



# مشاوره تحصیلی هیا

تخصصی ترین سایت مشاوره کشور

تماس با مشاوران ما، با شماره گیری

۹۰۹۹۰۷۵۳۰۵

از طریق تلفن ثابت



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](http://ysc.medu.gov.ir)

# هيوآ تخصصی ترين سايت مشاوره کشور

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





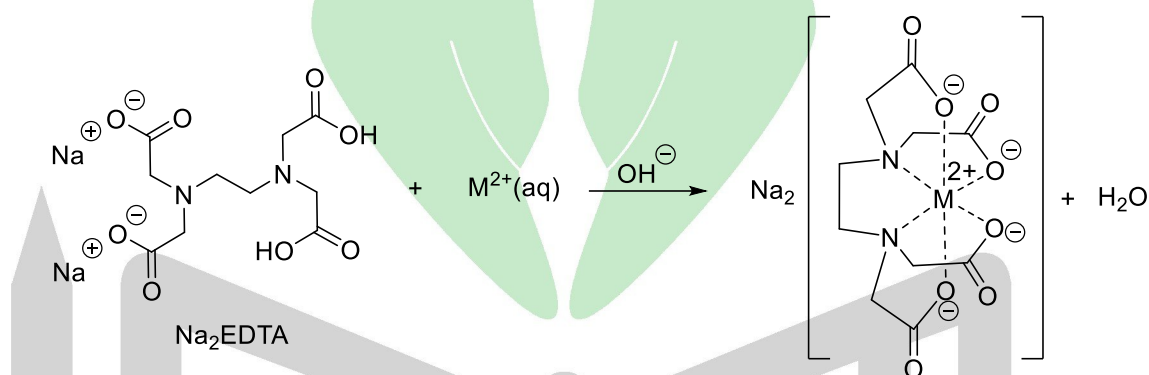


### سوال ۱- تشریحی (۱۸ نمره): بلورهای معدنی

از واکنش محلول ترکیب **A** با محلول ترکیب رنگی **B**، محصول **C** و رسوب سفید نامحلول **D** حاصل می شوند (واکنش **I**). سپس رسوب **D** صاف شده و از تبلور محلول زیرصافی، ترکیب **C** بدست می آید. اگر به رسوب **D** محلول آمونیاک اضافه شود، این رسوب حل می شود. اگر pH محلول حاصل با نیتریک اسید، اسیدی شود ترکیب **D** مجدداً رسوب می کند. ترکیب **C** در سیستم بلوری اورتورومبیک با ابعاد سلول واحد  $۱۳/۹۸$ ،  $۵/۵۴$  و  $۱۳/۳۹$  آنگستروم و چگالی  $۲/۲۴$  گرم بر سانتی متر مکعب متبلور می شود. اگر  $۱/۷۵$  گرم از ترکیب **C** در آب حل شود، با افزودن  $۲۵$  میلی لیتر از محلول اگزالیک اسید یک مولار در حضور اسید کافی، محلول حاوی ترکیب **C** بی رنگ می شود (واکنش **II**). برای تعیین میزان یون های فلزی موجود در ترکیب **C** از تیتراسیون کمپلکسومتری استفاده می شود (واکنش **III**). محلول حاصل از واکنش **II** با افزودن باز و  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  وارد واکنش **III** می شود. این محلول با  $۱۵$  میلی لیتر محلول  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  یک مولار تیترومی شود.

( راهنمایی : بخشی از ترکیب **C** به فرم یون فلزی آب پوشیده  $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  است.)

واکنش **III** :



(EDTA با همه یون های فلزی با بار  $+۲$  در سوال واکنش می دهد)

اگر ترکیب **C** را حرارت دهیم، در دمای  $۱۰۰$  درجه سلسیوس  $۲۰/۵۸$  درصد وزن آن کاهش می یابد و به ترکیب **E** تبدیل می شود با ادمه حرارت در دمای  $۶۰۰$  درجه سلسیوس  $۱۸/۲۹$  درصد دیگر از وزن ترکیب **C** کاسته شده و ترکیب **F** تشکیل می شود (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) واکنش های **I**، **II** و **IV** را بنویسید و موازنه کنید.

۴-۱) (۴ نمره) تعداد کل الکترون های جفت نشده در سلول واحد ترکیب **C** و **F** را مشخص کنید.

