

سؤال اول:

الف) جدول زیر، انرژی شبکه‌ی تعدادی جامد یونی را بر حسب کیلوژول بر مول نشان می‌دهد. اعداد ۷۰۴، ۷۸۷، ۲۱۷۶، ۲۵۲۴، ۲۹۲۵ را در جاهای خالی جدول در محل مناسب قرار دهید. (۳ نمره)

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
Li^+	۱۰۳۶	۸۵۳	۸۰۷	۷۵۷	
Na^+	۹۲۳		۷۴۷		۲۶۹۵
K^+	۸۲۱	۷۱۵	۶۸۲	۶۴۹	۲۲۶۰
Be^{2+}		۳۰۲۰	۲۹۱۴	۲۸۰۰	۴۴۴۳
Mg^{2+}	۲۹۵۷		۲۴۴۰	۲۲۲۷	۳۷۹۱
Ca^{2+}	۲۶۳۰	۲۲۵۸		۲۰۷۴	۳۴۰۱

ب) زاویه‌ی پیوند سه مولکول P_4 ، CH_4 و XeF_4 را با هم مقایسه کنید. (از علامت‌های = < > استفاده کنید) (۱/۵ نمره)

پ) اگر طول پیوند گوگرد-اکسیژن در SO_2 ، SO_3 و SO_4^{2-} به ترتیب با a، b و c نشان دهیم، با استفاده از علامت‌های = < > آنها را با هم مقایسه کنید. (۱/۵ نمره)

ت) با توجه به اینکه هیدروژن دارای سه ایزوتوپ 1H ، 2D ، 3T و اکسیژن دارای سه ایزوتوپ ^{16}O ، ^{17}O ، ^{18}O است، امکان تشکیل چند نوع مولکول آب وجود دارد؟ (۱ نمره)

ث) YCl^{2+} و XCl^{2+} هر دو ساختار خمیده دارند و در آرایش الکترون- نقطه‌ای آن‌ها، الکترون جفت نشده‌ای وجود ندارد. اگر X و Y هر دو در یک دوره از جدول تناوبی قرار داشته باشند، فرمول ترکیب هیدروژن‌دار هر یک را بنویسید. (۱ نمره)

--	--

ج) از بین گونه‌های $S_2O_3^{2-}$ ، C_2H_8 ، H_2O_2 ، N_2O ، N_2H_4 ، N_2H_2 ، N_5^+ ، HN_3 ، N_2F^+ ، CH_2N_2 ندارند، مشخص کنید. (نوشتن گونه‌ی اضافی نمره‌ی منفی دارد.) (۱/۵ نمره)

در گونه‌های نیتروژن‌دار غیر حلقوی زیر، با رعایت قاعده‌ی اکتت، به سؤالات (ج)، (ح)، (خ) و (د) پاسخ دهید.



ج) ساختار لوویس گونه یا گونه‌های را که شکل خطی دارند رسم کنید. (نوشتن گونه‌ی اضافی نمره‌ی منفی دارد.) (۱ نمره)

ح) در کدام گونه‌ها عدد اکسایش همه‌ی نیتروژن‌ها منفی است؟ (نوشتن گونه‌ی اضافی نمره‌ی منفی دارد.) (۱/۵ نمره)

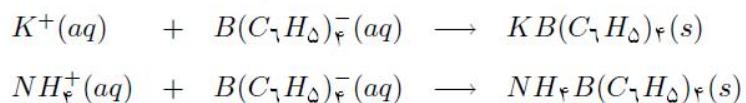
خ) برای N_4H_4 ساختار لوویسی رسم کنید که تنها یک نوع زاویه‌ی پیوند NNN داشته باشد. (۱/۵ نمره)

د) یک ساختار لوویس برای N_5^+ رسم کنید که در آن تنها دو نوع پیوند نیتروژن-نیتروژن (از نظر طول پیوند) وجود داشته باشد.

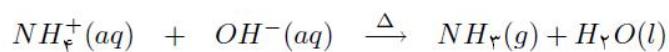
(۱/۵ نمره)

سؤال دوم:

۱/ ۴۷۵ گرم نمونه‌ای حاوی K_2CO_3 ، NH_4Cl و مواد بی‌اثر دیگر در آب حل شده و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود. ۲۵ میلی‌لیتر از محلول فوق، اسیدی شده و با مقدار اضافی از سدیم تترافنیل بورات $Na^+B(C_6H_5)_4^-$ واکنش می‌دهد به طوری که تمامی یون‌های K^+ و NH_4^+ رسوب کنند. وزن رسوب حاصل ۶۱۷ گرم می‌باشد.



