



جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش و پرورش



مبارزه علمی برای جوانان، زنده کردن روح جست و جو و کشف واقعیت هاست. «امام خمینی (ره)»

اینجانب (شرکت کننده) این دفترچه را به صورت کامل (۵ برگه با احتساب جلد) دریافت نمودم امضاء

اینجانب (منشی حوزه) تعداد برگه (با احتساب جلد) دریافت نمودم امضاء

دفترچه سوالات تشریحی سی و سومین دوره المپیاد شیمی تاریخ: ۱۴۰۲/۰۲/۱۱

تعداد سوالات	ساعت شروع	مدت آزمون (دقیقه)
۶	۰۸:۰۰	۳۰۰ (تشریحی و تستی)



شماره صندلی

.....

کد دفترچه

—

استان: ----
منطقه: ----
پایه تحصیلی: ----

تایید کمیته علمی

شماره پرونده: .
کد ملی: .
نام پدر: ----
نام مدرسه: ----



حوزه: ----

توضیحات مهم

استفاده از هر نوع ماشین حساب مجاز است

- سوالهای این آزمون در دو دفترچه چهارگزینه‌ای و تشریحی به طور جداگانه و هم زمان در اختیار شما قرار داده می شوند.
- قبل از شروع آزمون همه برگه های دفترچه های سوال و پاسخ برگ را بررسی و در صورت وجود کمبود یا نقصی مسئول جلسه را مطلع نمایید.
- مشخصات خود را با اطلاعات بالای هر صفحه پاسخ برگ تطبیق دهید. در صورتی که حتی یکی از صفحات پاسخ برگ با مشخصات شما هم خوانی ندارد، بلافاصله مراقبین را مطلع نمایید.
- پاسخ هر سوال را با خودکار آبی یا مشکی در محل تعیین شده همان سوال بنویسید. چنانچه همه یا قسمتی از جواب سوال را در محل پاسخ سوال دیگری بنویسید، به شما نمره ای تعلق نمی گیرد.
- با توجه به این که برگه های پاسخ برگ به نام شما صادر شده است، امکان ارائه هیچ گونه برگه اضافه وجود نخواهد داشت. لذا توصیه می شود ابتدا سوالات را در برگه چرک نویس، حل کرده و آن گاه در پاسخ برگ پاک نویس نمایید.
- عملیات تصحیح توسط مصححین، پس از قطع سربرگ، به صورت ناشناس انجام خواهد شد. لذا از مخدوش کردن و درج هر گونه نوشته یا علامت مشخصه که نشان دهنده صاحب برگه باشد، خودداری نمایید، در غیر این صورت تقلب محسوب شده و در هر مرحله ای که باشید از ادامه حضور در المپیاد محروم خواهید شد.
- همراه داشتن هر گونه کتاب، جزوه، یادداشت، جدول تناوبی عناصر و لوازم الکترونیکی نظیر تلفن همراه، ساعت هوشمند، دستبند هوشمند و لپ تاپ ممنوع است همراه داشتن این قبیل وسایل حتی اگر از آن استفاده نکنید یا خاموش باشد تقلب محسوب خواهد شد.
- شرکت کنندگان در دوره تابستانی از بین دانش آموزان پایه یازدهم انتخاب می شوند.
- نمره هر سوال تشریحی کنار آن نوشته شده است. نمره کل سوالهای تشریحی ۸۰ نمره است.
- دفترچه های سوال باید همراه دفترچه پاسخ برگ تحویل مسئول مربوطه شوند.

سوال ۱-تشریحی (۱۱ نمره)

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

دانش‌آموزی در آزمایشگاه، پتاسیم اگزالات را به محلول آبی مس (II) سولفات اضافه کرد. پس از چند روز بلورهای آبی رنگی تشکیل شد. برای تعیین فرمول بلور تشکیل شده آزمایش‌های زیر انجام شد:

آزمایش ۱. مقدار ۰/۲۰۵۹ گرم از نمونه‌ی بلور آبی‌رنگ، وزن شد و به کمک حرارت در ۴۰ mL محلول ۲M سولفوریک اسید حل شد. سپس ۳۰ mL آب به آن اضافه شده و تا نزدیک نقطه‌ی جوش حرارت داده شد. محلول حاصل با محلول KMnO_4 ۰/۰۲۰۵۴ مولار تیترو شد. برای رسیدن به نقطه‌ی پایانی ۲۳/۸۹ میلی‌لیتر محلول پرمنگنات مصرف شد.

آزمایش ۲. در ادامه، محلول تیترو شده به اندازه‌ی کافی حرارت داده شد و همراه با متصاعد شدن گاز اکسیژن، رنگ محلول از بنفش کم‌رنگ به آبی تغییر کرد. بعد از سرد شدن و تنظیم pH محلول، ۲ گرم جامد KI به آن افزوده شد. در این لحظه رنگ محلول به قهوه‌ای تغییر کرده و رسوب سفیدی تشکیل شد. محلول قهوه‌ای رنگ حاصل با افزودن ۱۲/۷۱ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۴۸۲۶ مولار $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ و در حضور شناساگر نشاسته تیترو شد.
($K = ۳۹/۱$ ، $C = ۱۲/۰$ ، $O = ۱۶/۰$ ، $H = ۱/۰$ ، $\text{Cu} = ۶۳/۵$)

۱-۱- معادله‌ی موازنه شده را برای مراحل زیر بنویسید:

الف- واکنش تیتراسیون در آزمایش ۱ (۱ نمره)

