

آزمون طلاهای بیست و یکمین دوره

المپیاد شیمی

طراحان:

پرنیان نیک رفتار، بهراد معدلی، آرش فیروزبخت،
کوشا فرشادیان پور، محمد زارعی، آرش کشاورزی

فروردین 1391

شیمی تجزیه:

(سئوالات چهار گزینه ای)

1. حلالیت Ag_2SO_4 در چه pH ای دو برابر حلالیت آن در آب خالص است؟
 K_{sp} (for Ag_2SO_4): 1.6×10^{-5} K_a (for HSO_4^-): 1.2×10^{-2}
- الف) 1.67 ب) 1.56 ج) 1.76 د) 1.08

2. حلالیت رسوب MgNH_4PO_4 را در آب بر حسب مولاریته رسوب بدست بیاورید. (بدون صرف نظر از واکنش NH_4^+ و PO_4^{3-})
 $\text{pK}_{a1,2,3}$ (for H_3PO_4): 2.5, 7.5, 12.5 pK_a (for NH_4^+): 9.5 pK_{sp} (for MgNH_4PO_4): 12
- الف) 1.7×10^{-3} ب) 1.07×10^{-3} ج) 1.02×10^{-3} د) 1.21×10^{-3}

3. حلالیت رسوب CaF_2 را در محلول 2 میلی مولار HCl بیابید.
 K_{sp} (for CaF_2): 1.7×10^{-10} K_a (For HF): 6.9×10^{-4}
- الف) 6.7×10^{-4} ب) 7.3×10^{-4} ج) 9.0×10^{-3} د) 5.0×10^{-3}

4. کدامیک از گزینه های زیر صحیح نیست؟
الف) تیتراسیون معکوس اغلب هنگامیکه سرعت واکنش بین آنالیت و واکنشگر کند است، مورد استفاده قرار می گیرد.
ب) وزن مولکولی استاندارد اولیه باید نسبتاً زیاد باشد؛ چرا که خطای توزین به حداقل کاهش می یابد.
ج) به هنگام خواندن سطح مایعات بیرنگ و شفاف در بورت، قبل و بعد از تیتراسیون، حتماً باید هلاله زیر مایع را خواند.
د) جذب سطحی که از مهمترین منابع آلودگی در کلوئیدهای لخته شده است، اهمیت چندانی در رسوبهای بلوری ندارد.
5. غلظت یون Fe^{3+} چقدر باید باشد تا در تعیین کلرید به روش ولهارد خطای تیتراسیون صفر شود؟ می دانیم که حد تشخیص FeSCN^{2+} برابر $6.4 \times 10^{-6} \text{M}$ است.

- K_{sp} (for AgCl , AgSCN): 1.8×10^{-10} , 10^{-12} K_f (for FeSCN^{2+}): 138
- الف) 0.91 ب) 0.79 ج) 0.19 د) 0.97

شیمی تجزیه:

(سئوالات تشریحی)

6. مطلوبست محاسبه pH در محلول اشباع از دو رسوب MnCO_3 و Ag_2CO_3 ؟

$\text{pK}_{a1,2}$ (for H_2CO_3): 7, 12.5

pK_{sp} (for MnCO_3 , Ag_2CO_3): 10.10, 11.09

7. کاتیون Al^{3+} با یون فلوئورید تولید 3 کمپلکس پی در پی با ثوابت تفکیک زیر می کند:

$\text{pK}_{c1,2,3} = 6.1, 5.0, 3.8$

pK_{sp} for $\text{Al}(\text{OH})_3$: 3.3

(الف) به محلول 0.01M کاتیون آلومینیوم، یون F^- می افزاییم؛ بطوریکه غلظت آن در محلول به یک مولار برسد. سپس محیط را قلیایی می کنیم. در چه pH ای $\text{Al}(\text{OH})_3$ شروع به رسوب می کند؟

(ب) با فرض اینکه Al^{3+} با یون فلوئورید تنها تولید یک کمپلکس با فرمول AlF_3 کند و pK_c کلی برابر 14.9 باشد، pH ای را که در آن 99٪ از Al^{3+} به شکل کمپلکس در آمده باشد، حساب کنید.