### سوال ۲-تشریحی (۱۶ نمره): حلالیت و آب تبلور

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

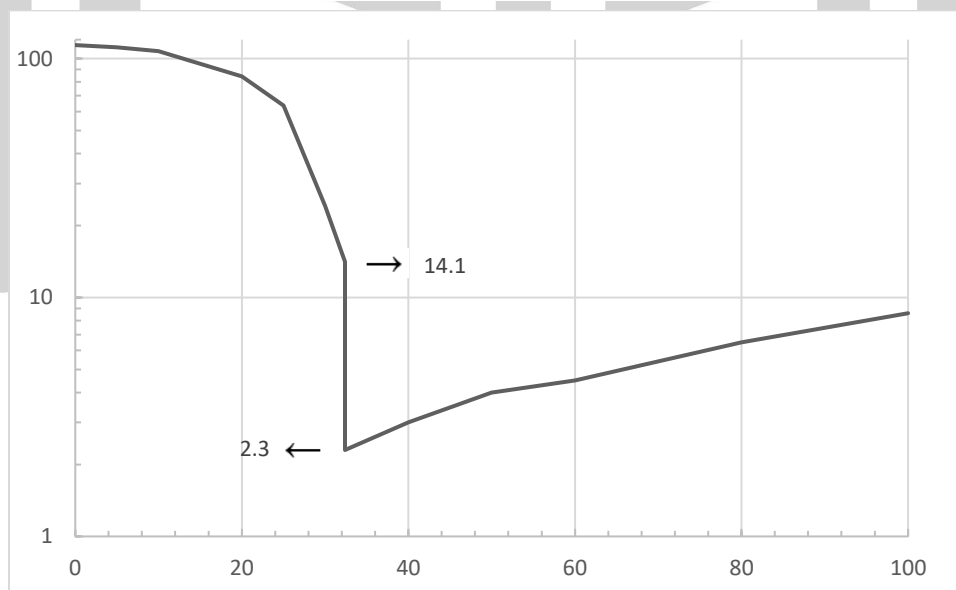
چگالی آب را یک گرم بر سانتی‌متر مکعب فرض کنید.

۱-۲) (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 آن قدر 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 به‌دست آمده را [در مقیاس لگاریتمی] نشان می‌دهد:

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



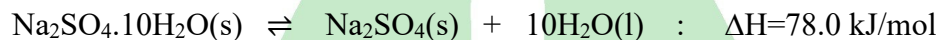
## سوالهای تشریحی مرحله دوم سی و ششمین دوره المپیاد شیمی

در این نمودار، در دمای  $32/4$  درجه سلسیوس جهشی ناگهانی از عدد  $14/1$  گرم به  $2/3$  گرم مشاهده می شود.

۳-۲) (۳ نمره) غلظت تعادلی  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  در دمای  $32/4$  درجه سلسیوس چند گرم بر  $100$  میلی لیتر آب خواهد بود؟

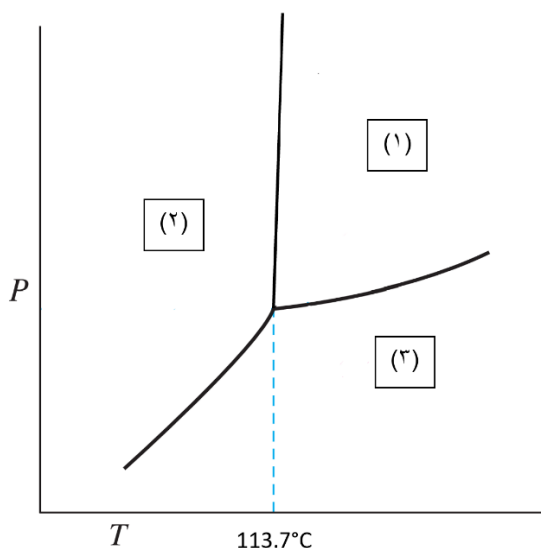
۴-۲) (۳ نمره) اگر مقدار  $149$  گرم از محلول اشیباعی از سدیم سولفات در دمای  $40$  درجه را تا دمای  $25$  درجه سلسیوس خنک کنیم، جرم جامد رسوب کرده را محاسبه نمایید.

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 همه ی فصول سال  $75$  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، نمک های هیدراته آب تبلور خود را به صورت بخار آب از دست می دهند و به نمک خشک تبدیل می شوند. فعالیت مایعات و جامدات را  $1$  در نظر بگیرید. آنتالپی واکنش ها را مستقل از دما فرض کنید.)



