Name: _____

Code: IRI_ _____

© آیا ممکن است که این محلول، استیک اسید باشد؟

استیک اسید: $pK_a = 4.76$

Yes No

اگر پاسخ بله است، pH را محاسبه کرده (یا حداقل سعی کنید آنرا تخمین بزنید) و عملیات خود را بنویسید.

pH:

Name:

Code: IRI_

d) آیا ممکن است که محلول EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid) باشد؟ می‌توانید از تقریب‌های منطقی استفاده کنید.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

Yes No

اگر پاسخ بله است، غلظت را محاسبه کنید

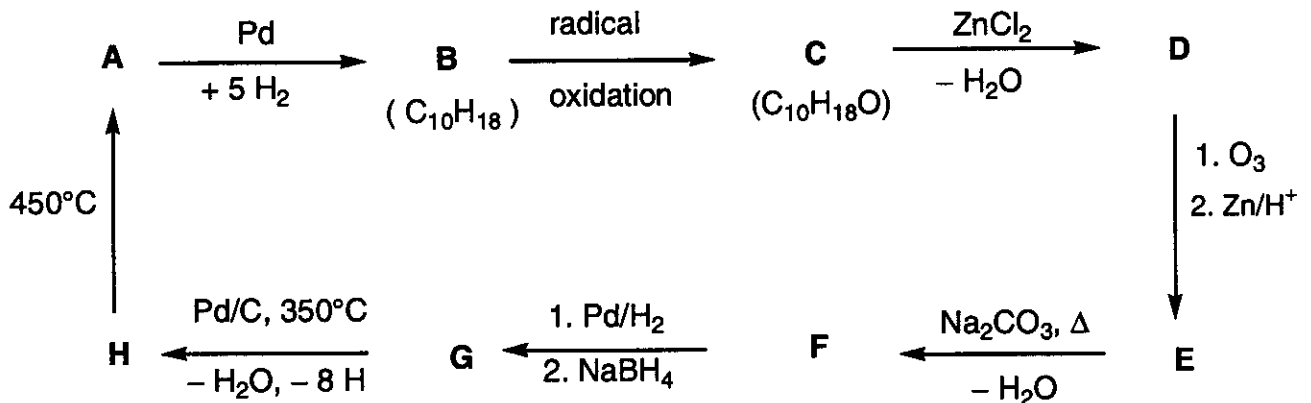
EDTA:

7٪ نمره‌ی کل امتحان

سؤال 2

سؤال 2
18

بر اساس اطلاعات داده شده در شیمی واکنش زیر، ساختار ترکیبات **A** تا **H** را تعیین کنید (شیمی فضایی مورد نظر نیست):



نکات:

- **A** یک هیدروکربن آروماتیک کاملاً شناخته شده است.
- محلول **C** در هگزان با سدیم واکنش می‌دهد (متصاعد شدن گاز قابل مشاهده می‌باشد)، اما **C** با کرومیک اسید (chromic acid) واکنش نمی‌دهد.
- طیف‌بینی ^{13}C NMR نشان می‌دهد که **D** و **E** فقط شامل دو نوع گروه‌های CH_2 می‌باشند.
- وقتی محلولی از **E** با سدیم کربنات حرارت داده می‌شود ابتدا یک حد واسط ناپایدار تشکیل می‌شود که در نتیجه‌ی آزدایی به ترکیب **F** تبدیل می‌شود.

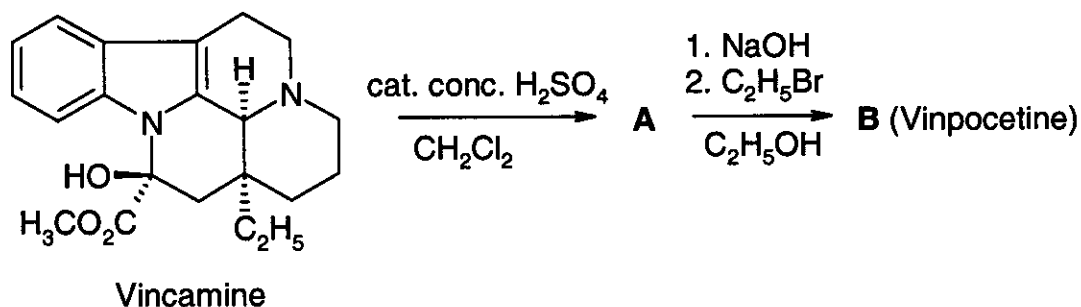
A	B	C	D
H	G	F	E

6% نمره‌ی کل امتحان

سؤال 3

3a	3b	3c	سؤال 3
4	8	2	14

واینپوستین (Cavinton®, Calan®) Vinpocetine یکی از اولین داروهای پرفروش تولید شده در مجارستان است. این دارو از یک ماده‌ی طبیعی ، (+)-واینیس‌آمین (+)-vincamine (C₂₁H₂₆ N₂O₃)، تهیه می‌شود که از درخت انگور، *vinca minor* ، بدست می‌آید. فرآیند تبدیل (+)-vincamine به vinpocetine در دو مرحله انجام می‌شود که در پایین نشان داده شده است.