C_0 (for Al^{3+} , F^-): 0.01M, 0.03M

pK_a (for HF): 3.2

(ج) به یک لیتر از محلول 0.1M کاتیون Al^{3+} و 0.01M از Ca^{2+} ، 0.03mol یون فلوئورید می افزاییم. آیا رسوب CaF_2 تشکیل می شود؟ فرض کنید تنها کمپلکس تشکیل شده برای Al^{3+} ، AlF_3 باشد.

pK_{sp} (for CaF_2): 10.3

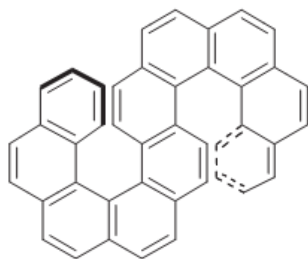
شیمی آلی:

(سئوالات چهار گزینه ای)

1. کدامیک از مولکولهای زیر، کایرال نیست؟



شکل 2



شکل 1

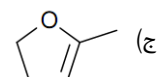
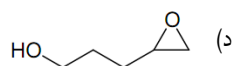
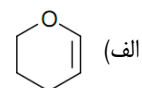
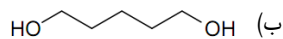
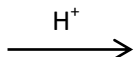
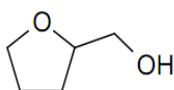
(الف) شکل 1

(ب) شکل 2

(ج) هر دو شکل

(د) هیچکدام

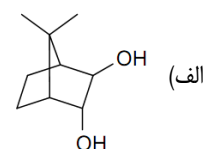
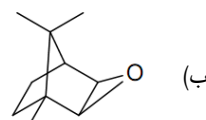
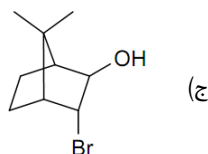
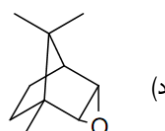
2. محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



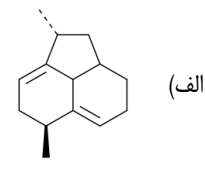
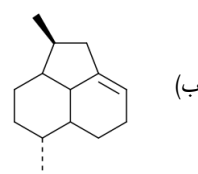
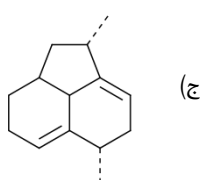
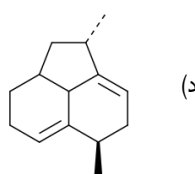
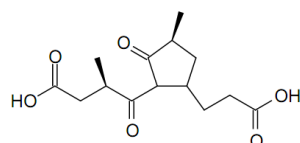
1. Br_2, H_2O

2. $NaOH$

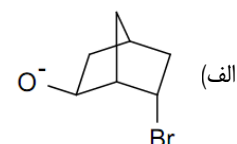
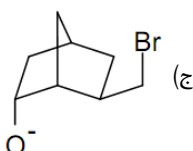
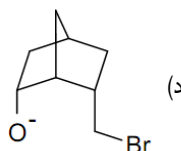
3. محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



4. کدامیک از گزینه های زیر در واکنش با محلول پرمنگنات، ماده مقابل را تولید می کند؟

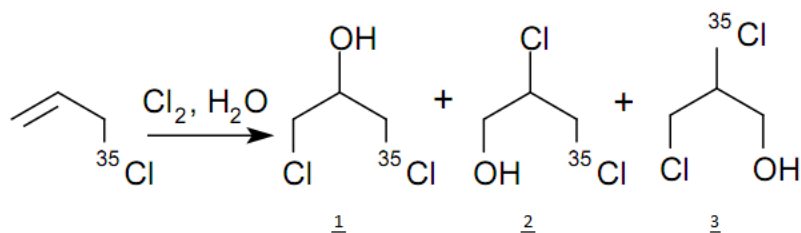


5. کدام ترکیب سریعتر HBr از دست می دهد؟



(سئوالات تشریحی)

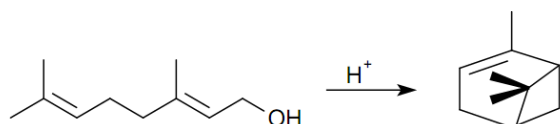
6. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



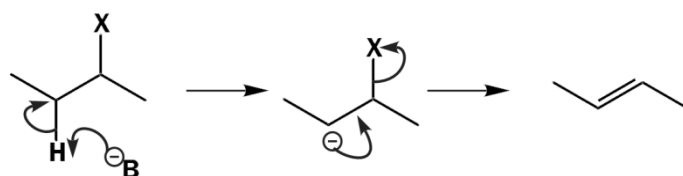
الف) مکانیسمی برای تشکیل هر محصول ارائه دهید.