ب- واکنش مرحله‌ی تغییر رنگ از بنفش کم‌رنگ به آبی و آزاد شدن گاز در آزمایش ۲ (۲ نمره)

ج- واکنش مرحله‌ی افزودن KI در آزمایش ۲ (۱ نمره)

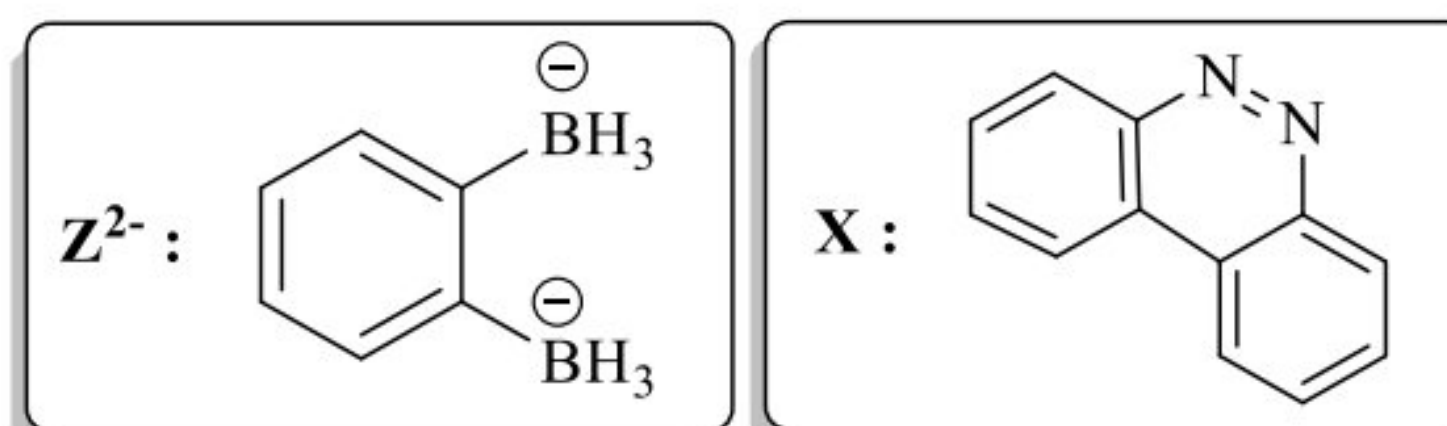
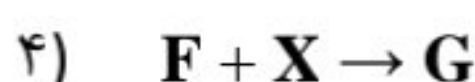
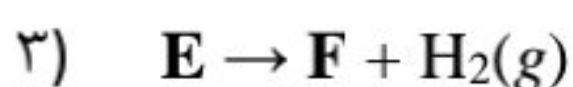
د- واکنش مربوط به تیتراسیون با $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ در آزمایش ۲ (۱ نمره)

۱-۲- فرمول شیمیایی بلور آبی رنگ سنتز شده را به دست آورید. (۶ نمره)

سوال ۲- تشریحی (۱۲ نمره)

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

ترکیب یونی **A** دارای آنیون Z^{2-} است. با شروع از ترکیب **A**، می‌توان طی چهار مرحله ترکیب **G** را به دست آورد. در مرحله‌ی اول، **A** با $(CH_3)_3SiCl$ واکنش می‌دهد و محصولات **B**، **C** و **D** را تولید می‌کند. در مرحله‌ی بعدی حدواسط **B** با ترکیب آلی **X** واکنش می‌دهد و **E** را تولید می‌کند. سپس **E** یک مولکول هیدروژن آزاد کرده و به ترکیب پایدارتر **F** تبدیل می‌شود. در مرحله‌ی آخر **F** دوباره با **X** واکنش داده و ترکیب **G** را به عنوان محصول نهایی واکنش به دست می‌دهد.



به نکات زیر توجه کنید:

- ترکیب **C** حاوی ۳۷/۸۵٪ سیلیسیم است.
 - ترکیب **D** یک نمک معدنی است که رنگ شعله را قرمز می‌کند.
 - در هریک از مراحل دوم و چهارم، دو پیوند جدید بر اثر برهم کنش‌های اسید-باز لویس تشکیل می‌شوند.
- ($H = 1/0.1$ ، $B = 10/81$ ، $C = 12/0.1$ ، $Cl = 35/45$ ، $Si = 28/0.9$)

با توجه به اطلاعات داده شده به سوالات زیر پاسخ دهید:

الف- فرمول ترکیب **A** را بنویسید. (۱ نمره)

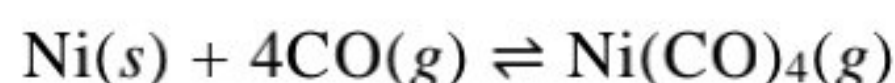
ب- فرمول شیمیایی ترکیب **D** را بنویسید و ساختار ترکیبات **B**، **C**، **E**، **F**، **G** را رسم کنید. (۹ نمره)

ج- بررسی‌های بیشتر ترکیب **G** نشان می‌دهد که این ترکیب دارای ۲ الکترون جفت‌نشده است. دو ساختار برای **G** رسم کنید که در آن‌ها الکترون‌های جفت‌نشده روی اتم‌های نیتروژن غیرمجاور قرار داشته باشند. (۲ نمره)

سوال ۳-تشریحی (۱۵ نمره)

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

برای خالص کردن نهایی نیکل از درجه خلوص ۹۹/۹۰٪ به ۹۹/۹۹٪ از فرآیند موند استفاده می شود که واکنش آن به صورت زیر است:



اطلاعات مربوط به آنتالپی استاندارد تشکیل و آنتروپی مولی استاندارد در دمای ۲۹۸ کلوین در جدول زیر آمده است. برای همه‌ی بخش‌های این سوال، فرض کنید که مقادیر ΔH° و ΔS° واکنش بالا مستقل از دما هستند. به واحدهای اعداد در جدول توجه کنید. ($\text{Ni} = ۵۸/۷$ ، $R = ۸/۳۱۴۵ \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

	Ni(s)	CO(g)	Ni(CO) ₄
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	۰/۰	-۱۱۰/۵	-۶۰۷/۰
$S_m^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	۳۰	۱۹۸	۴۱۷

الف- برای واکنش بالا در دمای ۲۹۸ کلوین، ΔG° و ثابت تعادل ترمودینامیکی ($K = K_p$) را محاسبه کنید. (۲ نمره)

ب- اگر فشار کل گازهای در حال تعادل bar ۶/۰ باشد، در چه دمایی تعداد مول CO(g) و Ni(CO)₄(g) در حال تعادل با هم برابر می شود؟ (۲ نمره)

ج- مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی را در دماهای ۳۳۰ و ۵۵۰ کلوین محاسبه کنید. (۱ نمره)

د- فرض کنید در مرحله اول فرآیند موند، نیکل در دمای ۳۳۰ کلوین در مجاورت گاز CO با فشار نسبتا بالا قرار می گیرد و با افزودن گاز CO فشار کل در bar ۱۲/۰ ثابت نگه داشته شده و تعادل شیمیایی در این فشار و دمای ثابت برقرار می شود. کسر مولی Ni(CO)₄ در فاز گاز در این شرایط چقدر است؟ (اگر ثابت تعادل را در بخش ج به دست نیاورده اید، از عدد 1×10^{-4} استفاده کنید). (۳ نمره)

ه- اگر در مرحله دوم فرآیند موند، گاز در حال تعادل در مرحله اول را جدا کرده و آن را به دمای ۵۵۰ کلوین برسانیم، و ظرف واکنش به اندازه ای بزرگ باشد که در نهایت فشار کل به bar ۱/۶۰ برسد، کسر مولی Ni(CO)₄ در فاز گاز در این شرایط چقدر خواهد بود؟ (اگر ثابت تعادل را در بخش ج به دست نیاورده اید، از عدد 1×10^{-4} استفاده کنید). (۳ نمره)

و- اگر در ابتدای مرحله اول ۶۰ کیلوگرم نیکل در یک ظرف به حجم ۲/۰ متر مکعب داشته باشیم، با توجه به شرایط فوق حجم ظرف مرحله دوم چند متر مکعب بوده است؟ (۲ نمره)

ز- اگر در ابتدای مرحله اول ۶۰ کیلوگرم نیکل در یک ظرف به حجم ۲/۰ متر مکعب داشته باشیم، در مرحله دوم چند کیلوگرم نیکل خالص تشکیل شده است؟ (۲ نمره)

سوال ۴-تشریحی (۱۶ نمره)

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

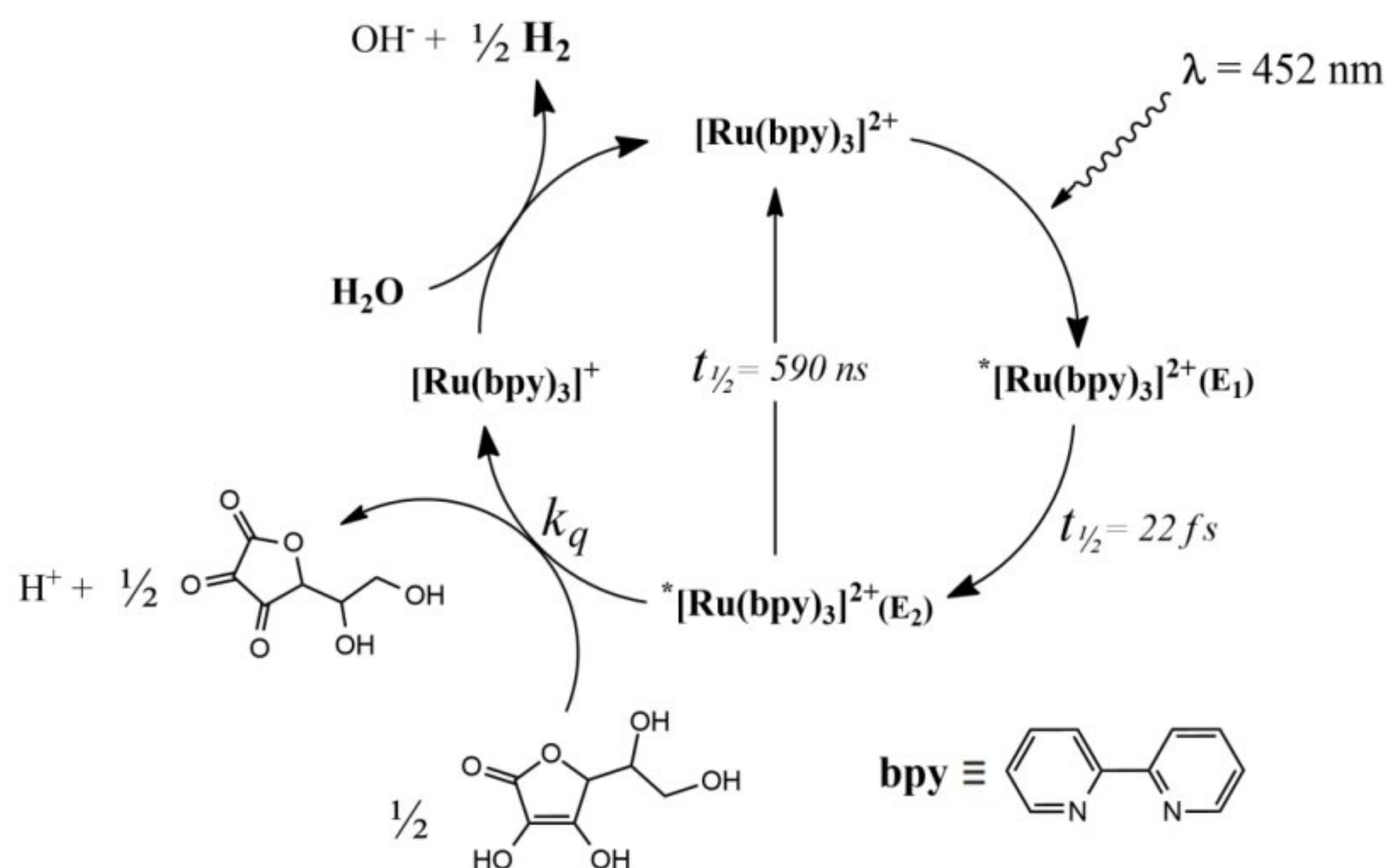
هیدروژن جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی است زیرا فراوانی بالایی در پوسته‌ی زمین دارد و در اثر سوختن، تنها بخار آب تولید می‌کند. آنتالپی سوختن برای گاز هیدروژن و اکتان (که جزء اصلی بنزین است) در جدول زیر آمده‌است.