۵۰ میلی‌لیتر دیگر از محلول اولیه قلیایی شده و سپس حرارت داده می‌شود تا همه‌ی یون‌های NH_4^+ به صورت NH_3 گازی خارج شود:



سپس محلول حاصل اسیدی شده و در نتیجه‌ی واکنش با مقدار اضافی از سدیم تترافنیل بورات، ۵۵۲ گرم رسوب تولید می‌کند. درصد وزنی NH_4Cl و K_2CO_3 را در نمونه‌ی جامد اولیه محاسبه کنید. (۱۵ نمره)

$$KB(C_6H_5)_4 = 358/33, \quad NH_4B(C_6H_5)_4 = 337/27, \quad K_2CO_3 = 138/21, \quad NH_4Cl = 53/49 \text{ g/mol}$$

سؤال سوم:

محلول سدیم‌هیدروکسید را می‌توان از واکنش سدیم‌کربنات با آهک هیدراته، $Ca(OH)_2$ ، تهییه کرد. به این منظور معمولاً آهک را به صورت اضافی استفاده می‌کنند و پس از تکمیل واکنش، آهک واکنش نداده که نام محلول می‌باشد همراه با رسوب حاصل از واکنش صاف شده و جدا می‌گردد.

الف) معادله واکنش را نوشه و موازنه کنید. (۳ نمره)

ب) در یک آزمایش ۹۵۹/۳ گرم سدیم کربنات متبلور، $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$ ، در مقداری آب حل شده و پس از واکنش با مقدار اضافی آهک هیدراته، $Ca(OH)_2$ ، رسوبات حاصل صاف می‌شود. محلول زیر صافی به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شده و با ۱ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غایظ با درصد وزنی ۹۸٪ و چگالی ۱/۸۵ g/cm³ خشی می‌شود. مقدار x را در نمونه‌ی سدیم کربنات متبلور محاسبه کنید. (۸ نمره)

پ) اگر وزن رسوب باقی‌مانده پس از صاف کردن، ۲۱۹/۲ گرم باشد، مقدار آهک هیدراته‌ی اولیه چند برابر مقدار مورد نیاز به کار رفته است؟ (۴ نمره)

$$Ca = 40, C = 12, O = 16, S = 32, Na = 23, H = 1 \text{ g/mol}$$

سؤال چهارم:

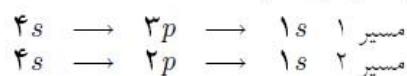
براساس مدل اتمی بوهر، هنگامی که الکترون در اتم هیدروژن از یک تراز انرژی با n بالاتر به ترازی با n پایین تر انتقال می‌یابد، نوری متناسب با اختلاف انرژی دو تراز نشر می‌کند. اگر طیف نشری اتم هیدروژن را براساس مدل کوانتمویی اتم بررسی کنیم، باید علاوه بر عدد کوانتمویی اصلی (n)، عدد کوانتموی اوربیتالی (ℓ) را نیز در نظر بگیریم و انتقال الکترون را بین دو اوربیتال اتمی به صورت:

$$n_2, \ell_2 \rightarrow n_1, \ell_1$$

نشان دهیم که در آن n_1 و n_2 به ترتیب اعداد کوانتمویی تراز پایینی و تراز بالایی و ℓ_1 و ℓ_2 به ترتیب اعداد کوانتمویی مربوط به آن‌ها هستند. براساس این مدل، علاوه بر شرط $n_2 > n_1$ باید شرط زیر برقرار باشد تا انتقال مربوطه مجاز (امکان‌پذیر) بوده و در طیف نشری قابل مشاهده باشد:

$$\Delta\ell = \ell_2 - \ell_1 = \pm 1$$

بنابراین به عنوان مثال اگر الکترون اتم هیدروژن برانگیخته شده و به اوربیتال $4s$ ($\ell = 0$, $n = 4$) منتقل شده باشد، تنها دو مسیر مجاز برای بازگشت آن به اوربیتال $1s$ (حالت پایه) وجود خواهد داشت:



با توجه به شرایط ذکر شده در بالا، همه مسیرهای مجاز برای بازگشت الکترون اتم هیدروژن از اوربیتال $1s$ به اوربیتال $5d$ از طریق نشر نور را مانند مثال فوق بنویسید. توجه: از نوشتمن مسیرهایی که طبق شرایط بالا مجاز نیستند خودداری کنید. به ازای هر مسیر نادرست نمره‌ی یکی از مسیرهای درست کم می‌شود. (۹ نمره)

ادامه‌ی سوال چهارم:

ب) برای اتم هیدروژن و یون‌های تک‌الکترونی مانند He^+ ، انرژی الکترونی E_n در اوربیتال‌ها از معادله‌ی زیر به دست می‌آید که در آن n عدد کوانتومی اصلی، Z عدد اتمی و E_n انرژی بر حسب ژول است که به ℓ بستگی ندارد:

$$E_n = -2/18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2}$$

انرژی فوتون منتشر شده در اثر انتقال الکترونی $4s \rightarrow 5p$ در یون He^+ را محاسبه کنید. (۳ نمره)

پ) انرژی سومین یونش اتم Li را بر حسب kJ/mol به دست آورید. (۳ نمره)

سؤال پنجم:

الف) واکنش زیر یکی از مرحله‌های مهم خالص‌سازی سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای است:



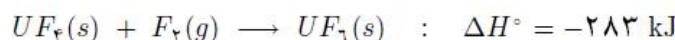
اگر در موقع انجام کامل این واکنش موازن شده در فشار ثابت، ۵ کیلوژول کار تغییر حجم به درون سامانه‌ی واکنش راه یابد، ΔE° واکنش بر حسب کیلوژول با رعایت علامت جبری چه مقدار است؟ (۱/۵ نمره)

$$\Delta E^\circ = \boxed{\quad} \text{ kJ}$$

ب) آنتالپی استاندارد تشکیل $(UO_2(s), H_2O(g) \text{ و } HF(g))$ را بر حسب کیلوژول بر مول به ترتیب برابر با -242 ، -221 و -1085 است. طرف دوم تساوی‌های زیر را در شرایط یکسان و با رعایت علامت جبری کامل کنید. (از معادله‌ی بخش (الف) کمک بگیرید). (۳ نمره)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(UF_4(s)) &= \boxed{\quad} && \text{(به صورت یک معادله‌ی نمادی)} \\ &= \boxed{\quad} \text{ kJ} && \text{(پاسخ عددی)} \end{aligned}$$

پ) واکنش زیر مرحله‌ی مهم دیگری در خالص‌سازی سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای است:



طرف دوم تساوی‌های زیر را در شرایط یکسان و با رعایت علامت جبری کامل کنید. (۳ نمره)

$$\Delta H^\circ(UF_6(s)) = \boxed{\quad} \text{ kJ} \quad \text{تشکیل}$$

ت) (۸) $UF_6(s)$ یکی از چند ترکیب معدنی جامد و فرار با دمای جوش تقریبی 56°C است که به آسانی به $UF_6(s)$ که ماده‌ی اصلی در چرخه‌ی غذی سازی اورانیوم است تصعید می‌شود (آنالپی تصعید آن 50°C می‌باشد). گرمای لازم برای تصعید $1/76$ کیلوگرم $(UF_6(s))$ در فشار ثابت در شرایط یکسان کدام است؟ (۱/۵ نمره)

$$q_P = \boxed{\quad} \text{ kJ}$$

ث) با فرض مساوی بودن آنتالپی تصعید مولی $UF_4(s)$ و $UF_6(s)$ و اینکه آنتروپی استاندارد مولی $(F_2(g), UF_4(g) \text{ و } UF_6(g))$ بر حسب kJ/mol در شرایط سؤال به ترتیب برابر با 300 ، 203 و 376 باشد، طرف دوم تساوی‌های داده شده را برای واکنش زیر کامل کنید. (دما در تمام بندهای این سؤال را K در نظر بگیرید، علامت جبری و واحد را رعایت کنید). (۴/۵ نمره)