ب) در حضور آب برم، درصد بسیار کمی از محصول 3 تشکیل می شود. این مشاهده را چگونه توجیه می کنید؟

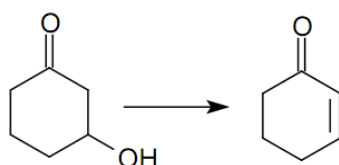
ج) برای تبدیل زیر، مکانیسمی منطقی ارائه کنید.



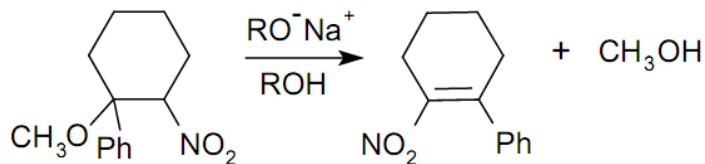
7. شما تا بحال با دو نوع مکانیسم حذف آشنا شده اید. یک نوع مکانیسم عمومی دیگر هم شناخته شده به نام $\text{E}_{1\text{cb}}$ که در زیر، آنرا ملاحظه می کنید:



بعبارتی دیگر، در این مکانیسم، برعکس مکانیسمهای دیگر که قبلاً با آن برخورد داشتید، ابتدا گروه ترک کننده (X در شکل بالا) مولکول را ترک نمی کند. یا اینکه همزمان با حمله باز به هیدروژن آلفا، گروه ترک کننده از مولکول خارج نمی شود. بلکه ابتدا گونه حدواسطی موسوم به کربانیون تشکیل شده، سپس گروه ترک کننده، مولکول را رها می کند. لذا این حذف معمولاً در شرایطی رخ می دهد که اولاً کربانیون حدواسط پایدار شده باشد؛ ثانیاً گروه ترک کننده نسبتاً ضعیف باشد. برای مثال، حذف زیر از همین مکانیسم پیش می رود:



گروههای الکترون کشنده ای مثل $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NO}_2^-$ و $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ می توانند از طریق رزونانس، بار منفی کربن مجاور خود را تا حدی پایدار کنند. (عموماً pK_a برای هیدروژن آلفای این دسته از ترکیبات، در محدوده 15-20 می باشد که در مقایسه با آلکانها که 50 است، بسیار اسیدی تر شده اند.) لازم به ذکر است در این مکانیسم، مرحله اول (تولید کربانیون) مرحله تعیین کننده سرعت می باشد. با توجه به اطلاعات داده شده، به سؤال زیر پاسخ دهید:



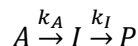
واکنش بالا، یکبار با $\text{R} = \text{t-Bu}$ و بار دیگر با $\text{R} = \text{Me}$ انجام شد و نتایج زیر بدست آمد. این مشاهدات را توجیه کنید.

$\text{R} = \text{t-Bu}$	وقتی بیش از مقدار اکی والان باز (Na t-BuO) به محلول واکنش اضافه شد، سرعت واکنش تغییر نکرد
$\text{R} = \text{Me}$	وقتی بیش از مقدار اکی والان باز (Na MeO) به محلول واکنش اضافه شد، سرعت واکنش زیاد شد

شیمی فیزیک:

(سئوالات چهار گزینه ای)

1. می دانیم در واکنش زیر که هر دو مرحله بصورت مرتبه اول انجام می پذیرد، غلظت های اولیه I و P برابر با صفر می باشد. با فرض اینکه $k_1=4k_A=300$ ، در لحظه ای که غلظت حد واسط I به بیشترین مقدار خود می رسد، نسبت غلظت P به غلظت اولیه A را حساب کنید.