سوخت	$\Delta H^\circ_{\text{سوختن}} (\text{kJ mol}^{-1})$
H_2	-۲۴۹
C_8H_{18}	-۵۴۷۰

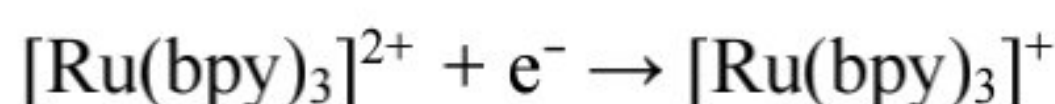
فرض کنید برای تولید هیدروژن از الکترولیز آب با ولتاژ ۲/۰ ولت و جریان ۱/۰ آمپر استفاده شود و برای تولید هر کیلووات ساعت (kWh) برق از سوخت‌های فسیلی حدود ۶۰۰ گرم CO_2 وارد اتمسفر شود. (توان مصرفی یک مدار الکتریکی برابر با حاصل ضرب شدت جریان و ولتاژ است.)

الف- بر اساس جدول بالا، به ازای تولید ۵۴۷۰ کیلوژول انرژی از سوختن اکتان، ۸ مول CO_2 وارد اتمسفر می‌شود. اگر بخواهیم همین مقدار انرژی را از سوختن هیدروژن به دست آوریم، برای تولید هیدروژن مورد نیاز چند مول CO_2 وارد اتمسفر می‌شود؟ (۴ نمره)

برای اینکه هیدروژن جایگزین معقولی برای سوخت‌های فسیلی باشد، تولید آن باید با استفاده از انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر انجام گردد. یکی از روش‌های پیشنهاد شده برای تولید هیدروژن، استفاده از نور خورشید است. از کمپلکس قرمز-نارنجی $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ که در آن bpy لیگاند دودندانه‌ی بی‌پیریدین است، می‌توان در یک چرخه‌ی فوتوکاتالیزی (مطابق شکل زیر) برای تولید هیدروژن از آب استفاده کرد.



$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ می‌تواند با جذب یک فوتون با طول‌موج ۴۵۲ nm به حالت E_1 برانگیخته شود. این حالت برانگیخته، مقداری از انرژی خود را به صورت غیرتابشی از دست داده و با نیم‌عمر ۲۲ fs به حالت برانگیخته‌ی E_2 می‌رود ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). حالت برانگیخته‌ی E_2 دارای نیم‌عمر طولانی‌تری است (۵۹۰ ns) و می‌توان آن را توسط عوامل کاهنده به کمپلکس $[Ru(bpy)_3]^+$ کاهش داد ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$). در چرخه‌ی بالا از آسکوربیک اسید به عنوان کاهنده استفاده شده‌است و قانون سرعت این واکنش به صورت $R = k_q[E_2][C_6H_8O_6]$ است. کمپلکس $[Ru(bpy)_3]^+$ با کاهش آب به هیدروژن، به $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ در حالت پایه بازمی‌گردد و دوباره وارد چرخه‌ی کاتالیزی می‌شود. پتانسیل‌های کاهش استاندارد برای $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ در حالت پایه و E_2 در جدول زیر آمده‌است.



حالت الکترونی کمپلکس Ru(II)	$E^0(V)$ نسبت به الکتروود مرجع
حالت پایه	-۱/۳۳
حالت برانگیخته‌ی E_2	+۰/۷۷

ب- اگر حالت برانگیخته‌ی E_1 انرژی خود را با نشر یک فوتون از دست داده و به حالت E_2 برود، طول‌موج این فوتون چند نانومتر خواهد بود؟ (۳ نمره)

$$R = 8.3145 \text{ J/mol.K} \quad , \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad , \quad E^0_{\text{مرجع}} = 0.244 \text{ V}$$

ثابت سرعت کاهش حالت E_2 توسط آسکوربیک اسید (k_q) برابر $7.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ است. محلولی حاوی ۲/۰ mM از $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ و ۱۰۰ mM آسکوربیک اسید است. ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار ۱/۰ اتمسفر در معرض تابش نور تک‌فام با طول‌موج ۴۵۲ nm و توان ۱۰/۰ W قرار می‌گیرد. پس از چند ثانیه، غلظت گونه‌های مختلف Ru به حالت پایا می‌رسد. در این حالت سرعت تولید گاز هیدروژن ثابت بوده و برابر ۲۴۶ میکرولیتر در ثانیه است.