### سوال ۳-تشریحی (۱۶ نمره): تعادلات فاز و واکنش های شیمیایی

شکل زیر دیاگرام فاز شماتیک برای ید را نشان می دهد. منحنی های موجود در این دیاگرام، شرایط دما و فشاری را نشان می دهند که دو فاز مختلف از ماده با یکدیگر در حالت تعادل هستند. فرض کنید که آنتالپی و آنتروپی همه ی فرآیندها تقریباً مستقل از دما باشند. اطلاعات مورد نیاز در جدول داده ها در انتهای سوال داده شده است.



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

۲-۳ (۲ نمره) با توجه به اطلاعات موجود در سوال، فشار نقطه سه گانه را برای ید بر حسب میلی متر 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 می کنیم. این سیلندر به گونه ای طراحی شده است 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  $I_2$  می ریزیم.

۴-۳ (۳ نمره) اگر این سیلندر را تا دمای  $130$  درجه ی 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 می داریم.

۵-۳ (۳ نمره) محاسبه کنید که در حالت تعادل، جرم کل مواد غیر گازی موجود در این ظرف در دمای اتاق چند گرم خواهد بود؟ در این ظرف  $ICl$ ، که مایعی قرمز رنگ با نقطه جوش نرمال  $97.1$  درجه ی سلسیوس است، تشکیل می شود.

۶-۳ (۳ نمره) ظرف بخش ۵-۳ سوال را تا چه دمایی حرارت دهیم تا دیگر مایع قرمز رنگ 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 = $T_b^\circ$			

جدول داده ها

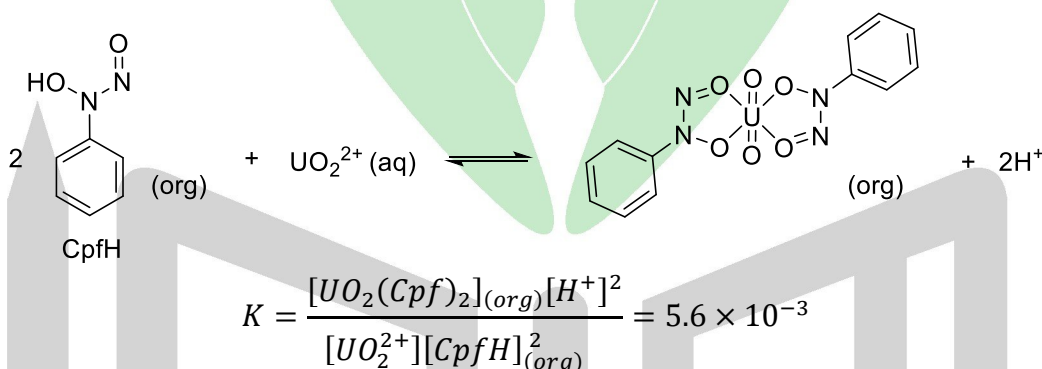
### سوال ۴-تشریحی (۱۰ نمره): تعیین غلظت اورانیوم

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:

نمونه ای از سنگ اورانیوم را در شرایط مناسب حل کرده و تمام اورانیوم آن را به  $UO_2^{2+}$  اکسید می کنیم. ۱۰ میلی لیتر از این محلول به یک کیف جداسازی منتقل می شود. برای جلوگیری از دخالت یون های فلزی دیگر موجود در نمونه ( $Th^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) در فرآیند جداسازی، ۷۵ میلی لیتر از محلول **A** به آن اضافه می شود. محلول حاصل را **B** می نامیم. محلول **A** به صورت زیر تهیه می شود:

۳ میلی لیتر محلول پتاسیم فلورید ۱۰ درصد با چگالی ۱/۰۷ گرم بر سانتی مترمکعب به ۳۵ میلی لیتر محلول آمونیم کلرید ۱۰ درصد با چگالی ۱/۰۳ گرم بر سانتی مترمکعب اضافه شده و سپس حجم محلول حاصل به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده می شود.

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



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

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

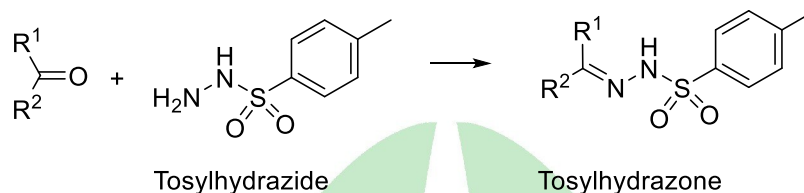
اگر بخش قبل را حل نکردید، برای ادامه حل سوال حجم HCl اضافه شده را ۱ میلی لیتر فرض کنید.