الف) 0.2125

ب) 0.63

ج) 0.1575

د) 0.37

2. در نمک های SrBr_2 0.00238٪ از Sr بصورت ^{90}Sr وجود دارد. با فرض اینکه تنها ایزوتوپ استرانسیم که خاصیت رادیواکتیو بوده دارد، ^{90}Sr باشد، و با در نظر گرفتن زمان 3.26×10^{10} سال بعنوان زمان نیمه عمر فروپاشی این ایزوتوپ، در 25g از نمک SrBr_2 ، پس از گذشت یک میلیارد سال، در هر دقیقه چند فروپاشی صورت می گیرد؟ MW (for SrBr_2): 247.4

الف) 187.32

ب) 348.91

ج) 0.96

د) 57.36

3. برای کدامیک از نسبت های $\frac{t_1}{t_2} / \frac{t_3}{t_4}$ که در زیر آمده، امکان پایان یک واکنش بنیادی در یک زمان مشخص وجود دارد؟

الف) 0.414

ب) 0.5

ج) 0.586

د) 0.333

4. برای یک واکنش با کاتالیز آنزیمی که از مکانیسم میکائیلیس-متن پیروی می کند، در دمای 2.5 درجه سانتی گراد و غلظت اولیه سوبسترای 0.175M و با مقدار عددی 0.042 برای K_M واکنش، سرعت اولیه 0.02 M.s^{-1} برای آن اندازه گیری شده است. حداکثر سرعتی که واکنش می تواند داشته باشد چقدر است؟

الف) 0.0248

ب) 0.1033

ج) 0.0403

د) 0.0527

5. در مکانیک کوانتومی، عملگر هامیلتونی (که بیانگر انرژی کل سیستم است) بصورت مجموع تمام جملات حاوی انرژی جنبشی و پتانسیل تمام اجزای سیستم تعریف می شود. برای مثال برای اتم هیدروژن شامل دو جمله (یکی جمله انرژی جنبشی الکترون و دیگری، جمله انرژی پتانسیل برای جاذبه بین هسته و الکترون) و برای اتم هلیوم شامل 5 جمله (دوتا برای انرژی جنبشی دو الکترون، دوتا برای جاذبه بین هسته و الکترون ها و یکی هم برای دافعه بین دو الکترون) است. با توجه به این مطلب، عملگر هامیلتونی برای اتم ^{11}Na شامل چند جمله خواهد بود؟

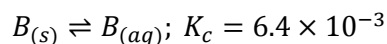
الف) 22

ب) 33

ج) 66

د) 77

6. رسوب کم محلول B طبق تعادل زیر در آب حل می شود:



فرض کنید تعادل بالا خیلی سریع برقرار می گردد. دو بشر یک و دو را در نظر بگیرید که هر کدام حاوی یک لیتر آب خالص بوده و با مقدار اضافی از رسوب B اشباع شده اند. محلول بشر 2 را صاف می کنیم. سپس بطور همزمان 8mL محلول 0.5M ماده A را به هر دو بشر اضافه می کنیم. می دانیم که واکنش $A_{(aq)} + B_{(aq)} \xrightarrow{k} P$ (k ثابت سرعت واکنش است) انجام می شود. مشاهده می شود که زمان نیمه عمر A در بشر اول برابر با 10s و زمان نیمه عمر B در بشر دوم برابر با 40s است. در لحظه $t=30s$ ، سرعت لحظه ای واکنش در هر دو بشر برابر با x می شود. x را حساب کنید. مقدار عددی k و واحد آن را هم بدست بیاورید.

7. برای یک سیستم ذره در جعبه سه بعدی، با ابعاد a و b و c (بطوریکه $a=b=0.5c$) سطوح انرژی را تا هفتمین سطح انرژی رسم کرده و

مقدار $\frac{E}{\frac{h^2}{8mc^2}}$ را برای هر تراز انرژی بدست آورید. توجه داشته باشید که حالت های مختلف را که دارای سطح انرژی مشابه می باشند، یک

سطح انرژی واحد به حساب آورید (اثرات چندگانگی حالت)

شیمی معدنی:

(سئوالات چهار گزینه ای)

1. سلول واحد بلور ترکیبی شامل کلسیم و تلور، از نوع مکعبی است. اتمهای کلسیم در نیمی از گوشه های مکعب و اتمهای تلور در مراکز دو وجه از وجوه مکعب قرار دارند. فرمول این ترکیب کدام است؟

الف) CaTe_3 ب) CaTe ج) Ca_3Te د) CaTe_2

2. اگر در باریم تیتانات به جای تعدادی از اتمهای باریم، از اتمهای لانتان جانشین کنیم، یک نیم رسانای نوع n بوجود می آید. فرمول درست این نیم رسانا کدام است؟