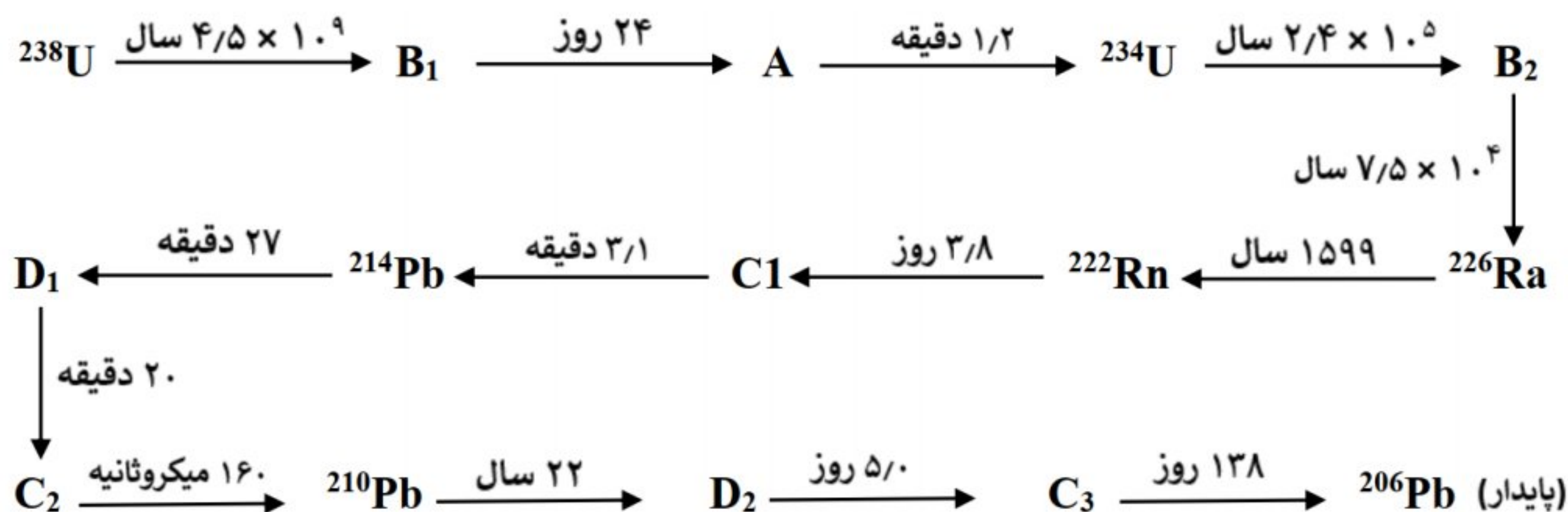
ج- در حالت پایا، چند درصد از کمپلکس $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ در حالت E_2 قرار دارد؟ (۴ نمره)

د- چند درصد از فوتون‌های تابیده‌شده در این شرایط، توسط محلول جذب می‌شوند؟ (۵ نمره)

سوال ۵-تشریحی (۱۳ نمره)

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

عناصر پولونیم (^{84}Po) و رادیم (^{88}Ra) در اواخر قرن نوزدهم توسط زوج علمی ماری و پی‌یر کوری در کانی اورانیت کشف شدند. چند سال بعد، ماری کوری توانست با شروع از ۷ تن کانی ناخالص اورانیت، ۱/۰ گرم رادیم فلزی به دست آورد. کانی اورانیت، اکسیدی از اورانیوم است که به طور عمده شامل UO_2 می‌باشد. پولونیوم و رادیم موجود در این کانی، با شروع از ^{238}U و بر اثر زنجیره‌ای از واکنش‌های هسته‌ای که با آزاد شدن ذرات α و β^- همراه اند به وجود می‌آیند. این زنجیره که به «توالی واپاشی اورانیوم» معروف است در زیر نشان داده شده است. در این زنجیره، زیروندهای متفاوت نشان‌دهنده‌ی ایزوتوپ‌های متفاوت از یک عنصر هستند و ترتیب عدد اتمی عناصر مجهول به صورت $A > B > C > D$ است. اعداد روی فلش‌ها بیانگر نیم‌عمر هر واکنش است.



فراوانی نوکلیدهای تولیدشده در این توالی به حالت پایا می‌رسد؛ یعنی سرعت تولید و مصرف آن‌ها با تقریب خوبی با هم برابر می‌شود. بنابراین در بازه‌های زمانی کوتاه (کمتر از ۲۰۰ سال) می‌توان درصد این عناصر در کانی‌های اورانیت و نمونه‌های اورانیوم را ثابت در نظر گرفت. فرض کنید که فقط واکنش‌های هسته‌ای موجود در توالی بالا انجام می‌شوند.