تمامی ترکیبات شیمیایی (A تا F) ترکیبات خالص انانتیومری می‌باشند.

- ترکیب عنصری A عبارت است از: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%
- B سه ایزومر فضائی دیگر دارد.

(a) ساختارهایی برای حد واسط A و ترکیب B (vinpocetine) پیشنهاد کنید.

A	B
---	---

Name:

Code: IRI_

مطالعه‌ی سوخت و ساز (metabolism) هر دارو بخش مهمی از اطلاعات مربوط به ویژگی‌های آنرا تشکیل می‌دهد. از سوخت و ساز (B) vinpocetine چهار ترکیب اصلی metabolite حاصل می‌شوند:

C و D در نتیجه‌ی واکنشهای آبکافت (hydrolysis) یا آبدار شدن (hydration) تشکیل می‌شوند، در حالی که E و F محصولات واکنش اکسایش هستند.

نکات:

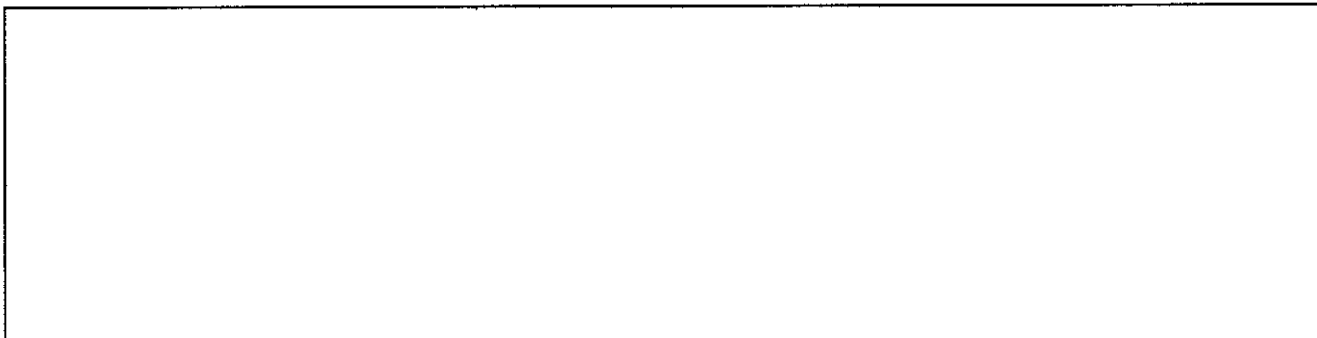
- خصلت اسیدی ترکیب‌های فوق (metabolite) با ترتیب D >> E >> C کاهش می‌یابند. F فاقد هیدروژن اسیدی است.
 - C و E هر یک سه (3) ایزومر فضایی دیگر دارند، در حالی که D و F هر یک هفت (7) ایزومر فضایی دیگر دارند.
 - F یک جفت‌یون (zwitterion) با ساختار پنج حلقه‌ای (pentacyclic) است، و آنالیز عنصری آن مانند ترکیب E است: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%
 - تشکیل E از B با یک الگوی الکتروفیلی پیش می‌رود.
 - تشکیل D از B هم موقعیت‌گزین (regioselective) و هم فضاگزین (stereoselective) است.
- (b) برای هر یک از ترکیب‌های حاصل از سوخت و ساز (C, D, E, F) یک ساختار پیشنهاد کنید.

C	D
E	F

Name:

Code: IRI_

© یک ساختار رزونانسی برای **B** رسم کنید که تشکیل موقعیت‌گزین (regioselective) ترکیب **D** و عدم تشکیل ایزومر (regioisomer) دیگری را بطور خاص نشان دهد.



6% نمره‌ی کل امتحان

سؤال 4

4a	4b	4c	4d	4e	سؤال 4
6	2	6	8	6	28

یک واکنش مهم مربوط به اکسیران‌ها oxiranes (اپوکسیدها epoxides) واکنش باز شدن حلقه است. این واکنش بصورت‌های مختلفی انجام می‌شود.

تحت شرایط کاتالیز اسیدی، واکنشها از طریق گونه‌های شبه‌کاتیونی (شبه کربوکاتیونی) انجام می‌شوند. در اکسیران‌های استخلاف شده، سمت باز شدن حلقه (این که کدام پیوند C-O شکسته می‌شود) به پایداری یون کربوکاتیون حد واسط بستگی دارد. هر چه کربوکاتیون حد واسط پایدارتر باشد، احتمال تشکیل آن بیشتر است. با این وجود، یک کربوکاتیون باز (غیرحلقوی) با یک ساختار مسطح فقط در صورتی تشکیل می‌شود که از نوع سوم، بنزیلی (benzylic) یا آلیلی (allylic) باشد.

در شرایط کاتالیز بازی، آن پیوند C-O بطور غالب شکسته می‌شود که ازدحام فضایی کمتری دارد.

در تمام پاسخ‌های خود شیمی فضایی را در نظر بگیرید. برای نمایش شیمی فضایی فقط از نمادهای پیوندی --- --- استفاده کنید و از هیچ نماد دیگری استفاده نکنید.