الف) $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}^{\text{III}}_x\text{Ti}^{\text{IV}}_{1-x}\text{O}_3$ ب) $\text{La}_{2x}\text{Ba}_{1-3x}\text{TiO}_3$
ج) $\text{BaLa}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ د) $(\text{La})\text{BaTiO}_3$

3. ترکیب RbCl دارای ساختار بلوری مشابه NaCl است. کوتاهترین فاصله Rb-Cl برابر 0.327nm می باشد. چگالی RbCl چند گرم بر سانتی متر مکعب می باشد؟ (MW for RbCl= 120.9)

الف) 2.44 ب) 2.87 ج) 3.16 د) 4.34

4. کدامیک از واکنشهای زیر به شکلی که نوشته شده انجام نمی شود؟

- a) $\text{HCl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NaCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{Sb} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{NO}$
- c) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{NaOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

الف) a ب) b ج) c د) d

5. برای کمپلکس 8 وجهی Ma_3bcd (M فلز واسطه بوده و a, b, c و d لیگاند هستند) به ترتیب از راست به چپ چند ایزومر هندسی و چند جفت انانتیومر متصور است؟

الف) 5 و 1 ب) 5 و 2 ج) 4 و 2 د) 4 و 1

(سئوالات تشریحی)

6. الف) نمودار اوربیتال مولکولی مولکولهای CO و CS را رسم کنید. از تأثیرات احتمالی اوربیتالهای d اتم گوگرد صرف نظر کنید.

ب) به پرانرژی ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده توسط الکترون در یک مولکول، HOMO و به کم انرژی ترین اوربیتال مولکولی خالی از الکترون در یک مولکول، LUMO می گوئیم. برای اینکه یک مولکول الکتروفیل خوبی باشد، باید سطح انرژی LUMO اش تا حد امکان پایین باشد. همچنین برای اینکه یک مولکول نوکلفیل خوبی باشد، باید سطح انرژی HOMO اش تا حد امکان بالا باشد. با در دست داشتن این اطلاعات، پیش بینی کنید کدامیک از مولکولهایی که بالا رسم شده است، نوکلفیل بهتری خواهد بود؟

7. بار مؤثر هسته برای یک الکترون در اتم، میزان باری است که مستقیماً از هسته باعث جذب آن الکترون می شود. بار مؤثر هسته طبق رابطه زیر تعریف و محاسبه می شود:

$$Z^* = Z - S$$

که در این رابطه، Z عدد اتمی و S ثابت پوششی است. برای الکترون والانس اتم سدیم در حالت پایه و گازی، ثابت پوششی محاسبه شده بروش اسلیتر، بصورت مقابل است: به ازای هر الکترون با عدد کوانتومی اصلی یک، 1.0000 و به ازای هر الکترون با عدد کوانتومی اصلی دو، 0.8944. انرژی نخستین یونش بر حسب الکترون-ولت برای هر اتم، از رابطه زیر حساب می شود:

$$IE = 13.6 \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2$$

در این رابطه، Z^* بار مؤثر هسته بوده و n عدد کوانتومی اصلی الکترون لایه والانس می باشد.

الف) با استفاده از رابطه بورن-لانده برای محاسبه انرژی شبکه، و استفاده از داده های تجربی زیر، انرژی الکترونخواهی اتم کلر را محاسبه کنید.

$$U = - \frac{N_A M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \times (1 - 1/n); \quad M = 1.74756; \quad r_{0NaCl} = 275.91 pm; \quad n_{NaCl} = 8$$

$$\Delta_f H^0_{NaCl} = -399.5 \frac{kJ}{mol}; \quad \Delta_{تفکیک} H^0_{Na} = 108 \frac{kJ}{mol}; \quad \Delta_{تفکیک} H^0_{Cl_2} = 243 \frac{kJ}{mol}$$

ب) پیشبینی کنید اندازه انرژی آزاد شده در فرآیند الکترونخواهی، برای فلئور بیشتر است یا کلر؟ آیا این مسأله، ترتیب الکترونگاتیویته این دو عنصر را تأیید می کند یا با آن در تضاد است؟ توضیح دهید. (از داده های زیر نیز در صورت نیاز، استفاده کنید)

$$\Delta_f H^0_{NaF} = -569.0 \frac{kJ}{mol}; \quad \Delta_{تفکیک} H^0_{F_2} = 159 \frac{kJ}{mol}; \quad r_{0NaF} = 222.85 pm; \quad n_{NaF} = 7$$

موفق و سربلند باشید!