الف- نوکلیدهای مجهول را شناسایی کرده و به همراه نماد شیمیایی، عدد اتمی و عدد جرمی بنویسید. (۴ نمره)
نام و نماد شیمیایی عناصر با $79 \leq Z \leq 94$ در زیر آمده است:

^{79}Au طلا	^{80}Hg جیوه	^{81}Tl تالیم	^{82}Pb سرب	^{83}Bi بیس‌موت	^{84}Po پولونیم	^{85}At استاتین	^{86}Rn رادون
^{87}Fr فرانسیم	^{88}Ra رادیم	^{89}Ac اکتینیم	^{90}Th توریم	^{91}Pa پروتاکتینیم	^{92}U اورانیم	^{93}Np نپتونیم	^{94}Pu پلوتونیم

ب- پس از برقرای حالت پایا، کدام نوکلید کمترین فراوانی را خواهد داشت؟ (۱ نمره)

اورانیوم در طبیعت به صورت سه ایزوتوپ اصلی وجود دارد. درصد فراوانی، جرم اتمی و نیم‌عمر این ایزوتوپ‌ها و همچنین ^{226}Ra در زیر آمده‌است:

ایزوتوپ	جرم اتمی (amu)	درصد فراوانی	نیم‌عمر (سال)
^{238}U	۲۳۸٫۰۵۰۸	۹۹٫۲۷	4.5×10^9
^{235}U	۲۳۵٫۰۴۳۹	۰٫۷۳	7.04×10^8
^{234}U	۲۳۴٫۰۴۱۰	ناچیز	2.42×10^5
^{226}Ra	۲۲۶٫۰۲۵۴	۱۰۰	۱۵۹۹

برای اندازه‌گیری فعالیت رادیواکتیو مواد مختلف، از واحد کوری (Ci) استفاده می‌شود. ۱۰۰ Ci به صورت تعداد واپاشی‌های انجام‌شده طی یک ثانیه در یک نمونه‌ی ۱/۱۰۰ گرمی از ^{226}Ra خالص تعریف می‌گردد.

ج- یک نمونه‌ی ۵۰/۱۰ میلی‌گرمی از ^{238}U خالص، پس از گذشت چندین سال بدون آنکه جرم آن به طور قابل توجهی تغییر کند به حالت پایا می‌رسد. فعالیت رادیواکتیو این نمونه (با در نظر گرفتن همه‌ی واپاشی‌های α و β) در حالت پایا چند میکروکوری (μCi) خواهد بود؟ (۳ نمره)

د- فراوانی ^{234}U در یک نمونه‌ی طبیعی از UO_2 چند ppm است؟ ($O = 16$) (۲ نمره)

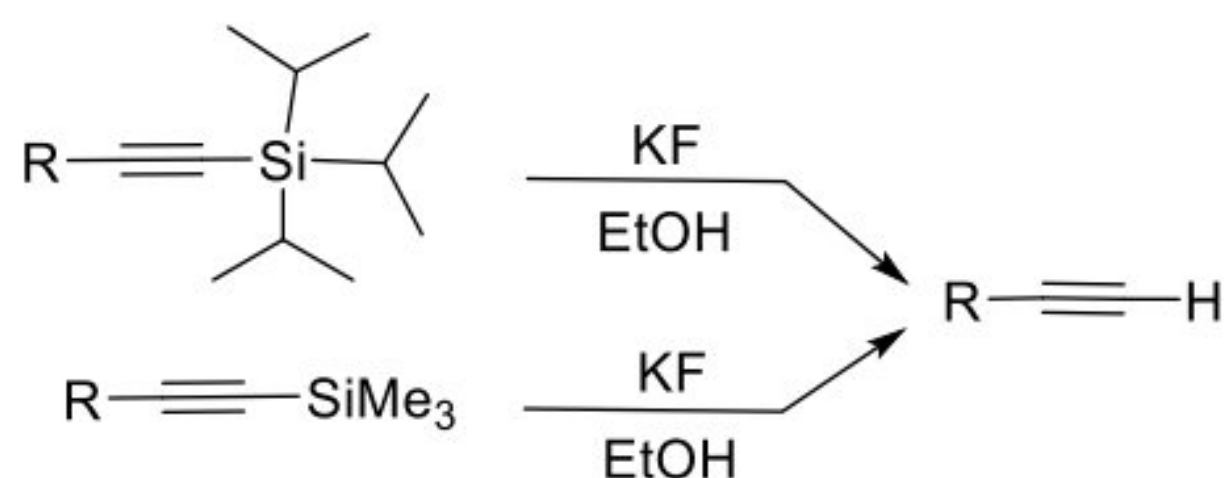
ه- در یک نمونه‌ی طبیعی از کانی اورانیت، به ازای هر اتم ^{226}Ra ، چند اتم اورانیوم وجود دارد؟ (۱ نمره)

و- درصد خلوص نمونه‌ی اورانیت ۷ تنی مورد استفاده توسط ماری کوری چقدر بوده است؟ (۲ نمره)

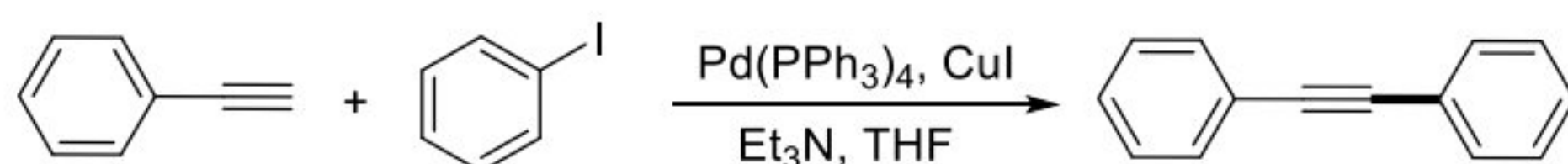
سوال ۶-تشریحی (۱۳ نمره)

جواب سوال را حتما داخل کادرهای داده شده در پاسخ نامه بنویسید.