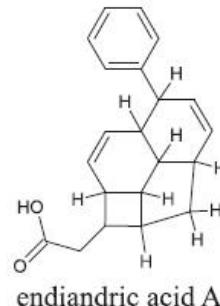
$$\Delta H^\circ = \boxed{\quad} \text{ kJ} , \Delta S^\circ = \boxed{\quad} \text{ J/K} , \Delta G^\circ = \boxed{\quad} \text{ J}$$

ج) گزینه‌ی درست را برای واکنش داده شده در شرایط (ث) مشخص نمایید. (در یکی از خانه‌ها علامت ضربدر بزنید). (۱/۵ نمره)

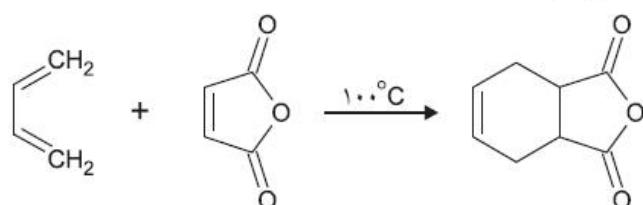
به حالت تعادل است ، خود به خود انجام می‌شود ، غیر خود به خودی است

سؤال ششم:

در سال ۱۹۲۸ دو شیمیدان معروف به نام‌های دیلز (Kurt Alder) و آلدر (Otto Diels) واکنشی را کشف کردند که بعدها به نام واکنش دیلز - آلدر معروف شد. به خاطر اهمیت این واکنش و کاربردهای فراوان آن در شیمی آلی جایزه‌ی نوبل سال ۱۹۵۰ به این دو نفر تعلق گرفت. endiandric acid A از جمله ترکیباتی است که برای سنتز (تهییه) آن از واکنش دیلز - آلدر کمک گرفته شده است:

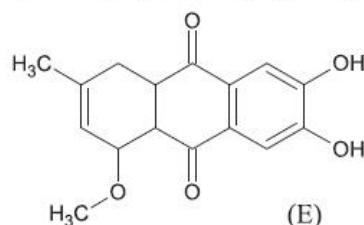


مثالی از واکنش دیلز - آلدر در زیر دیده می‌شود:



الف) انجام واکنش فوق با تشکیل تعداد $\boxed{\quad}$ پیوند همراه است. (۲ نمره)

ترکیب E به کمک واکنش دیلز - آلدرو طی یک مرحله از دوماده‌ی اولیه‌ی مناسب S1 و S2 تهییه می‌شود.

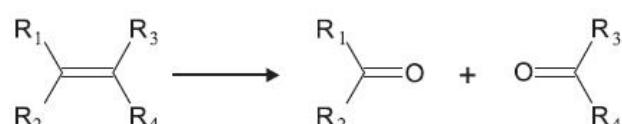


ب) ساختارهای S1 و S2 را رسم کنید. (۳ نمره)

سیکلول پنستادی ان (B) در دمای محيط فعالیت بالایی دارد و به آهستگی از طریق واکنش دیلز - آلدرو به دی‌سیکلول پنستادی ان (C) با فرمول مولکولی $C_{12}H_{12}$ تبدیل می‌شود. دی‌سیکلول پنستادی ان (C) با مصرف دو مول گاز هیدروژن به طور کامل اشباع شده و به ترکیب D تبدیل می‌شود. ساختارهای C و D را رسم کنید. (۴ نمره)

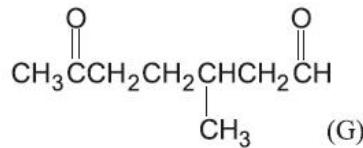


پیوندهای دوگانه‌ی کربن - کربن در مجاورت گاز اوزون، در واکنشی موسوم به اوزونولیز شکسته شده و به آلدهیدها و کتونها تبدیل می‌شوند:



ادامه‌ی سؤال ششم:

پ) ترکیب M با فرمول مولکولی C_8H_{14} به کمک واکنش دیلز - الدر از مواد اولیه‌ی S3 و S4 تحت شرایط مناسب تهیه می‌شود. از اوزونولیز M ، ترکیب G به دست می‌آید.



در واکنش تهیه‌ی M از مواد اولیه‌ی S3 و S4 در شرایط فوق، تشکیل محصول دیگری (N) نیز انتظار می‌رود که ایزومر ساختاری ترکیب M محسوب می‌شود. ساختارهای N ، M ، S3 و S4 را رسم کنید. (۴ نمره)

S1	S2	C	D
S3	S4	M	N