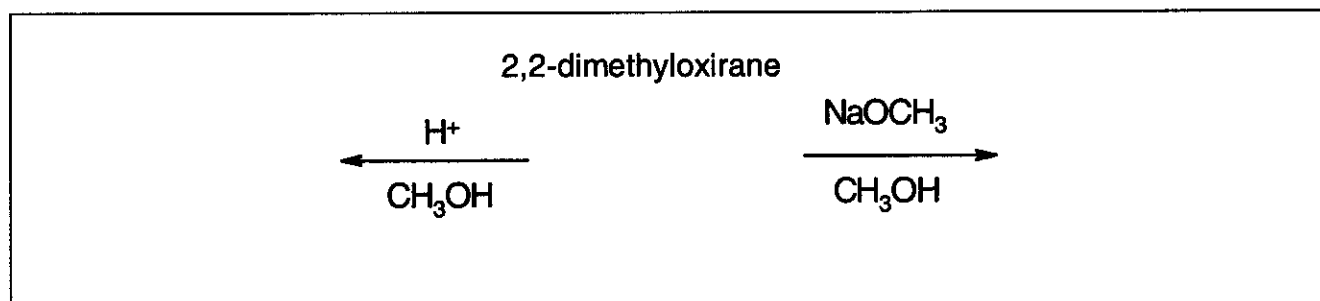
(a) ساختار واکنش‌دهنده (ماده‌ی اولیه) و محصولات غالب واکنش را، وقتی که

2,2-dimethyl-oxirane (1,2-epoxy-2-methylpropane) در دماهای پایین با متانول واکنش

می‌دهد، در حضور کاتالیزگرهای زیر رسم کنید

I. سولفوریک اسید

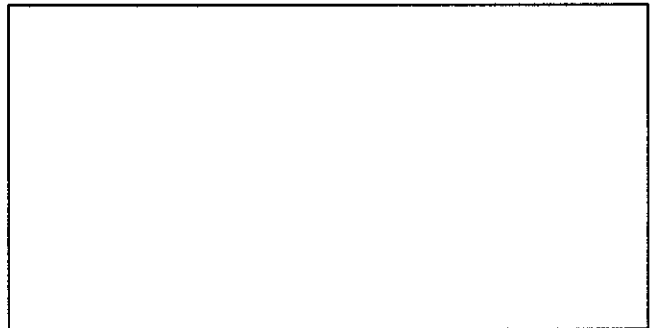
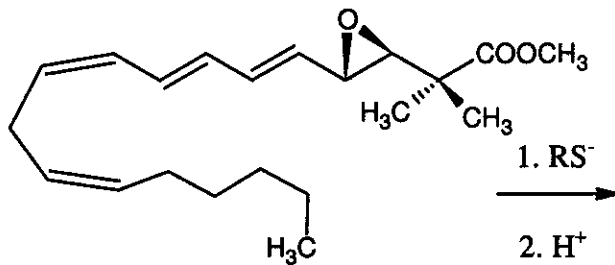
II. NaOCH_3



Name:

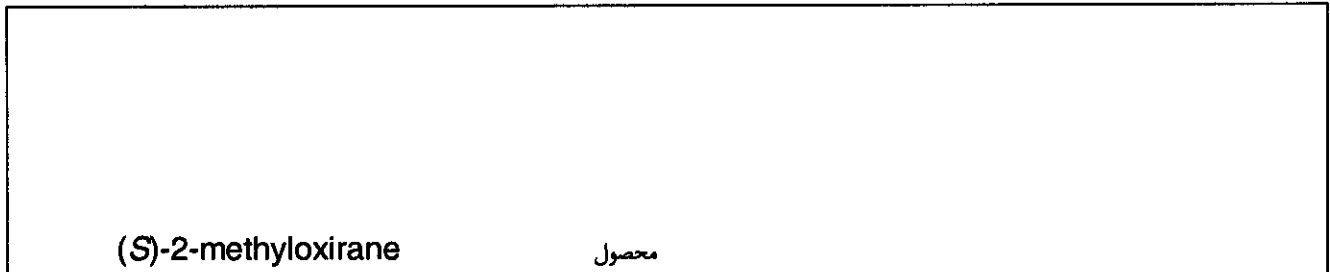
Code: IRI_

(b) ساختار محصول غالب واکنش را وقتی که حلقه‌ی اپوکسید ترکیب زیر با تیولات (RS^-) باز می‌شود نشان دهید.



از آلومینوسیلیکات‌های متخلل اسیدی نیز می‌توان به منظور کاتالیزگر در واکنش آلکیل اکسیران‌ها (alkyl oxiranes) استفاده کرد. علاوه بر واکنش باز شدن حلقه، معلوم شده است که دimer شدن همراه با حلقوی شدن (cyclic dimerisation) این ترکیبات، راه اصلی تولید مشتقات 4,1-دی‌اکسان (حلقه‌های شش عضوی اشباع شده با دو اتم اکسیژن در موقعیت‌های 1 و 4) است.

(c) وقتی که ماده‌ی اولیه ((S)-1,2-epoxypropane) ((S)-2-methyloxirane) است ساختار (یا ساختارهای) محتمل‌ترین مشتق (یا مشتق‌های) 4,1-دی‌اکسان را رسم کنید. ساختار ماده‌ی اولیه را نیز رسم کنید.