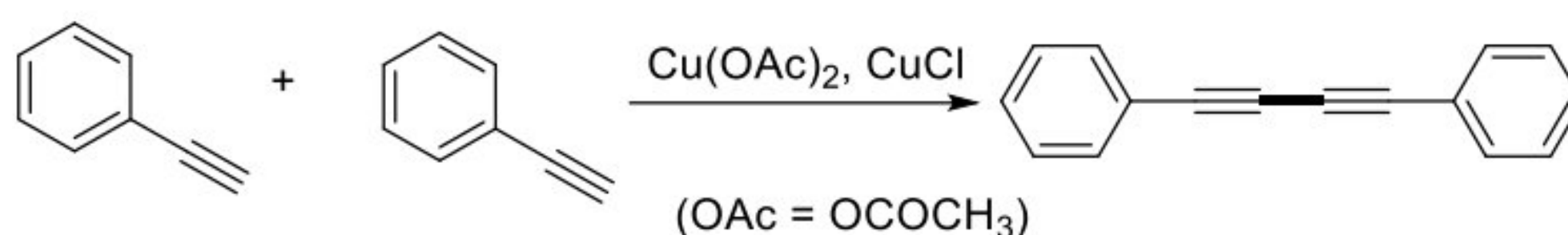
تشکیل پیوند های کربن-کربن به کمک کاتالیزورهای فلزی در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این واکنش ها در سنتز مولکول‌هایی با ساختارهای پیچیده و فراورده‌های طبیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ترکیبات آلی سیلسیم‌دار با ساختارهای ویژه را می‌توان در حضور یون فلورید در شرایط مناسب به آلکین‌های انتهایی تبدیل کرد:



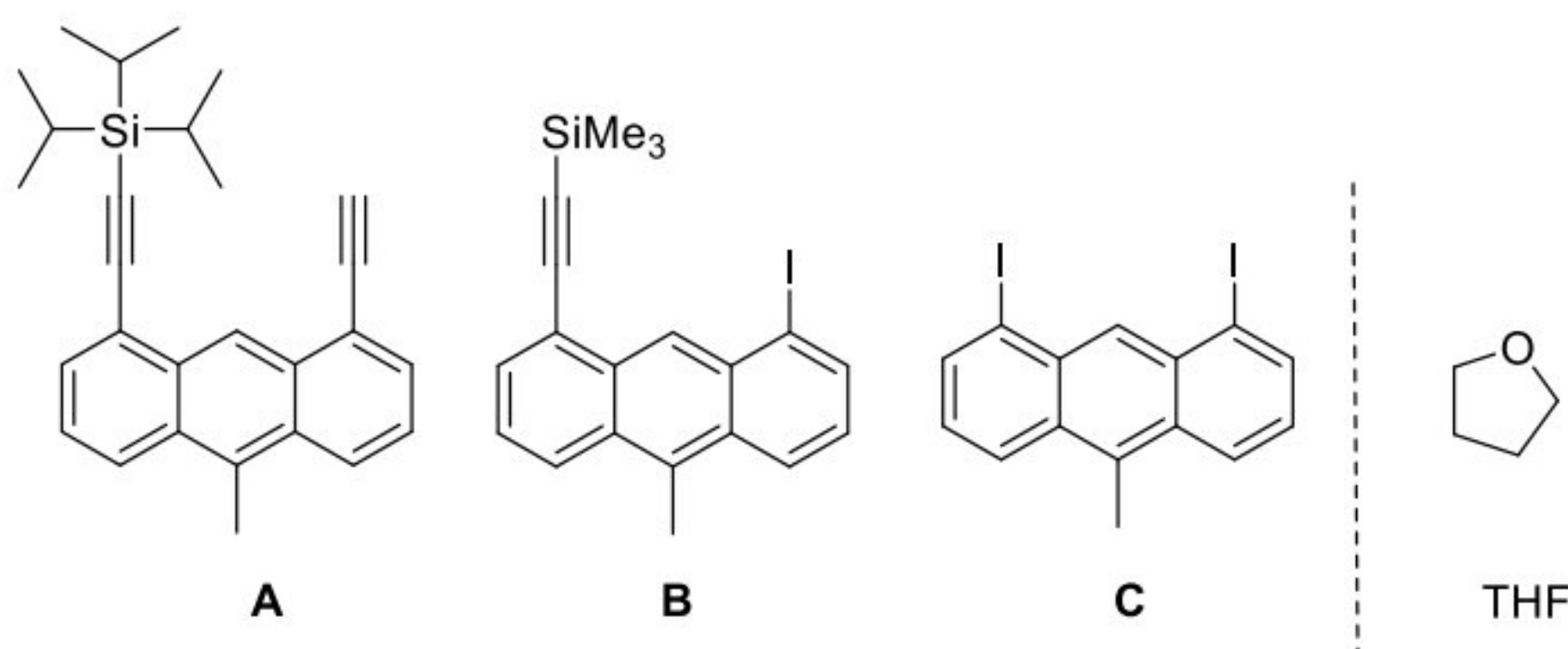
آلکین‌های انتهایی را می‌توان به کمک کاتالیزورهای فلزی در واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن به کار گرفت. یکی از این واکنش‌ها که بین آلکین‌های انتهایی و آریل یدیدها انجام می‌شود به واکنش سونوگاشیرا معروف است:

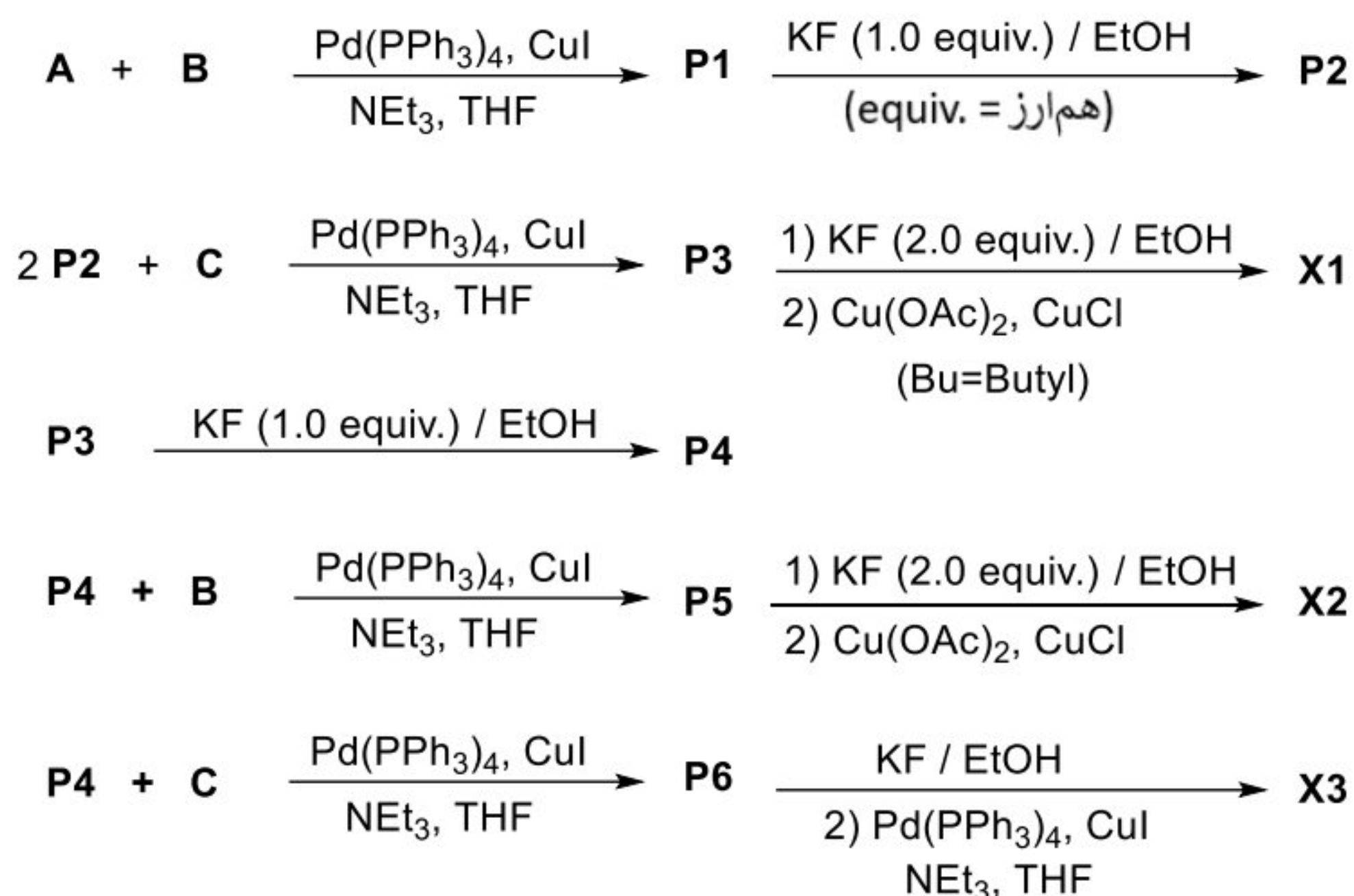


در واکنش دیگری که اولین بار توسط گلایزر گزارش شد، بین آلکین‌های انتهایی به کمک کاتالیزورهای فلزی پیوند جدید کربن-کربن تشکیل می‌شود:



در سال ۲۰۱۲ محققین موفق شدند به کمک واکنش‌هایی نظیر واکنش‌های بالا و با استفاده از مواد اولیه **A**، **B** و **C** مولکول‌هایی با ساختارهای پیچیده مانند **X1**، **X2** و **X3** را سنتز کنند. مراحل سنتز این ترکیبات در زیر نشان داده شده است:





با توجه به اطلاعات داده شده به سوالات زیر پاسخ دهید:

الف- ساختارهای **P1-P6** را رسم کنید. **P2** در ساختار خود گروه ایزوپروپیل دارد. **X1**، **X2** و **X3** از طریق واکنش‌های درون مولکولی به دست می‌آیند. ساختارها را به طور کامل رسم کنید و از استفاده از علامت‌های اختصاری غیر متعارف در نمایش ساختارها خودداری کنید. (میتوانید از Me برای نمایش گروه متیل و *i*-Pr برای نمایش گروه ایزوپروپیل استفاده کنید) (۹ نمره)

ب- با توجه با ساختارهای **X1**، **X2** و **X3** به سوالات زیر پاسخ دهید.

ب-۱- تعداد گروه‌های متیل در **X1** (۱ نمره)

ب-۲- تعداد پیوندهای سه گانه کربن-کربن در **X2** (۱/۵ نمره)

ب-۳- فرمول شیمیایی **X3** (۱/۵ نمره)