۴-۲ (۴ نمره) بعد از برقراری تعادل و جداسازی فاز آبی و آلی، میزان فعالیت رادیواکتیو فاز آلی، برابر ۷/۲۶ بکرل (Bq) اندازه گیری شده است. غلظت اولیه ی اورانیل در محلول مجهول اولیه بر حسب میکرومولار و بازده ی 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 باقی مانده در محلول آبی را یک بار دیگر با ۲۰ میلی لیتر 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 توسیل هیدرازون ها در سنتز

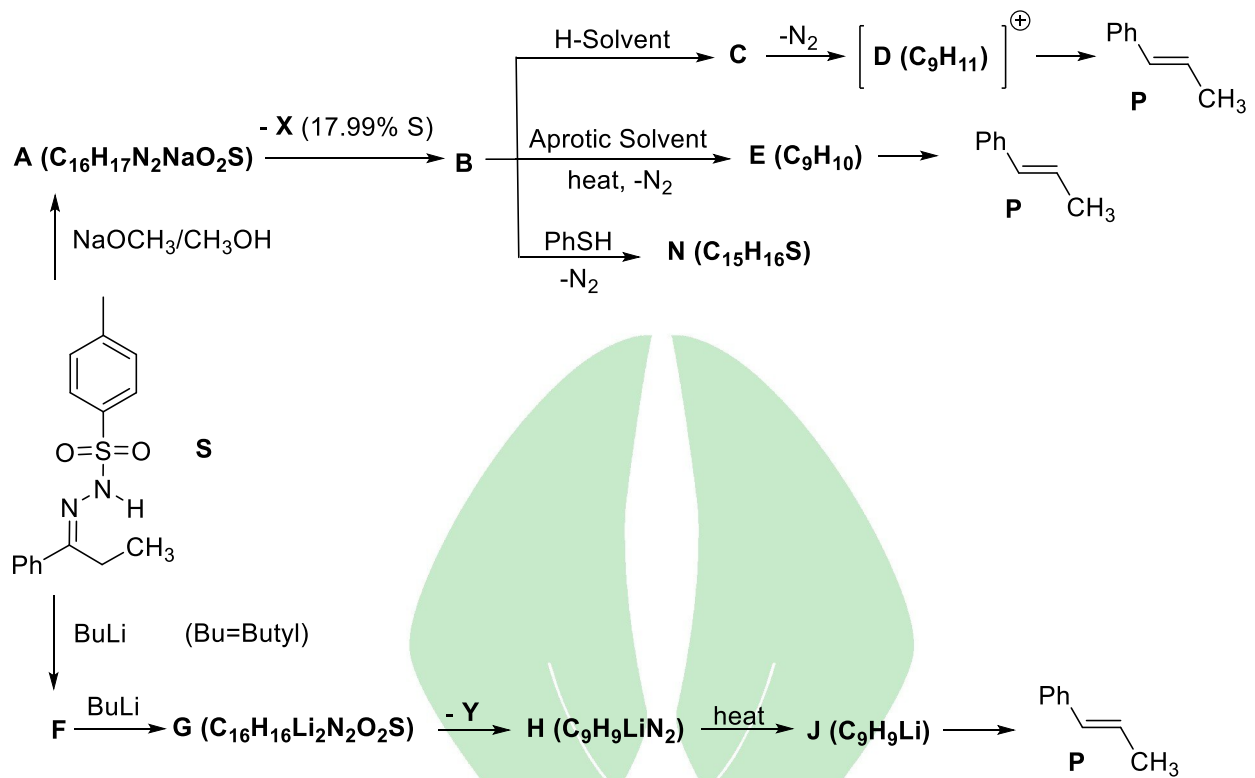
توسیل هیدرازون ها را می توان از طریق واکنش تراکمی (همراه با از دست دادن آب) کتون ها و توسیل هیدرازیدها تهیه کرد:



توسیل هیدرازون ها کاربرد زیادی در سنتز آلی دارند. به عنوان مثال، از واکنش توسیل هیدرازون S (شکل ۱) با باز در شرایط مناسب نمک A تشکیل می شود. نمک A با از دست دادن X که درصد جرمی گوگرد در آن ۱۷/۹۹ است، به حدواسط B تبدیل می شود. حدواسط B در حلال های پروتونی (H-Solvent) پروتون می گیرد و به حدواسط C تبدیل می شود. حدواسط C با از دست دادن گاز نیتروژن به گونه کاتیونی D تبدیل می شود. D در شرایط واکنش محصول P را بدست می دهد. از طرف دیگر اگر حدواسط B در حلالی که پروتون نمی دهد (Aprotic Solvent) حرارت داده شود، با از دست دادن گاز نیتروژن حدواسط E را می دهد که مجدداً در شرایط واکنش به محصول P تبدیل می شود. E حدواسطی است که اکتت نیست. در واکنشی دیگر وقتی توسیل هیدرازون S در مجاورت یک اکی والان از باز بوتیل لیتیم قرار می گیرد حدواسط F بدست می آید که ساختاری شبیه A دارد. از واکنش F با اکی والان دوم از باز بوتیل لیتیم حدواسط G تشکیل می شود که با از دست دادن Y که ساختاری شبیه X دارد به حدواسط H تبدیل می شود. حدواسط H در اثر حرارت، گاز نیتروژن از دست می دهد و به نمک J تبدیل می شود. J با گرفتن پروتون به محصول P تبدیل می شود.

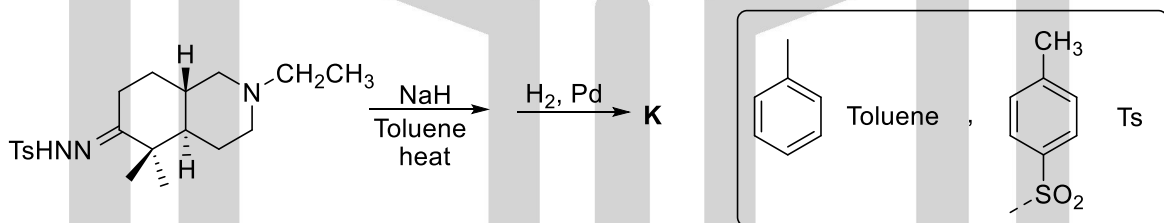
حدواسط هایی با ویژگی ساختاری B کاربردهای سنتزی زیادی دارند. به عنوان مثال از واکنش B با تیوفنول، محصول N بدست می آید.

۵-۱ (۱۳ نمره) ساختار کلیه ترکیبات مجهول در شکل ۱ را رسم کنید. برای رسم ساختارها کلیه اتم های هیدروژن و بیوندها را نمایش دهید. در غیر این صورت نمره ای تعلق نمی گیرد. برای نمایش گروه فنیل (Ph) از همین علامت اختصاری استفاده کنید. از کلیه واکنش های جانبی و نوآرایی در کلیه مراحل صرف نظر کنید.

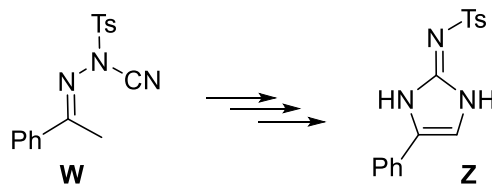


شکل ۱

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



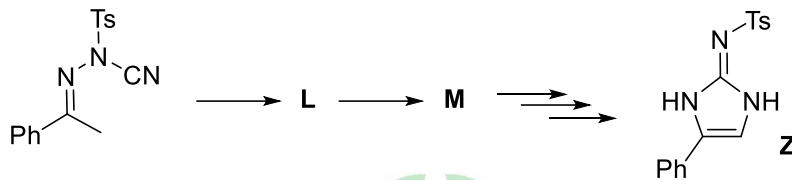
ترکیب N-سیانو توسیل هیدرازون (**W**) را می توان از توسیل هیدرازون معادل آن تهیه کرد. از N-سیانو توسیل هیدرازون ها می توان ترکیبات ارزشمند هتروسیکل، نظیر ترکیب (**Z**)، را تهیه کرد.



# هیوا تخصصی ترین سایت مشاوره کشور

## 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 می دهد. سپس L از طریق یک واکنش [۳،۳]-سیگماتروپی حدواسط M را می دهد. در ادامه، حدواسط M طی چند مرحله به محصول هتروسیکل (Z) مورد نظر تبدیل می شود.



توجه: در واکنشهایی به نام واکنشهای سیگماتروپی، کلیه تغییرات پیوندی، شامل تبدیل پیوندهای سیگما و پای (دوگانه یا سه گانه)، در یک مرحله انجام می شوند و یک نوآرایی صورت می گیرد. 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 نمره ای تعلق نمی گیرد. برای نمایش گروههای فنیل (Ph) و توسیل (Ts) از همین علامت های اختصاری استفاده کنید.