Name: _____

Code: IRI_ _____

(d) وقتی که اپوکسید واکنش دهنده

(*R*)-1,2-epoxy-2-methylbutane ((*R*)-2-ethyl-2-methyloxirane) باشد، ساختار (یا ساختارهای) مشتق (یا مشتق‌های) استخلاف شده‌ی 4.1-دی‌اکسان(ها) 1,4-dioxane(s) را رسم کنید. ساختار ماده‌ی اولیه را نیز رسم کنید.

(*R*)-1,2-epoxy-2-methylbutane:

(e) چنانچه این واکنش با مخلوط راسمیک از

1,2-epoxy-2-methylbutane (2-ethyl-2-methyloxirane) انجام شود، ساختار (یا ساختارهای) مشتق (یا مشتق‌های) استخلاف شده‌ی 4.1-دی‌اکسان(ها) 1,4-dioxane(s) را رسم کنید.

7٪ نمره‌ی کل امتحان

سؤال 5

5a	5b	سؤال 5
67	33	100

A و **B** ترکیبات بلوری سفید هستند. هر دو به مقدار زیاد در آب حل می‌شوند و اگر بطور ملایم حرارت داده شوند (تا $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) تغییری نمی‌کنند اما در دماهای بالاتر هر دو تجزیه می‌شوند. چنانچه یک محلول آبی از 20.00 g **A** (که قدری بازی است، $\text{pH} \approx 8.5-9$) به یک محلول آبی از 11.52 g **B** (که قدری اسیدی است، $\text{pH} \approx 4.5-5$) افزوده شود رسوب سفید **C** تشکیل می‌شود که پس از صاف کردن، شستن و خشک کردن، وزن آن 20.35 g است. مایع زیر صافی خنثی بوده و در نتیجه‌ی واکنش با محلول اسیدی KI یک رنگ قهوه‌ای می‌دهد. در اثر جوشاندن، مایع زیر صافی تبخیر شده و چیزی باقی نمی‌ماند.

جامد سفید رنگ **D** در نتیجه‌ی حرارت دادن **A** در غیاب هوا قابل تهیه است. واکنش گرمزای **D** با آب یک محلول بی‌رنگ می‌دهد. چنانچه این محلول در یک ظرف در باز نگهداری شود، به آهستگی جامد سفید **E** رسوب می‌کند، و تنها آب در محلول باقی می‌ماند. در نتیجه‌ی در معرض هوا قرار گرفتن در دمای اتاق و به مدت طولانی جامد **D** نیز به **E** تبدیل می‌شود. با این وجود، حرارت دادن **D** در هوا در $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ماده‌ی سفید متفاوت **F** را تولید می‌کند که به سختی در آب حل می‌شود و جرم آن فقط 85.8% جرم ترکیب **E** تشکیل شده از همان مقدار از ترکیب **D** است. ترکیب **F** در نتیجه‌ی واکنش با محلول اسیدی KI یک رنگ قهوه‌ای می‌دهد.

ترکیب **E** قابل تبدیل مجدد به **D** است اما برای این منظور حرارتی با دمای بالاتر از $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ نیاز است. واکنش **B** و **D** در آب رسوب **C** را تشکیل می‌دهد که این واکنش با بوی خاص و ویژه‌ای همراه است.

(a) فرمول مواد **A** تا **F** را بنویسید.

A	B	C
D	E	F

Name:

Code: IRI_

(b) معادلات موازنه شده ی تمامی واکنشهای ذکر شده را بنویسید (معادله ی واکنش تجزیه ی حرارتی B مورد نیاز نیست)

معادلات واکنش:

7٪ نمره‌ی کل امتحان

سؤال 6

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	سؤال 6
3	5	3	6	6	12	10	45

چنانچه گاز کلر در آب، در نزدیکی نقطه‌ی انجماد آب دمیده شود، یک رسوب جامد سبز رنگ نرم و پرمانند مشاهده می‌شود. رسوب‌های مشابهی با گازهای دیگری نظیر متان و گازهای نجیب نیز تشکیل می‌شوند. این مواد از آن جهت جالب هستند که به نظر می‌رسد مقادیر زیادی از ترکیباتی که به اصطلاح متان هیدرات‌ها (methane-hydrates) نامیده می‌شوند، در طبیعت وجود دارند (که از نظر مقدار، قابل مقایسه با سایر ذخایر گاز طبیعی است).

این رسوب‌ها دارای ساختارهای مشابهی هستند. مولکولهای آب فقط در بالای نقطه‌ی انجماد، تشکیل ساختاری داربستی با پیوند هیدروژنی می‌دهند. مولکولهای گاز از طریق پر کردن حفره‌های بزرگ موجود در این ساختار داربستی و با تشکیل ترکیب‌های قفسی (clathrates) این ساختار را پایدار می‌کنند. بلورهای ترکیب‌های قفسی کلر و متان ساختار مشابهی دارند. مشخصه‌های اصلی آنها دوازده-وجهی‌هائی هستند که از 20 مولکول آب تشکیل شده‌اند. سلول واحد بلور آنها را می‌توان بصورت آرایش مکعبی مرکز-پر (body-centered cubic) در نظر گرفت که از این دوازده-وجهی‌ها که تقریباً کروی-شکل هستند تشکیل شده است. دوازده-وجهی‌ها از طریق مولکولهای آب اضافی دیگری که بر روی وجوه سلول واحد قرار دارند به هم متصل شده‌اند. در هر وجه سلول واحد دو مولکول آب وجود دارد. ابعاد لبه‌ی هر سلول واحد 1.182 nm است.

در این ساختار داربستی دو نوع حفره وجود دارد. یکی از آنها فضای داخلی دوازده-وجهی‌ها است (A). این حفره‌ها قدری کوچک‌تر از حفره‌های نوع دیگر (B) هستند، که در هر سلول واحد شش حفره نوع B وجود دارد.

(a) چه تعداد حفره‌ی نوع A در هر سلول واحد یافت می‌شود؟

(b) چه تعداد مولکول آب در هر سلول واحد یافت می‌شود؟

(c) اگر تمامی حفره‌ها شامل یک مولکول مهمان باشند، نسبت تعداد مولکولهای آب به تعداد مولکولهای مهمان چند است؟

Name:

Code: IRI_

(d) متان-هیدرات (Methane hydrate) با ساختار قسمت c در دمای °C 0-10 تشکیل می‌شود. چگالی این ترکیب قفسی (clathrate) چقدر است؟

چگالی:

(e) چگالی کلر-هیدرات (chlorine hydrate) 1.26 g/cm^3 است. نسبت تعداد مولکولهای آب به تعداد مولکولهای مهمان در این بلور چقدر است؟

نسبت:

Name: _____

Code: IRI_ _____

در بلور بدون نقص کلر هیدرات (chlorine hydrate) پر شدن کدام حفره‌ها محتمل‌تر است؟ یکی یا چند تا از گزینه‌های زیر را علامت بزنید.

Some A (برخی) Some B (برخی) All A (تمامی) All B (تمامی)

شعاع‌های کوالانسی، فواصل اتمی را وقتی که اتمها با پیوند کوالانسی متصل شده‌اند نشان می‌دهند. شعاع‌های وان‌دروالسی یا شعاع غیرپیوندی معیاری از اندازه‌ی اتمی است هنگامی که اتمها با پیوند کوالانسی متصل نشده‌اند (و در واقع بصورت کره‌های سخت در نظر گرفته می‌شوند)

اتم	شعاع کوالانسی (pm)	شعاع غیرپیوندی (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) بر اساس شعاع‌های کوالانسی و غیرپیوندی این اتمها، حد بالا و حد پایین شعاع میانگین این حفره‌ها را هر جا که ممکن است تخمین بزنید. محاسبات خود را نمایش دهید.

$$\langle r(A) \rangle < \langle r(B) \rangle$$

فرآیندهای زیر را در نظر بگیرید



g) علامت کمیت‌های مولی زیر که مربوط به واکنشهای بالا در جهت‌های داده شده در 4°C هستند چیست؟ آنها را با علامت 0، - یا + مشخص کنید.

	علامت
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

8% نمره‌ی کل امتحان

سؤال 7

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	سؤال 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

یون دی‌تیونات ($S_2O_6^{2-}$) یک یون معدنی بی‌اثر است. این یون را می‌توان با دمیدن مداوم گاز گوگرد دی‌اکسید به تدریج به آب سردی منگنز دی‌اکسید (manganese dioxide) در فواصل زمانی کوتاه به آن اضافه می‌شود تهیه کرد. تحت این شرایط، دو یون دی‌تیونات و سولفات تشکیل می‌شوند.

(a) برای دو واکنش ذکر شده معادلات شیمیایی موازنه شده را بنویسید.

پس از آنکه واکنش کامل شد، $Ba(OH)_2$ به مخلوط اضافه می‌شود تا یونهای سولفات بطور کامل رسوب کند. به دنبال آن Na_2CO_3 نیز اضافه می‌شود.

(b) معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنشی را که با افزایش Na_2CO_3 انجام می‌شود بنویسید.

سدیم دی‌تیونات سپس با تبخیر بخشی از حلال متبلور می‌شود. بلورهای تهیه‌شده به راحتی در آب حل شده و با محلول $BaCl_2$ رسوب نمی‌دهند. هنگامی که ترکیب جامد فوق حرارت داده شود و در دمای $130\text{ }^\circ\text{C}$ باقی بماند، کاهش وزنی به اندازه‌ی 14.88% مشاهده می‌شود. پودر سفید حاصل در آب حل می‌شود و با محلول $BaCl_2$ تشکیل رسوب نمی‌دهد. وقتی نمونه‌ی دیگری از بلورهای اولیه برای چند ساعت در $130\text{ }^\circ\text{C}$ باقی بماند، کاهش وزنی به اندازه‌ی 41.34% رخ پیدا می‌کند. پودر سفید حاصل در آب حل می‌شود و با محلول $BaCl_2$ تشکیل رسوب سفیدی می‌دهد.

Name:

Code: IRI_

(c) ترکیب بلورهای تهیه شده را مشخص نمایید و معادله‌های موازنه شده‌ای برای دو فرآیندی که در طی حرارت دادن اتفاق می‌افتند بنویسید.

فرمول شیمیایی

(130 °C): معادله واکنش

(300 °C): معادله واکنش

اگر چه یون دی‌تیونات از نظر ترمودینامیکی واکنشگر احیاکننده‌ی نسبتاً خوبی می‌باشد، اما با اکسندها در محلول در دمای اتاق واکنش نمی‌دهد. با این وجود، در محلولهای اسید و دمای 75 °C می‌تواند اکسید شود. مجموعه‌ای از آزمایشهای سینتیکی با برم به عنوان اکسنده انجام شده است.

(d) برای واکنش بین برم و یون دی‌تیونات معادله‌ی شیمیایی موازنه شده‌ای بنویسید.

سرعت‌های اولیه (v_0) واکنش در تعدادی از آزمایش در 75 °C تعیین شده‌اند:

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

Name:

Code: IRI_

e) مرتبه‌ی واکنش را نسبت به Br_2 ، H^+ و $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ تعیین کنید. معادله‌ی سرعت تجربی، مقدار ثابت سرعت و واحد آن را تعیین کنید.

Reaction order (مرتبه واکنش) for Br_2 :

for H^+ :

for $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Experimental rate equation (معادله‌ی سرعت تجربی):

k:

در آزمایشهای مشابه، کلر، یون برمات، هیدروژن پراکسید و یون کرومات همگی به عنوان واکنشگرهای اکسنده در 75°C استفاده شده‌اند. معادله‌های سرعت برای این فرآیندها شبیه معادله‌ای است که برای برم مشاهده شده است. واحدهای تمام ثابتهای سرعت یکسان است. مقادیر بصورت زیر است:

2.53×10^{-5} (Cl_2), 2.60×10^{-5} (BrO_3^-), 2.56×10^{-5} (H_2O_2), and 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

آزمایشها همچنین در محلول اسیدی سدیم دی‌تیونات بدون حضور هیچ واکنشگر اکسنده‌ای نیز انجام شده‌اند. وقتی این فرآیند به کمک طیف‌بینی UV دنبال شد، ظهور تدریجی یک باند جذبی جدید در حدود 275 nm مشاهده شد. اگرچه یون هیدروژن سولفات یک محصول قابل شناسایی واکنش است، هیچ نوری را بالای 200 nm جذب نمی‌کند.

f) فرمول شیمیایی گونه‌های اصلی که باند جذبی جدید را ایجاد می‌کنند تعیین نمایید و معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش شیمیایی را که در غیاب اکسندها اتفاق می‌افتد بنویسید.

گونه‌ها:

واکنش:

به منظور دنبال نمودن باند جذبی در 275 nm ، آزمایشی با غلظت‌های اولیه‌ی $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022\text{ mol/dm}^3$ ، $[\text{HClO}_4] = 0.70\text{ mol/dm}^3$ و دمای 75°C انجام شد. یک نمودار سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول با نیمه عمر 10 ساعت و 45 دقیقه بدست آمد.

Name:

Code: IRI_

9 ثابت سرعت واکنش را حساب کنید.

k:

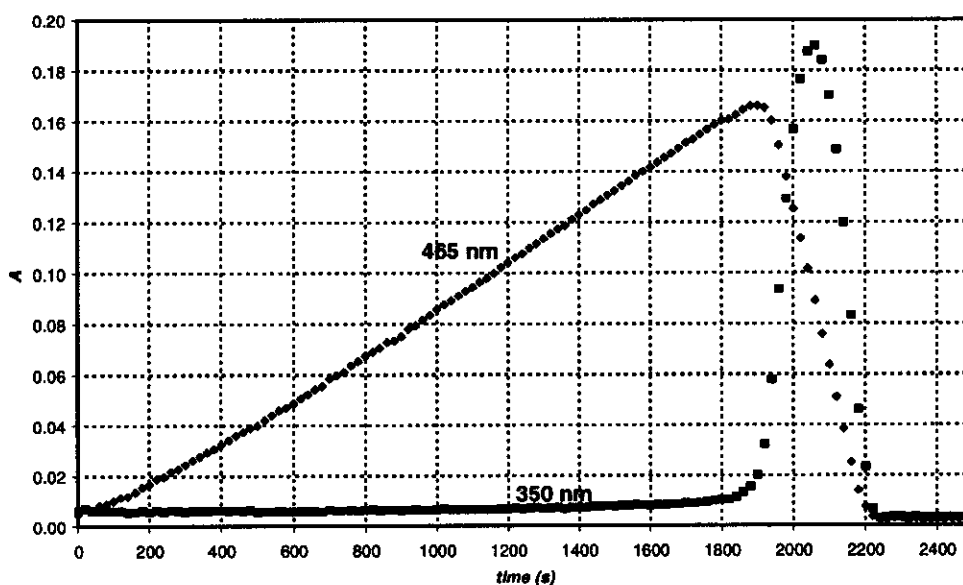
معادله شیمیایی موازنه شده‌ای برای مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت واکنشهایی که یک واکنشگر اکسیدکننده استفاده کرده‌اند پیشنهاد کنید.

مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت:

وقتی که یون پریدات (که در محلول آبی به شکل $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_6^-$ وجود دارد) به عنوان اکسنده برای یون دی‌تیونات، در یک آزمایش در دو طول موج مختلف استفاده شد، دو منحنی سینتیکی رسم شده در دمای 75°C بدست آمدند. غلظتهای اولیه عبارتند از:

$$[\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3, [\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$$

در 465 nm فقط I_2 دارای جذب است و ضریب جذب مولی آن $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ است. در 350 nm فقط I_3^- دارای جذب است و ضریب جذب مولی آن $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ است. طول مسیر نور 0.874 cm بود.



Name:

Code: IRI_

(h) معادلات شیمیایی موازنه شده برای واکنشهای بنویسید که در ناحیه‌ای اتفاق می‌افتند که جذب در 465 nm افزایش می‌یابد، و همچنین در ناحیه‌ای اتفاق می‌افتند که جذب در 465 nm کاهش می‌یابند.

افزایش:

کاهش:

زمانی را که برای پیشینه‌ی جذب (ماکزیمم جذب) در منحنی سینتیکی بدست آمده در 465 nm مورد انتظار است، محاسبه کنید.

t_{max} :

نسبت مورد انتظار میان شیب‌های ناحیه‌های افزایش و کاهش در منحنی سینتیکی بدست آمده در 465 nm را تخمین بزنید.

شیب نمودار:

7. نمره‌ی کل امتحان

سؤال 8

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	سؤال 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

خانم Z یک دانش‌آموز باهوش بود و پروژه‌ی تحقیقاتی‌اش اندازه‌گیری کمپلکس‌شدن تمامی یونهای لانتانیدی (III) lanthanide(III) با لیگاندهای کمپلکس‌کننده‌ی جدید بود. در یک روز، وی جذب UV-vis را برای Ce(III) با یک لیگاند کمپلکس‌کننده‌ی ضعیف به کمک یک طیف‌سنج مشاهده کرد. او متوجه شد که حبابهای کوچکی در یک سل بسته، تا انتهای یک آزمایش 12 ساعته، تشکیل شده است. او به سرعت دریافت که حضور لیگاند برای مشاهده‌ی تشکیل حباب ضروری نیست و آزمایشهای خود را با یک محلول اسیدی $CeCl_3$ ادامه داد. وقتی که او بدون اینکه دستگاه را روشن کند محلول را در طیف‌سنج قرار داد، تشکیل حباب هرگز رخ نداد. سپس خانم Z از یک ظرف کوچک از جنس کوارتز استفاده کرد که در آن یک الکتروود یون‌گزين برای کلريد قرار داده بود و بطور منظم می‌توانست از آن ظرف برای اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی نمونه بردارد. وی الکتروود یون‌گزين برای کلريد را با استفاده از دو محلول سدیم کلريد مختلف کالیبره کرد و نتایج زیر را به دست آورد.

C_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

(a) بر اساس ولتاژ الکتروود خوانده شده (E)، فرمولی برای محاسبه‌ی غلظت یون کلريد برای یک نمونه‌ی مجهول بنویسید.

$$[Cl^-] =$$

خانم Z همچنین ضریب جذب مولی برای Ce^{3+} را در 295 nm تعیین کرد ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). و برای احتیاط، ضریب جذب مولی Ce^{4+} را نیز بدست آورد ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

(b) فرمولی برای محاسبه‌ی غلظت Ce^{3+} از جذب خوانده شده (A) در 295 nm بنویسید در حالی که این جذب در محلولی شامل $CeCl_3$ اندازه‌گیری شده باشد (طول سل 1.000 cm است).

$$[Ce^{3+}] =$$

Name:

Code: IRI_

خانم Z محلولی شامل $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ و $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ تهیه و آزمایش خود را با روشن کردن لامپ کوارتز شروع کرد. HCl در 295 nm جذب ندارد.

(c) جذب اولیه‌ی مورد انتظار و ولتاژ خوانده شده چقدر بوده‌اند؟

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

قبل از آزمایش کمی، خانم Z گاز تشکیل شده را در محلولی از متیل‌اورانژ (شناساگر اسید-باز و شناساگر اکسایش-کاهش) که به دقت خنثی شده بود جمع‌آوری کرد. اگرچه وی عبور حبابها از داخل محلول را مشاهده نمود اما رنگ محلول حتی پس از یک روز تغییری نکرد.

(d) فرمول دو گازی را بنویسید که شامل همان عناصر موجود در نمونه‌ی تابش‌دیده هستند اما با نتایج بدست آمده از این آزمایش نمی‌توانند در این ظرف به وجود آمده باشند.

وی در حین آزمایش کمی، مقادیر جذب و ولتاژ را بطور منظم ثبت نمود. عدم قطعیت در اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی ± 0.002 و برای اندازه‌گیری‌های ولتاژ $\pm 0.3 \text{ mV}$ بود.

time (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E \text{ (mV)}$	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

(e) سرعت متوسط تغییر در غلظت‌های Ce^{3+} ، Cl^- ، و H^+ را تخمین بزنید.

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

Name:

Code: IRI__

روز بعد، خانم Z از یک تابش تک فام پر شدت (254 nm) با شدت 0.0500 W استفاده کرد. سپس وی نور را از یک راکتور نوری (سل) از جنس کوارتز به طول 5-cm که با همان محلول اسیدی CeCl_3 پر شده بود عبور داد. او ضریب جذب مولی را برای Ce^{3+} در 254 nm بدست آورد ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

f) در این چینش آزمایشی، چند درصد نور جذب شده است؟

او ابتدا گاز را از یک لوله‌ی خشک‌کن برای حذف مقادیر ناچیز بخار آب عبور داد، سپس آنرا به داخل یک محفظه‌ی در بسته با حجم 68 cm^3 هدایت کرد. این محفظه دارای یک مانومتر با دقت بالا و یک فندک بود. او ابتدا محفظه را با آرگون خشک تا فشار 102165 Pa پر کرد، و سپس لامپ را روشن کرد. در طی 18 ساعت، فشار به 114075 Pa رسید. دمای دستگاه 22.0°C بود.

g) مقدار ماده‌ی گازی جمع شده در داخل محفظه را تخمین بزنید.

n_{gas} :

سپس، خانم Z لامپ را خاموش کرده و دکمه‌ی فندک را فشار داد. وقتی که محفظه تا دمای اولیه‌اش سرد شد، فشار نهائی 104740 Pa بود.

فرمول (یا فرمولهای) گاز (یا گازهای) تشکیل شده و جمع شده را پیشنهاد کنید و معادله‌ی موازنه شده‌ای برای واکنش شیمیایی اولیه که تحت تابش رخ داده است بنویسید.

گاز (یا گازها):

واکنش شیمیایی:

Name:

Code: IRI_

h) اگر گاز به مدت 24 ساعت در محفظه قبل از فندک زدن تحت تابش باشد، فشار نهایی پس از فندک زدن چقدر خواهد بود؟

$p =$

ا) بازده کوانتومی تشکیل محصول را در محلول $Ce(III)$ تخمین بزنید.

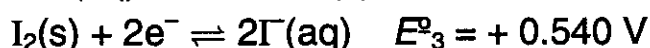
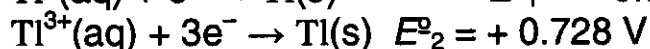
بهره‌ی کوانتومی

6% نمره‌ی کل امتحان

سؤال 9

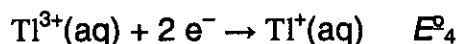
9a	9b	9c	9d	سؤال 9
12	21	15	9	57

تالیوم در دو حالت اکسایشی مختلف وجود دارد: Tl^+ و Tl^{3+} . یونهای یدید در محلولهای آبی می‌توانند با ید ترکیب شده و یونهای تری-یدید (I_3^-) را تولید کنند. پتانسیلهای کاهش (ردوکس) برای برخی از واکنشهای مربوطه عبارتند از:

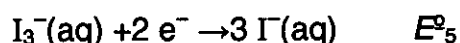


ثابت تعادل برای واکنش $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ مقدار $K_1 = 0.459$ را دارد. در حل این مسأله $T=25^\circ\text{C}$ در نظر بگیرید.

(a) پتانسیل کاهش (ردوکس) برای واکنش‌های زیر را حساب کنید:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

(b) فرمول تجربی برای کلیه‌ی ترکیبات خنثی که از نظر تئوری محتمل هستند و شامل یک یون تالیوم و هر تعدادی از یون (یا یونهای) یدید و/یا تری-یدید به عنوان آنیون (یا آنیونها) می‌باشند را بنویسید.

Name:

Code: IRI_

یک فرمول تجربی وجود دارد که می‌تواند متعلق به دو ترکیب مختلف باشد. این فرمول کدام است؟

بر اساس پتانسیل‌های کاهش (ردوکس) استاندارد، کدام یک از دو ایزومر ذکر شده در بالا تحت شرایط استاندارد پایدار است؟ واکنش شیمیایی مربوط به ایزومری شدن ایزومر دیگر تالیوم یدید را بنویسید.

More stable:

Isomerisation:

تشکیل کمپلکس می‌تواند این تعادل را جابه‌جا کند. ثابت تشکیل جمعی کمپلکس برای واکنش



(c) واکنش محلولی از ایزومر پایدارتر تالیوم یدید با مقدار اضافی از پتاسیم یدید (KI) را بنویسید. ثابت تعادل این واکنش را حساب کنید.

واکنش شیمیایی:

K_2 :

Name:

Code: IRI_

اگر محلولی از ایزومر پایدارتر با یک واکنشگر بازی قوی واکنش دهد، تشکیل رسوب ماده‌ی سیاه‌رنگی مشاهده می‌شود. پس از خارج کردن آب موجود در رسوب، ماده‌ی باقی مانده شامل 89.5% (از لحاظ جرمی) تالیوم است. (d) فرمول تجربی این ترکیب چیست؟ محاسبات خود را نشان دهید. معادله‌ی موازنه شده‌ای برای تشکیل آن بنویسید.

فرمول شیمیایی:

معادله‌ی شیمیایی: