



- فقط با خودکار بنویسید. ماشین حساب شما باید از نوع غیر قابل برنامه‌ریزی باشد.
- این دفترچه آزمون نظری شامل ۶۳ صفحه است (به جز دستورالعمل عمومی).
- این آزمون شامل ۹ مسأله است.
- برای کامل کردن این آزمون ۵ ساعت زمان دارید.
- به محض داده شدن دستور شروع می‌توانید شروع کنید.
- تمام نتایج و پاسخ‌ها باید با خودکار در کادرهای مشخص‌شده در برگه‌های پاسخ‌نامه نوشته شود. می‌توانید از پشت برگه‌های سؤال به‌عنوان چرکنویس استفاده کنید. توجه کنید که به جواب‌های نوشته‌شده در خارج از کادرهای مشخص‌شده نمره‌ای تعلق نمی‌گیرد.
- هر جا که لازم است محاسبات مربوط به پاسخ‌ها را هم در کادرها بنویسید. برای گرفتن نمره کامل علاوه بر نوشتن پاسخ درست باید نشان دهید که روی سؤالات کار کرده‌اید.
- مراقب آزمون ۳۰ دقیقه قبل از دستور توقف اخطار خواهد داد.
- وقتی دستور توقف داده شد باید کار را متوقف کنید. اگر از نوشتن دست بردارید برای آزمون شما نمره صفر منظور خواهد شد.
- نسخه انگلیسی رسمی دفترچه آزمون بنا به درخواست شما و تنها برای رفع ابهام در اختیارتان قرار خواهد گرفت.
- شما مجاز نیستید بدون گرفتن اجازه صندلی خود را ترک کنید. اگر به کمک نیاز داشتید (مشکل ماشین‌حساب، نیاز به استفاده از سرویس بهداشتی، ...) دست خود را بالا ببرید و منتظر مراقب بمانید.

موفق باشید!



شماره مسأله	عنوان	نمره سؤال	کل	درصد در نمره کل
۱	دو مورد از زیبایی‌های ترکیه: گربه وان و گربه آنکارا	۲۴		۸
۲	داستان یک حدواسط فعال	۷۷		۱۰
۳	($\pm$)-کوئولسین	۵۱		۸
۴	تقارن مهم است!	۶۶		۱۰
۵	قونیه، هویج، بتاکاروتن، ویتامین آ، سیستم ایمنی، بینایی	۱۰۰		۱۴
۶	ترمودینامیک در یک سفر بین‌ستاره‌ای	۸۰		۱۲
۷	فتالوسیانین‌ها	۸۵		۱۲
۸	ترکیبات بور و ذخیره‌سازی هیدروژن	۵۸		۱۴
۹	تعیین مقدار یون‌های فلزات سنگین	۱۰۰		۱۲
	جمع کل	۶۴۱		۱۰۰



ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*



G0-4

Farsi (Iran)

ثابت‌های فیزیکی و معادله‌ها



$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$	عدد آووگادرو
$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$	ثابت بولتسمان
$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	ثابت جهانی گازها
$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	سرعت نور
$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$	ثابت پلانک
$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	ثابت فارادی
$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$	جرم الکترون
$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$	فشار استاندارد
$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$	فشار اتمسفری
273.15 K	دمای صفر مقیاس سلسیوس
$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$	۱ پیکومتر (pm)
10^{-9} m	۱ نانومتر (nm)
$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$	
$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$	
$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$	
$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$	بار الکترون
$PV = nRT$	معادله گاز ایده‌آل



$H = U + PV$	آنتالپی
$G = H - TS$	انرژی آزاد گیبس
$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$	
$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$	
$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ که q_{rev} گرمای فرایند برگشت پذیر است.	تغییر آنتروپی
$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (برای انبساط همدمای یک گاز ایده آل)	تغییر آنتروپی
$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$	معادله نرنست
$E = \frac{hc}{\lambda}$	انرژی یک فوتون
	قانون سرعت انتگرال گیری شده
$[A] = [A]_0 - kt$	مرتبه صفر
$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$	مرتبه اول
$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	مرتبه دوم
$k = Ae^{-E_a/RT}$	معادله آرنیوس
$y = mx + n$	معادله منحنی کالیبراسیون خطی
$A = \varepsilon lc$	معادله لامبرت-بیر



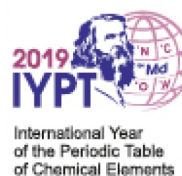
G0-7

Farsi (Iran)

جدول تناوبی عناصرها

1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		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 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		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 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		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 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

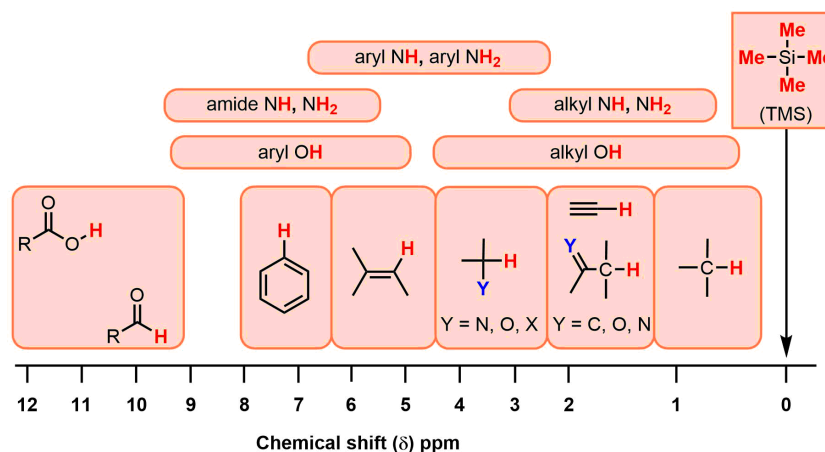


Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry



جابه‌جایی‌های شیمیایی H-NMR



ثابت‌های جفت‌شدگی متداول

vicinal $^3J = 6-8 \text{ Hz}$	geminal $^2J = 2-15 \text{ Hz}$ (diastereotopic hydrogens)	geminal $^2J = 0 \text{ Hz}$ (homotopic hydrogens)
trans $^3J = 12-18 \text{ Hz}$	cis $^3J = 7-12 \text{ Hz}$	vicinal $^3J = 2-12 \text{ Hz}$ (depends on dihedral angle)
$^2J = 6-9 \text{ Hz}$ (ortho) $^3J = 1-3 \text{ Hz}$ (meta) $^4J = 0-1 \text{ Hz}$ (para)	allylic $^3J = 3-11 \text{ Hz}$ (depends on dihedral angle)	geminal $^2J = 0.5-3 \text{ Hz}$

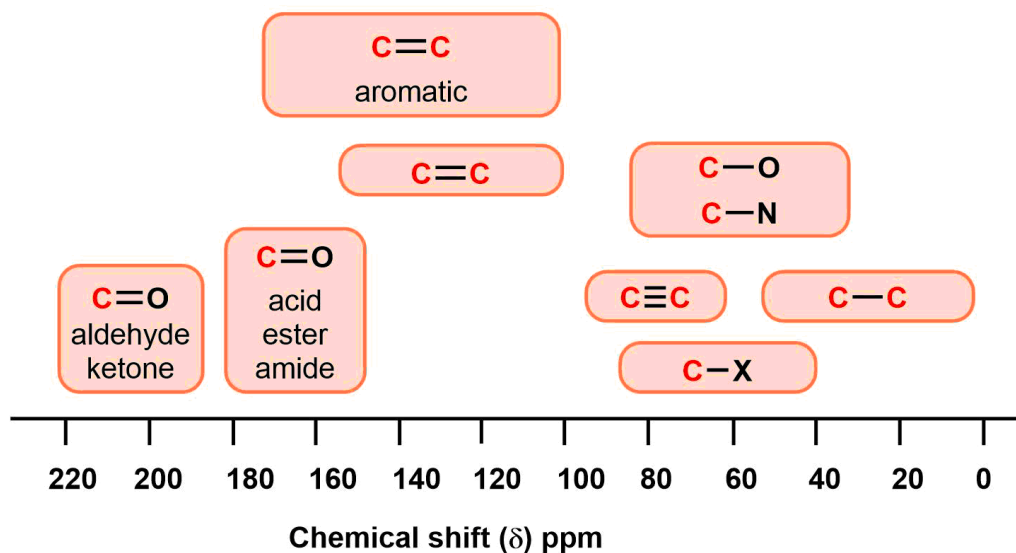




G0-10

Farsi (Iran)

جابه‌جایی‌های شیمیایی NMR کربن ۱۳





جدول فرکانس جذبی IR

شدت	ناحیه فرکانس جذبی (cm ⁻¹)	نوع ارتعاش	گروه عاملی
الکل			
قوی، پهن	3200-3600	(کشش، با پیوند هیدروژنی)	O-H
قوی، تیز	3500-3700	(کشش، آزاد)	
قوی	1050-1150	(کشش)	C-O
آلکان			
	2850-3000	کشش	C-H
متغیر	1350-1480	خمش	
آلکن			
متوسط	3010-3100	کشش	=C-H
قوی	675-1000	خمش	
متغیر	1620-1680	کشش	C=C
آلکیل هالید			
قوی	1000-1400	کشش	C-F
قوی	600-800	کشش	C-Cl
قوی	500-600	کشش	C-Br
قوی	500	کشش	C-I
آلکین			
قوی، تیز	3300	کشش	C-H
متغیر، در آلکین‌های متقارن دیده نمی‌شود.	2100-2260	کشش	C≡C



G0-12

Farsi (Iran)

جدول فرکانس جذبی IR

آمین			
N-H	کشش	3300-3500	متوسط (آمین‌های نوع اول دو نوار دارند، آمین‌های نوع دوم یک نوار که معمولاً بسیار ضعیف است)
C-N	کشش	1080-1360	متوسط - ضعیف
N-H	خمش	1600	متوسط
آروماتیک			
C-H	کشش	3000-3100	متوسط
C=C	کشش	1400-1600	متوسط - ضعیف، نوارهای چندگانه
کربونیل			
C=O	کشش	1670-1820	قوی
اسید			
C=O	کشش	1700-1725	قوی
O-H	کشش	2500-3300	قوی، بسیار پهن
C-O	کشش	1210-1320	قوی
آلدئید			
C=O	کشش	1720-1740	قوی
C-H	قوی	2720-2750 & 2820-2850	متوسط، دو پیک
آمید			
C=O	کشش	1640-1690	قوی
N-H	کشش	3100-3500	در حالت بدون استخلاف دو نوار دارد.
	خمش	1550-1640	



G0-13

Farsi (Iran)

جدول فرکانس جذبی IR

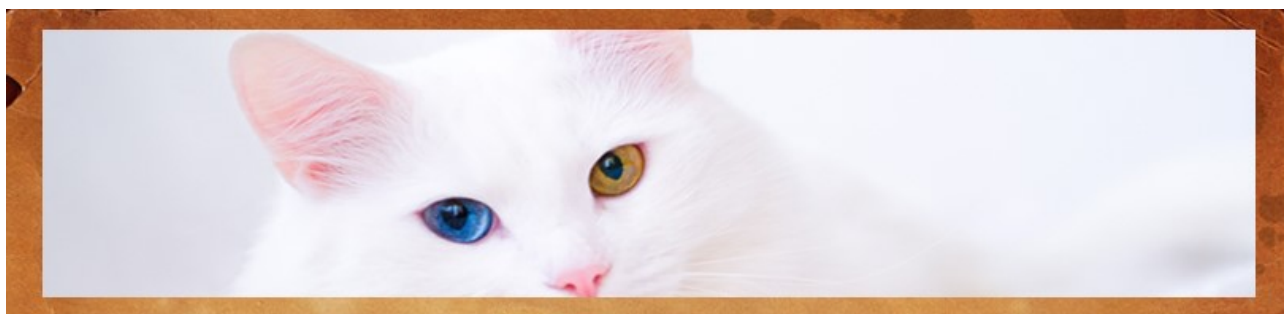
انیدرید			
C=O	کشش	1740-1775 & 1800-1830	دو نوار
استر			
C=O	کشش	1735-1750	قوی
C-O	کشش	1000-1300	دو نوار یا بیشتر
کتون			
غیرحلقوی	کشش	1705-1725	قوی
حلقوی	کشش	3-membered - 1850	قوی
	کشش	4-membered - 1780	قوی
	کشش	5-membered - 1745	قوی
	کشش	6-membered - 1715	قوی
	کشش	7-membered - 1705	قوی
α, β -unsaturated	کشش	1665-1685	قوی
مزدوج شدن عدد موجی جذبها را کاهش می دهد.			
آریل کتون	کشش	1680-1700	قوی
اتر			
C-O	کشش	(1070-1150) 1000-1300	قوی
نیتریل			
C $\equiv$ N	کشش	2210-2260	متوسط
نیترو			
N-O	کشش	1385-1345 & 1515-1560	قوی، دو نوار



Q1-1

Farsi (Iran)

دو مورد از زیبایی‌های ترکیه: گربه وان و گربه آنکارا



گربه وان یکی از زیباترین گربه‌هاست که نژاد خالصی دارد و فقط در اطراف دریاچه وان زندگی می‌کند. گربه آنکارا هم نژاد بومی دیگری از گربه‌های ترکیه است. مهم‌ترین ویژگی هر دو نژاد آن است که هر چشمشان یک رنگ است.

Van cat

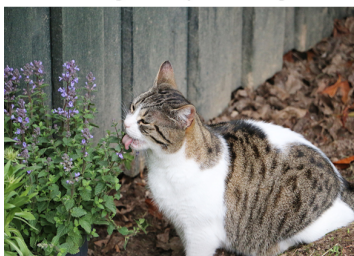


Ankara cat

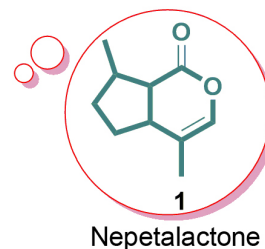
*Nepeta cataria* (catnip)

گربه‌ها هم مثل انسان‌ها گاهی پریشان و عصبانی می‌شوند. همان طور که انسان‌ها در اثر ملاتونین احساس شادی می‌کنند، با کمک یک فراورده طبیعی می‌توان اضطراب گربه‌ها را هم کاهش داد و آنها را خوشحال کرد. نپتالاکتون ترکیبی آلی است که از گیاهی به نام علف گربه (catnip) یا *Nepeta cataria* استخراج می‌شود. این گیاه گربه‌ها را به خود جذب می‌کند. نپتالاکتون یک ترکیب مونوترپنوئید دوحلقه‌ای ده‌کربنی است که از ایزوپرن مشتق می‌شود و دو حلقه‌ی جوش‌خورده دارد: یک سیکلوپنتان و یک لاکتون.

Cat eating catnip in the garden



Cat's dream

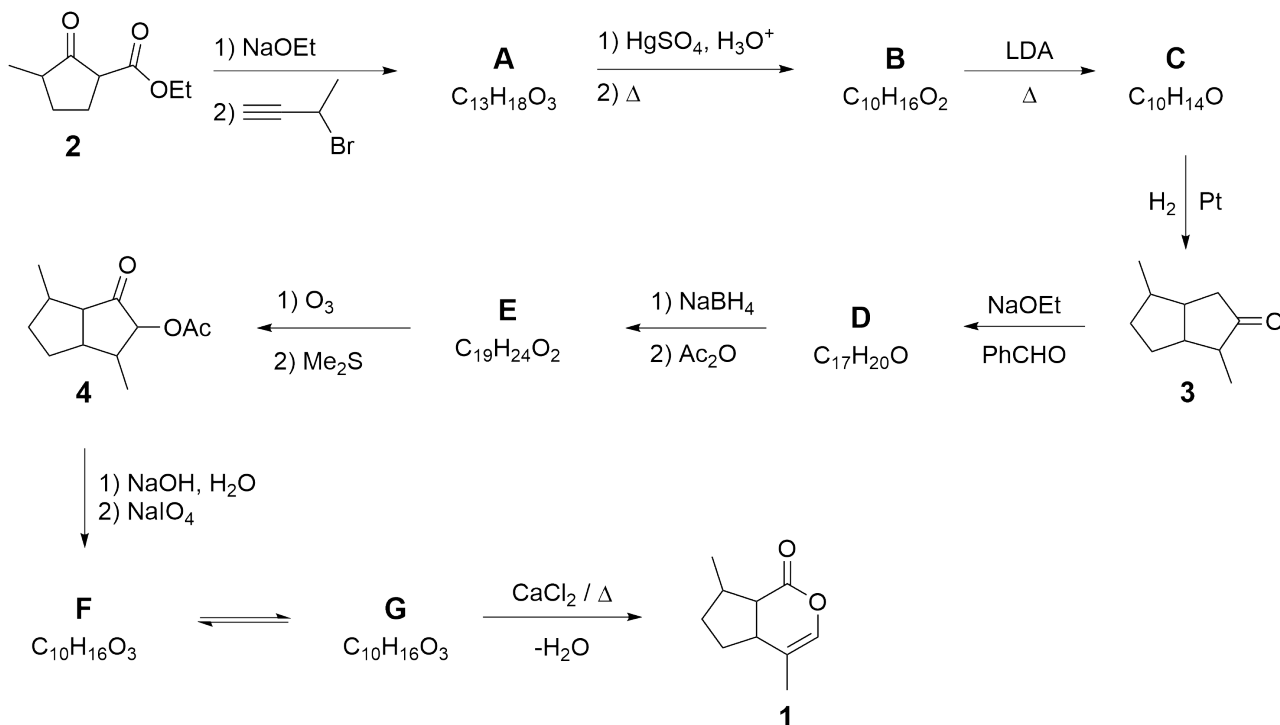




Q1-2

Farsi (Iran)

سنتز کامل نپتالاکتون



14.0pt

1.1

شمای بالا سنتز کامل نپتالاکتون را نشان می‌دهد. ساختارهای **A** تا **G** را بدون در نظر گرفتن شبیه فضایی رسم کنید.

چند راهنمایی:

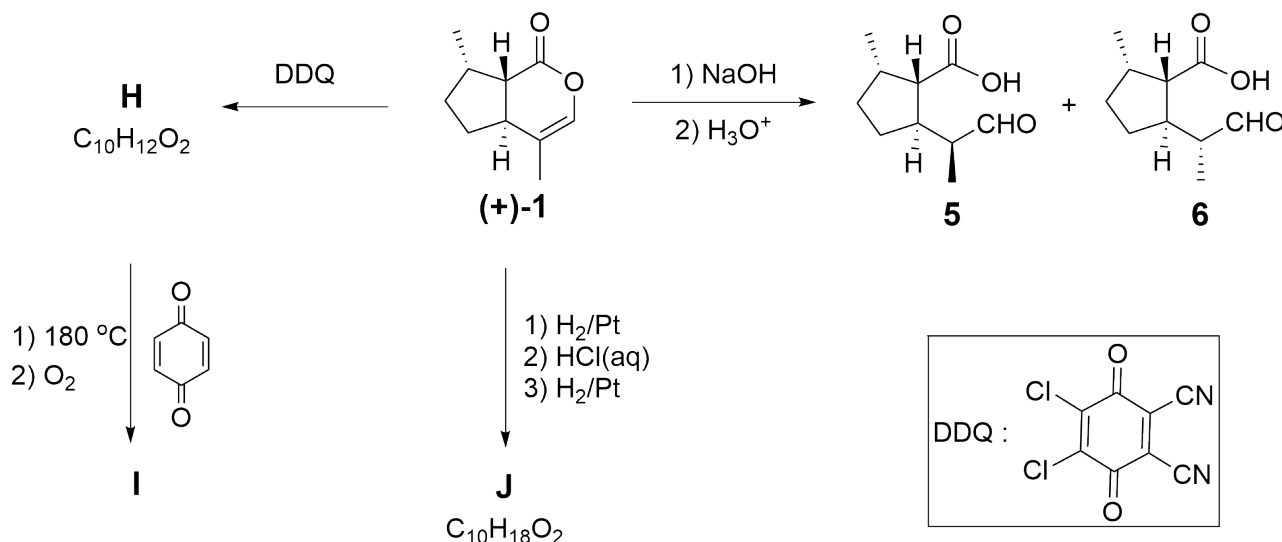
- در طیف IR ترکیب **A** نوار قوی و تیزی در 3300 cm^{-1} وجود دارد.
- ترکیبات **A** و **B** و **F** تک حلقه‌ای‌اند، اما ترکیبات **C** و **D** و **E** و **G** دو حلقه‌ای‌اند.
- در طیف $^1H\text{-NMR}$ ترکیب **F** یک پیک دوتایی در 9.8 ppm وجود دارد.



Q1-3

Farsi (Iran)

واکنش‌های نیتالاکتون



شمای بالا برخی از واکنش‌های یکی از ایزومرهای خالص انانتیومری نیتالاکتون (ترکیب 1) را نشان می‌دهد. سه تا از فراورده‌های واکنش، یعنی 5، 6 و J در صنعت به‌عنوان دفع‌کننده حشرات به‌کار می‌روند.

4.0pt

1.2

برای رابطه بین 5 و 6 کدامیک از مورد(های) زیر درست است؟ جواب(های) درست را در پاسخ‌نامه علامت بزنید.

واکنش ترکیب 1 با DDQ ترکیب بسیار مزدوج H را می‌دهد. همچنین، واکنش گرمایی دی‌ان H با پارا-کینون ترکیب I را می‌دهد که جرم مولی آن 226.28 g/mol است.

6.0pt

1.3

ساختارهای H و I و J را با در نظر گرفتن شیمی فضایی رسم کنید.

چند راهنمایی:

- طی تشکیل ترکیب I، واکنش‌های pericyclic به‌صورت پشت سر هم و یک واکنش اکسایش (به دلیل وجود O₂ در محیط) رخ می‌دهد. همچنین در این واکنش گاز مشهوری هم تشکیل می‌شود.
- در طیف IR ترکیب J نوار بسیار پهنی بین 3300 و 2500 cm⁻¹ وجود دارد.



A1-1

Farsi (Iran)

دو مورد از زیبایی‌های ترکیه: گربه وان و گربه آنکارا

1.1 (14.0 pt)

B	A
D	C
F	E
	G



A1-2

Farsi (Iran)

(4.0 pt) **1.2**

- انانتیومر ☐
- دیاستریومر ☐
- یکسان ☐
- ایزومر فضایی ☐

(6.0 pt) **1.3**

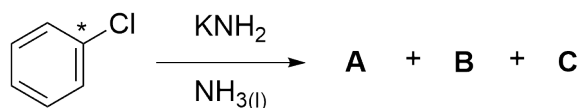
I	H
	J



داستان یک حدواسط فعال

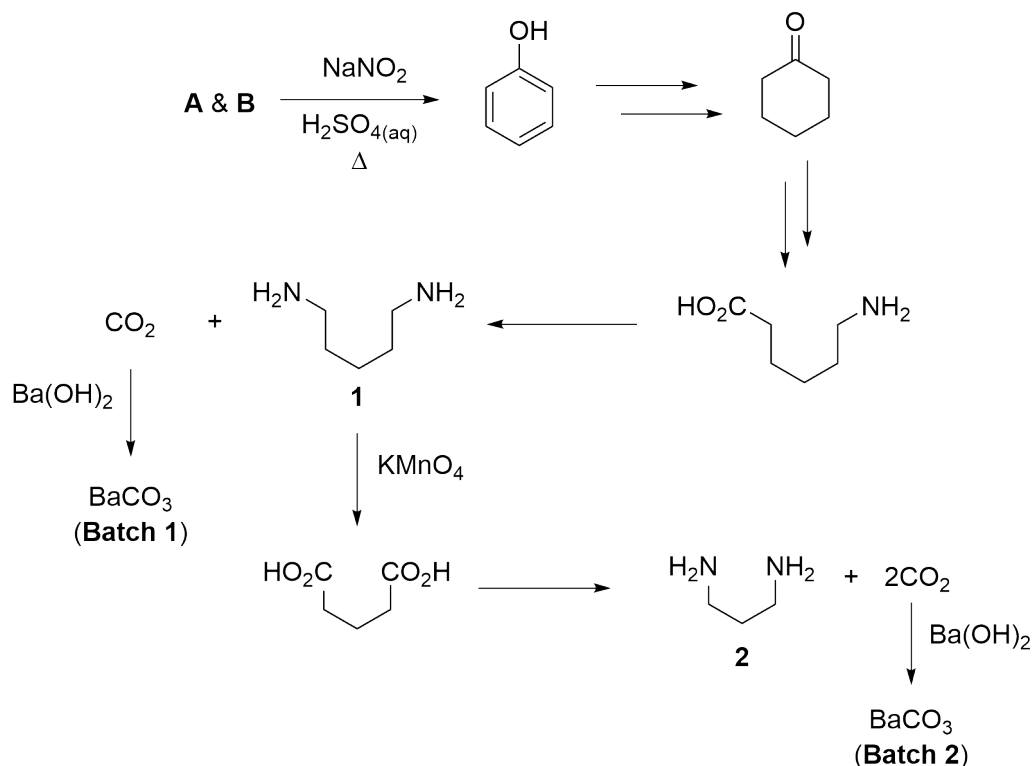
آرین‌ها (arynes) دسته خاصی از حدواسط‌های فعال هستند. اولین شاهد تجربی در مورد ساختار یک آرین (بنزاین) را John D. Roberts و همکارانش در سال ۱۹۵۳ میلادی از طریق آزمایش‌های دقیق نشان‌دار کردن به‌دست آوردند.

در یکی از این آزمایش‌ها، کلروبنزن که کربن آن در موقعیت ۱ با ایزوتوپ پرتوزا (رادیواکتیو) کربن-۱۴ نشان‌دار شده بود در آمونیاک مایع با KNH_2 وارد واکنش شد. از این واکنش، مقادیر تقریباً مساوی از ایزومرهای ایزوتوپی **A** و **B** همراه با نمک معدنی **C** به‌دست آمد. این واکنش از طریق تشکیل حدواسط آرین (**D**) پیش می‌رود.



2.1 ساختار ترکیبات **A** و **B** و **D** را رسم کنید و فرمول ترکیب **C** را بنویسید. هر جا که لازم است موقعیت(های) 7.0pt را که کربن(ها) با ایزوتوپ کربن-۱۴ نشان‌دار شده‌اند، با یک علامت ستاره (*) مشخص کنید.

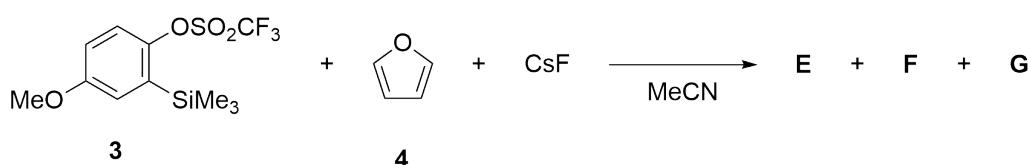
در واکنش‌های زیر آنالیز فراورده‌های نشان‌دار شده با کربن-۱۴ از طریق آزمایش‌های تخریب (degradation) انجام شد و پرتوزایی حدواسط‌ها و فراورده‌ها بررسی شد (در ساختارها کربن‌های نشان‌دار شده با کربن-۱۴ مشخص نشده‌اند).





2.2 برای حدواسطها و فراورده‌هایی که انتظار دارید پرتوزایی نشان دهند کادرهای مربوطه در پاسخنامه را 9.0pt علامت بزنید.

Kobayashi و همکارانش به منظور تشکیل راحت‌تر آراین از یون‌های فلوئورید کمک گرفتند. با استفاده از این روش، ترکیب **3** که مشتقی از بنزن است در حضور CsF با فوران (**4**) واکنش می‌دهد و ترکیبات **E** و **F** و **G** تشکیل می‌شود.



- آنالیز احتراقی ترکیب **E** نشان داد که شامل 75.8% کربن، 5.8% هیدروژن و 18.4% اکسیژن است.
- ترکیب **E** پروتونی ندارد که در طیف‌بینی $^1\text{H-NMR}$ با D_2O قابل تعویض باشد.
- **F** یک ترکیب یونی است.

2.3 ساختارهای ترکیبات **E** و **F** و **G** را تعیین کنید (نیازی به در نظر گرفتن شبیهی فضایی در نمایش ساختارها 8.0pt نیست).

در غیاب یک نوکلئوفیل یا واکنشگری که آراین‌ها را به تله بیاندازد، تحت شرایط مناسب آراین‌ها در واکنش‌های سیکلودیمری شدن از نوع [2+2] یا سیکلوتریمری شدن از نوع [2+2+2] شرکت می‌کنند. وقتی که ترکیب شماره **3** با یک اکی‌والان CsF در MeCN واکنش می‌دهد، مشتق آراین حاصل، می‌تواند چهار فراورده‌ی مختلف دیمری و تریمری بدهد (ترکیبات **H** تا **K**).

- ترکیب **H** دو صفحه تقارن دارد.
- در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب **I** تعداد 21 سیگنال مورد انتظار است.
- هر دو ترکیب **I** و **J** در طیف جرمی مقدار m/z برابر با 318.1 نشان می‌دهند.

2.4 ساختار ترکیبات **H** تا **K** را مشخص کنید. 16pt

هنگامی که ترکیب **5** در حضور 2 اکی‌والان CsF در دمای 80 درجه سلسیوس با بتاکتواستر **6** واکنش می‌دهد، ترکیب **L** به‌عنوان محصول اصلی تشکیل می‌شود. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ به‌دست آمده برای **L** در حلال CDCl_3 به شرح زیر است:

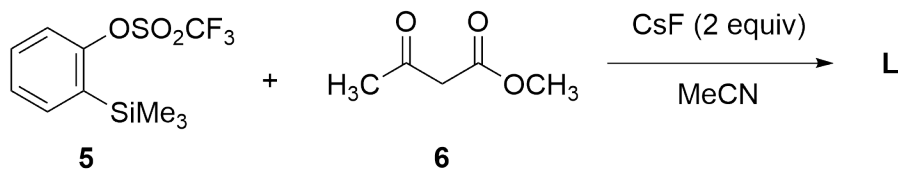
$^1\text{H-NMR}$: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



Q2-3

Farsi (Iran)



5.0pt

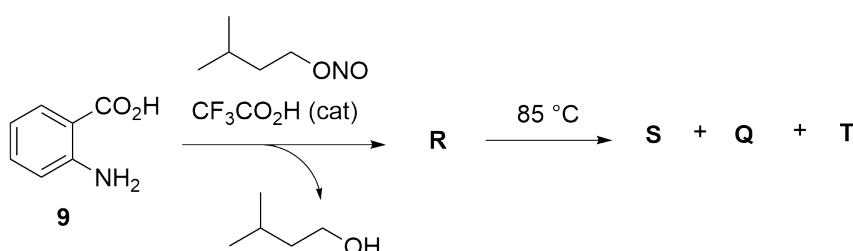
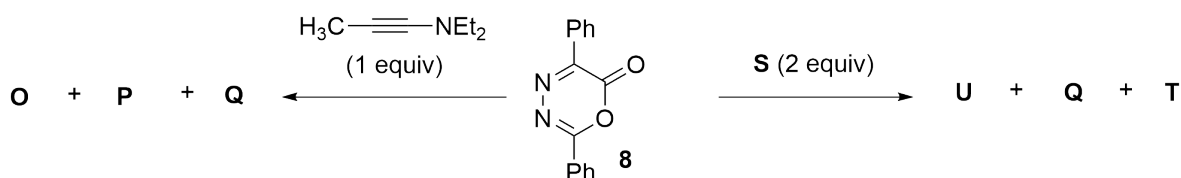
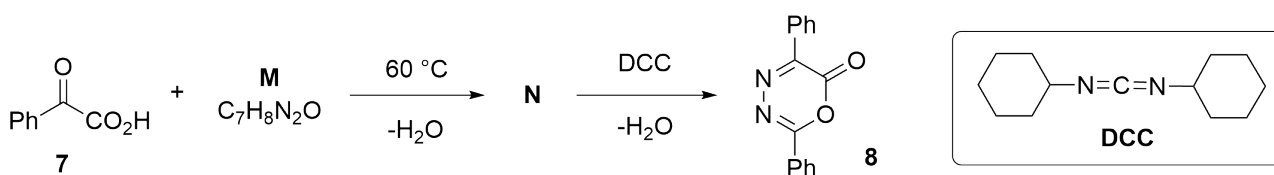
2.5 ساختار ترکیب L را مشخص کنید.

2.6 در واکنش نشان داده شده در بخش 2.5 کدام یک از عبارت(ها) در پاسخنامه نقش CsF را درست توضیح می‌دهد؟

- مقادیر pK_a برای HF و بتاکتواستر 6 در دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) به ترتیب حدود 15 و 14 است.

مشتق دی‌آزوپیرون 8 واکنش‌دهنده مناسبی برای ساختن انواع ساختارها با چارچوب‌های حلقوی است. تهیه ترکیب 8 از فنیل گلیوکسیلیک اسید (7) و کاربرد آن در دو واکنش مختلف در زیر آمده است.

- ترکیبات Q و T در شرایط محیطی گازند.
- ترکیبات O و P ایزومرهای ساختاری هستند.
- ترکیب Q هیچ سیگنالی در طیف IR نشان نمی‌دهد.
- با گرم کردن 1 مول ترکیب R در دمای 85 درجه سلسیوس، مقدار 1 مول از حدواسط فعال S تشکیل می‌شود.
- از واکنش ترکیب 8 با دو اکسی‌والان S ترکیبات U و Q و T به دست می‌آید.





Q2-4

Farsi (Iran)

توجه:

equiv = اکی والان

cat = کاتالیزگر

28.0pt

2.7 ساختارهای ترکیبات **M** تا **U** را تعیین کنید.



A2-1

Farsi (Iran)

داستان یک حدواسط فعال

2.1 (7.0 pt)

B	A
D	C

2.2 (9.0 pt)

فقط با در نظر گرفتن B: ترکیب 1 ☐ BaCO_3 (نمونه مربوط به Batch 1) ☐ ترکیب 2 ☐ BaCO_3 (نمونه مربوط به Batch 2) ☐	فقط با در نظر گرفتن A: ترکیب 1 ☐ BaCO_3 (نمونه مربوط به Batch 1) ☐ ترکیب 2 ☐ BaCO_3 (نمونه مربوط به Batch 2) ☐
--	--



A2-2

Farsi (Iran)

(8.0 pt) **2.3**

	F		E
			G

(16.0 pt) **2.4**

	I		H
	K		J



A2-3

Farsi (Iran)

(5.0 pt) **2.5**

L

(4.0 pt) **2.6**

F^- گروه تری فلوئورومتان سولفونات (O_3SCF_3) در ترکیب **5** را هیدرولیز می کند. ☐

F^- به گروه SiMe_3 - ترکیب **5** حمله می کند. ☐

F^- به عنوان یک باز عمل می کند و از ترکیب **6** پروتون می گیرد. ☐

F^- به عنوان نوکلئوفیل عمل می کند و به گروه استری در ترکیب **6** حمله می کند. ☐



(28.0 pt) **2.7**

N	M
Q	P ₉ O
S	R
U	T

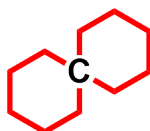


Q3-1

Farsi (Iran)

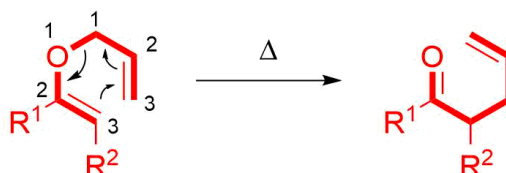
(±)-کوترولسین

ترکیب اسپيرو نوعی ترکیب آلی است که در آن حلقه‌ها با یک اتم مشترک کربن (اتم اسپيرو) به هم متصل شده‌اند. در شکل زیر کربن اسپيرو بصورت پررنگ مشخص شده است. سیستم حلقوی اسپيرو[پیرولیدین-3,3'-اکسیندول] یک چارچوب ساختاری است که در آلکالوئیدهای سیتواستاتیک و ترکیبات غیرطبیعی متعددی وجود دارد. کوترولسین (ترکیب **1**) و هورسفیلین ساده‌ترین اعضای این خانواده‌اند که فعالیت‌های زیستی متنوعی نشان می‌دهند و از روشی که در زیر نشان داده شده می‌توان آن‌ها را سنتز کرد.



نوآرایی کلایزن که یک واکنش [3,3]-سیگماتروپیک است، واکنش قدرتمندی برای تشکیل پیوندهای کربن-کربن است. در این واکنش که در شمای زیر نشان داده شده است، یک آلیل وینیل اتر به صورت گرمایی به یک ترکیب کربونیل غیراشباع تبدیل می‌شود. هنگامی که ترکیب **A** حرارت داده می‌شود، در نوآرایی کلایزن شرکت می‌کند و ترکیب کربونیل **B** را می‌دهد.

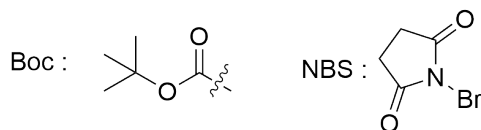
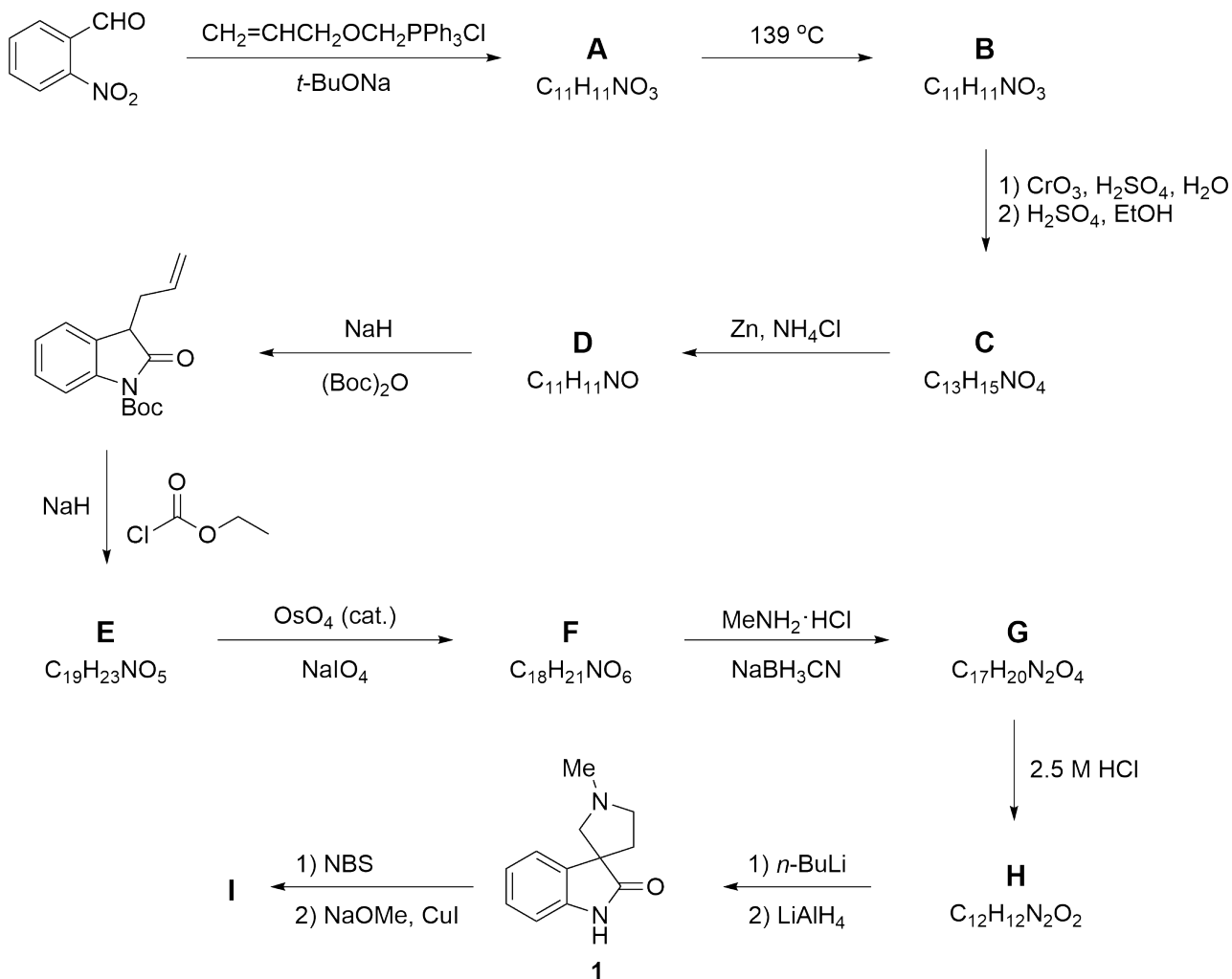
در کل این مسأله می‌توانید بدون در نظر گرفتن شیمی فضایی پاسخ دهید.





Q3-2

Farsi (Iran)





8.0pt

3.1 ساختارهای ترکیبات **A** و **B** را رسم کنید.
 • **A** مخلوطی غیرقابل جداسازی از ایزومرهای سیس/ترانس است.
 • ترکیب **B** در IR در 1726 cm^{-1} جذب دارد.

16.0pt

3.2 ساختار ترکیبات **C** و **D** و **E** و **F** را رسم کنید.
 • ترکیبات **D** تا **F** ساختار دو حلقه‌ای دارند.

4.0pt

3.3 ترتیب درست مراحل را برای تبدیل **F** به **G** انتخاب کنید.

8.0pt

3.4 ساختار ترکیبات **G** و **H** را رسم کنید (هر دو ترکیب اسپירו هستند).

5.0pt

3.5 در مرحله تبدیل **H** به کوئرولسین (ترکیب **1**)، ساختار حدواسطی که از واکنش با n-BuLi تشکیل می‌شود را رسم کنید.

کوئرولسین (ترکیب **1**) در واکنش با N-بروموسوکسین‌ایمید (NBS) یک مشتق برومو تولید می‌کند که در اثر حرارت دادن با سدیم متوکسید در حضور مس یدید ترکیب هورسفیلین (ترکیب **I**) را با بازده 60% به دست می‌دهد.

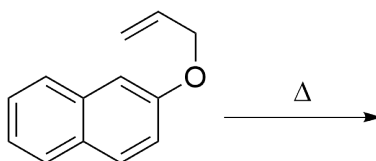
5.0pt

3.6 ساختار درست را برای ترکیب **I** که با داده‌های $^1\text{H-NMR}$ زیر سازگار باشد، انتخاب کنید:

δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm

5.0pt

3.7 هنگامی که آلایل اتر تهیه‌شده از 2-نفتول (ترکیب زیر) حرارت داده می‌شود، یک نوآرایی سیگماتروپیک انجام می‌شود. ساختار محصول اصلی واکنش را بنویسید.





A3-1

Farsi (Iran)

(±)-کوئرولسین

3.1 (8.0 pt)

B	A
---	---

3.2 (16.0 pt)

D	C
F	E



A3-2

Farsi (Iran)

(4.0 pt) **3.3**

- ☐ تشکیل ایمن، سپس احیا، سپس تشکیل آمید
- ☐ تشکیل آمید، سپس تشکیل ایمن، سپس احیا
- ☐ احیا، سپس تشکیل آمید، سپس تشکیل ایمن

(8.0 pt) **3.4**

H

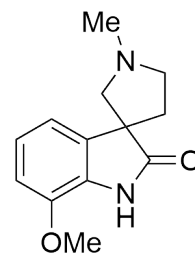
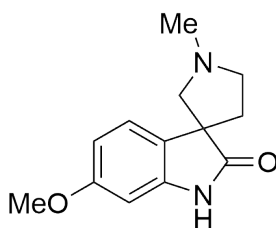
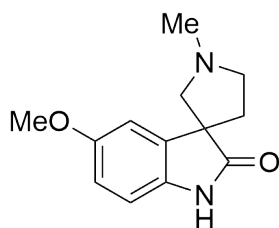
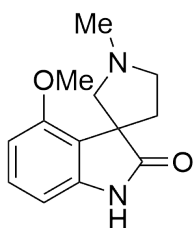
G

(5.0 pt) **3.5**



A3-3

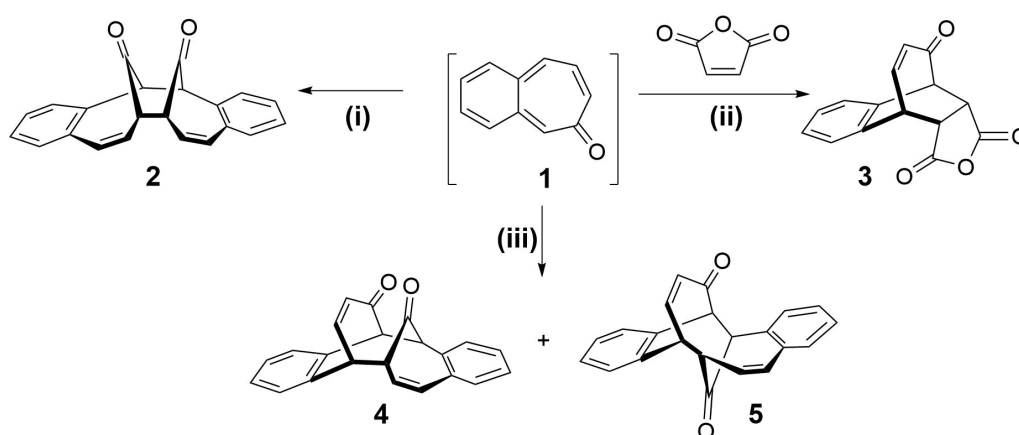
Farsi (Iran)

(5.0 pt) **3.6**(5.0 pt) **3.7**



تقارن مهم است!

واکنش‌های زیادی در شیمی آلی وجود دارند که از طریق حالت‌های گذار حلقوی پیش می‌روند و به‌عنوان واکنش‌های pericyclic دسته‌بندی می‌شوند. از قواعد وودوارد-هافمن که توسط Robert B. Woodward و Roald Hoffmann توسعه یافته‌اند برای توجیه جنبه‌های مربوط به شیمی فضایی و انرژی فعال‌سازی واکنش‌های pericyclic استفاده می‌شود.



قواعد وودوارد-هافمن				
واکنش‌های حلقه‌افزایی (cycloaddition)		واکنش‌های الکتروسیکلیک		
فوتوشیمیایی (hv)	گرمایی (Δ)	فوتوشیمیایی (hv)	گرمایی (Δ)	تعداد الکترون‌ها
مطلوب	نامطلوب	Disrotatory	Conrotatory (con) همسو	$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)
نامطلوب	مطلوب	Conrotatory	Disrotatory (dis) ناهمسو	$4n + 2$ ($n = 1, 2, \dots$)

12.0pt

جدول را برای واکنش‌های (i) تا (iii) یا محصولات 2 تا 5 پر کنید.

4.1

برای بنزوتروپون سه ایزومر محتمل است. اگرچه دو تا از ایزومرهای بنزوتروپون جدا شده‌اند، ایزومر 3,4-بنزوتروپون (ترکیب شماره 1) هنوز جدا نشده است. ناپایداری این ایزومر به ساختار ارتوکینوئیدی ترکیب 1 نسبت داده شده است، زیرا در حلقه بنزن سیستم الکترونی شش‌تایی ندارد.



6.0pt

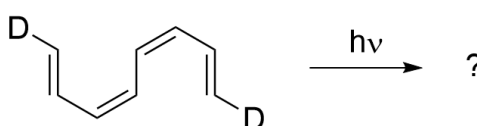
4.2 ساختارهای مربوط به ایزومرهای پایدار بنزوتروپون، یعنی **A** (با 6 سیگنال در طیف $^{13}\text{C-NMR}$) و **B** (با 11 سیگنال در طیف $^{13}\text{C-NMR}$) را رسم کنید.

4.2

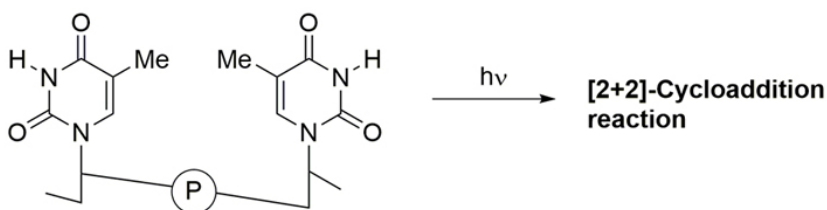
6.0pt

4.3 هنگامی که تتران زیر در شرایط فوتوشیمیایی واکنش می‌دهد، بر اساس قواعد وودوارد-هافمن فراورده‌هایی با سه اندازه مختلف حلقه تشکیل می‌شود. در پاسخ‌نامه در هر ردیف پاسخ درست را علامت بزنید.

4.3

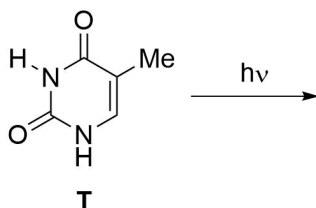


Prof. Dr. Aziz Sancar



جایزه نوبل شیمی در سال 2015 به‌طور مشترک به Sancar Aziz دانشمند اهل ترکیه، Lindahl Tomas دانشمند سوئدی و Modrich Paul دانشمند آمریکایی برای مطالعات مکانیسمی ترمیم DNA اهدا شد. بازهای پیریمیدین که در DNA یافت می‌شوند می‌توانند یک واکنش $[2+2]$ -حلقه‌افزایی به‌صورت فوتوشیمیایی در مجاورت نور UV که به پوست می‌رسد، انجام دهند که موجب آسیب به DNA و در نهایت سرطان پوست می‌شود (شکل بالا). پژوهش‌های پروفیسور Sancar Aziz بر مکانیسم ترمیم DNA در مورد این نوع آسیب‌ها متمرکز بوده است.

تیمین (T) یکی از نوکلئوبازهایی است که در مجاورت نور UV در این نوع واکنش‌های فوتوشیمیایی شرکت می‌کند. فرض کنید که محلولی از تیمین آزاد را در معرض تابش UV قرار داده‌ایم.



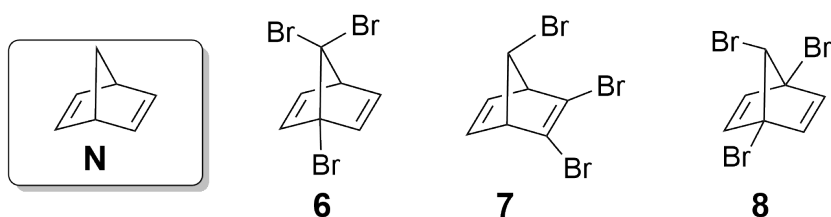


Q4-3

Farsi (Iran)

4.4 با در نظر گرفتن شیمی فضایی، ساختار تمام محصولات ممکن را برای این واکنش بین دو مولکول آزاد تیمین (16.0pt) رسم کنید. دور ترکیب(های) کایرال خط بکشید. رسم فقط یک انانتیومر برای هر زوج انانتیومری کافی است. لطفا توجه کنید که فقط پیوندهای $C=C$ در این واکنش شرکت می کنند.

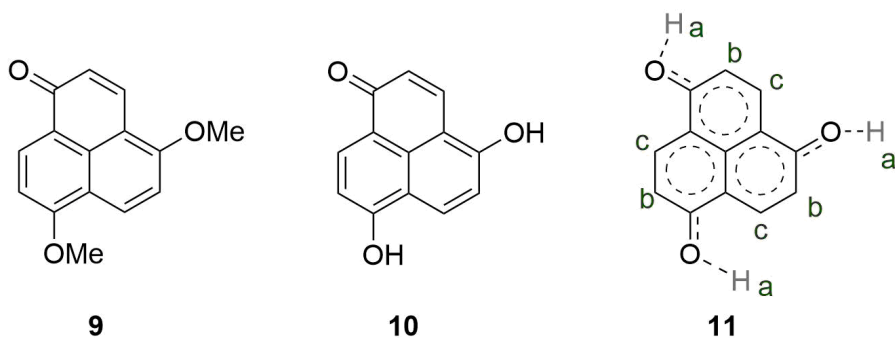
مشتقات هالوژن دار شده متعددی از نوربورنادی ان (ترکیب **N**) در منابع علمی شناخته شده اند. تری برومونوربورنادی ان ($C_7H_5Br_3$) شش ایزومر غیرکایرال دارد. سه تا از این ایزومرها (ترکیبات شماره 6 و 7 و 8) در شمای زیر نشان داده شده اند.



4.5 چه تعداد سیگنال در طیف های ^{13}C -NMR ایزومرهای 6 و 7 و 8 انتظار دارید؟ در کادرهای مربوطه بنویسید. (9.0pt)

4.6 ساختارهای بقیه ایزومرهای غیرکایرال (ساختارهای **C** و **D** و **E**) برای تری برومونوربورنادی ان ($C_7H_5Br_3$) (9.0pt) را در کادرهای مربوطه رسم کنید.

طیف NMR ترکیب اتری **9** پیچیده است. دو گروه MeO متفاوت اند و تمام اتم های هیدروژن متصل به حلقه ها نیز متفاوت اند. با این حال طیف NMR دی فنول (ترکیب شماره **10**) بسیار ساده است و فقط سه نوع پروتون وجود دارد (که با a و b و c نشان داده شده اند). یک ساختار میانگین منطقی برای تمام ساختارهای رزونانسی و تقارن آن به صورت ساختار شماره **11** نشان داده شده است.

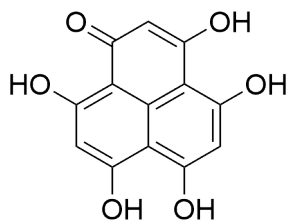
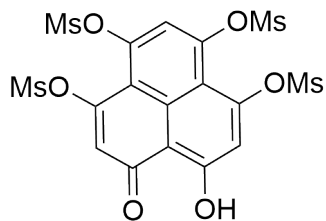
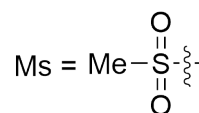




Q4-4

Farsi (Iran)

8.0pt

4.7 در طیف‌های ^{13}C و ^1H -NMR ترکیبات **12** و **13** چه تعداد سیگنال مورد انتظار است؟**12****13**



A4-1

Farsi (Iran)

تقارن مهم است!

4.1 (12.0 pt)

واکنش	محصول	cycloaddition [? + ?]	Δ یا $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

B	A



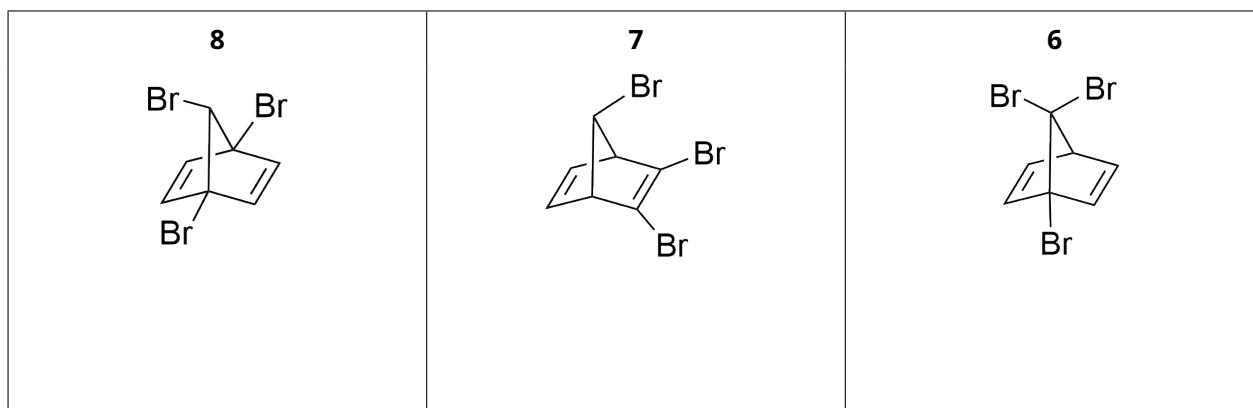
(6.0 pt) **4.3**

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

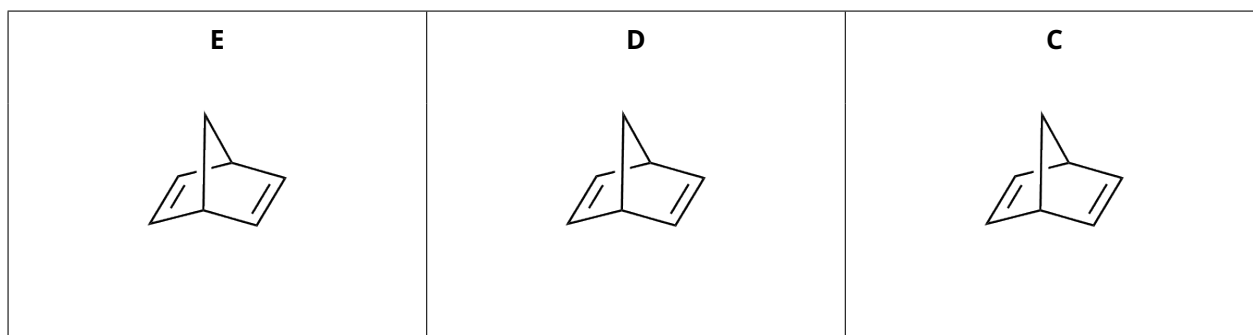
(16.0 pt) **4.4**



(9.0 pt) **4.5**



(9.0 pt) **4.6**

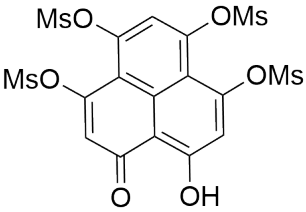
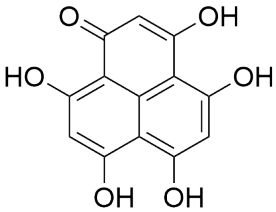


(8.0 pt) **4.7**



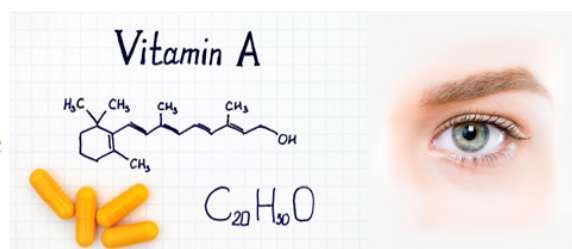
A4-4

Farsi (Iran)

13  Ms = MeSO₂ تعداد سیگنال در ¹³C-NMR: تعداد سیگنال در ¹H-NMR:	12  تعداد سیگنال در ¹³C-NMR: تعداد سیگنال در ¹H-NMR:
--	--



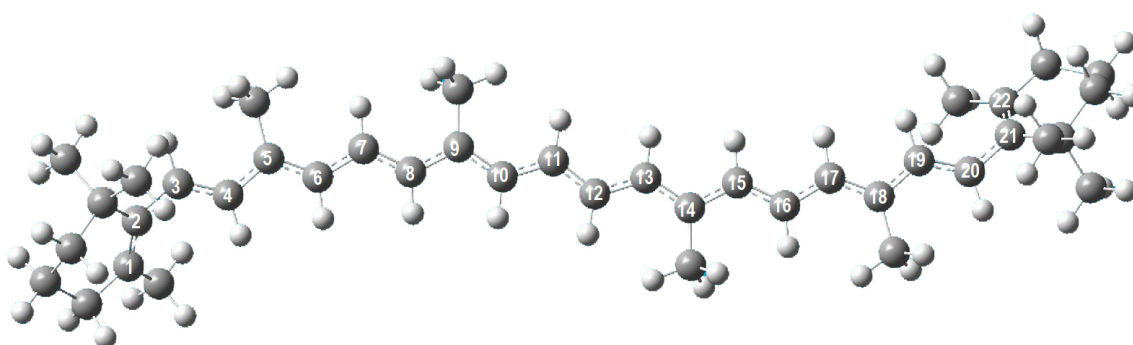
قونیه، هویج، بتاکاروتن، ویتامین آ، سیستم ایمنی، بینایی



مولانا (رومی)، عارف بزرگ و شاعر صوفی، در قرن سیزدهم در قونیه زندگی می‌کرد. ارتباط غیرمستقیم قونیه با شیمی آن است که این شهر 65 درصد تولید هویج کشور ترکیه را تأمین می‌کند که منبع یکی از ویتامین‌های ضروری (ویتامین آ) است.

هویج منبع مهمی از بتاکاروتن است که رنگ آن را هم نارنجی می‌کند. این مولکول یک رنگدانه قرمز-نارنجی است که به‌طور طبیعی در گیاهان و میوه‌ها پیدا می‌شود و پیش‌ساز ویتامین آ است. بتاکاروتن به ویتامین آ تبدیل می‌شود که برای رشد و نمو طبیعی، سیستم ایمنی و کارکرد سیستم بینایی ضروری است.

بتاکاروتن یک زنجیر طولی پلی‌ان با 22 اتم کربن است. این مولکول یک سیستم π مزدوج است که پیوندهای ساده و دوگانه یکی در میان دارد. طول موج جذب ماکزیمم ($\lambda_{\max}$) تجربی آن 455 نانومتر است. فرض می‌کنیم که تمام پیوندهای بین C_1 و C_{22} مزدوج‌اند. در این مولکول تعداد 22 الکترون π وجود دارد (شکل ۱).



شکل ۱. نمایش گلوله و میله‌ی ساختار بتاکاروتن. کره‌های خاکستری و سفید به‌ترتیب اتم‌های کربن و هیدروژن را نشان می‌دهند. اتم‌های کربن شماره‌دار مربوط به بخش خطی مزدوج π مولکول هستند.

با یک تقریب خام، فرض می‌شود الکترون‌های اوربیتال‌های C-2Pz که بر صفحه مولکول عمودند در سراسر طول مولکول حرکت می‌کنند، بدون اینکه با هم برهم‌کنش کنند. این الکترون‌ها مانند ذرات مستقلاً اند که درون یک مولکول محدود به حرکت در یک جهت در امتداد محور x هستند. این ویژگی‌های الکترون‌های π آنها را برای بررسی با ساده‌ترین مدل کوانتومی مناسب می‌کند، یعنی مدل ذره در جعبه یک‌بعدی.

تابع موج و انرژی‌های ترازهای کوانتیده یک الکترون که در جعبه‌ای یک‌بعدی با دیوارهای پتانسیل بی‌نهایت حرکت می‌کند به‌صورت زیر است:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$



Q5-2

Farsi (Iran)

که n عدد کوانتومی است، $n=1,2,3,4,\dots$ و L طول جعبه است.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

در دو بعد، در چارچوب تقریب ذرات مستقل، تابع موج به صورت حاصل ضرب توابع موج تک بعدی بیان می شود و انرژی نیز به صورت مجموع انرژی های تک بعدی به دست می آید. ترازهای انرژی جعبه مکعب مستطیلی دوبعدی به شکل زیر است:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

که n_x و n_y اعداد کوانتومی هستند و مقادیر صحیح مثبت دارند. L_x و L_y ابعاد جعبه در مدل دوبعدی و اعداد مثبت اند.

5.1 کدام یک از جمله های زیر درست است؟ فقط یک جواب که شامل جمله های درست است را در پاسخ نامه **13.0pt** علامت بزنید.

رنگ مولکول بتاکاروتن نارنجی است زیرا:

(i) در منطقه مرئی طیف الکترومغناطیسی جذب دارد.

(ii) با جذب فوتون IR گذار HOMO به LUMO رخ می دهد.

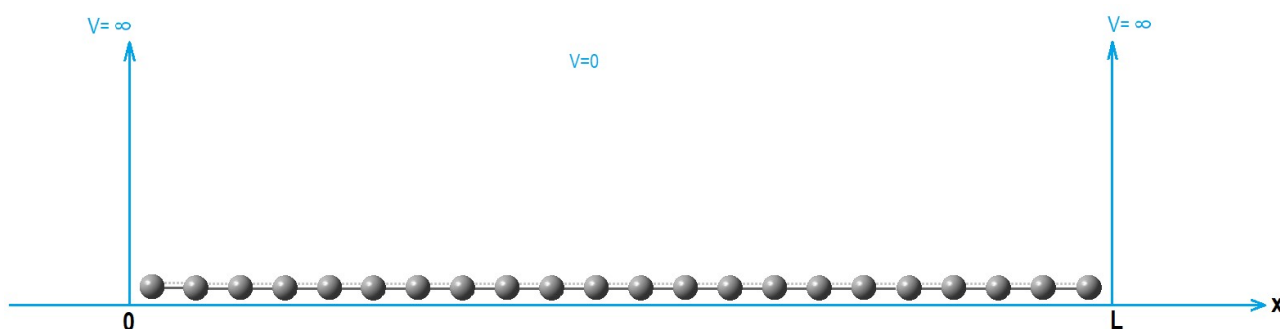
(iii) فاصله بین ترازهای انرژی بیست و دوم و بیست و سوم آنها با انرژی فوتون IR در طول موج نارنجی برابر است.

(iv) نور سبز/آبی را جذب می کند و رنگ قرمز/نارنجی را عبور می دهد.

(v) از آنجا که مولکولی بدون ممان دوقطبی خالص است، در منطقه UV-Vis جذب دارد.

با آنکه این فرض بسیار از واقعیت دور است، در اینجا فرض می کنیم که بخش مزدوج مولکول خطی است و مانند شکل ۲ با مدل ذره در جعبه یک بعدی بررسی می شود. در این مورد طول جعبه را می توان به طور تقریبی (برحسب آنگستروم) $L = 1.40 \times n_C$ در نظر گرفت که n_C تعداد اتم های کربن در بخش مزدوج است.

با استفاده از این اطلاعات به سوال های 5.2 تا 5.6 پاسخ دهید.



شکل ۲. نمایش شماتیک بخش خطی مزدوج متشکل از اتم های کربن بتاکاروتن در جعبه ای یک بعدی به طول L

5.2 انرژی های دو تراز انرژی پایین را (برحسب ژول) محاسبه کنید. **13.0pt**

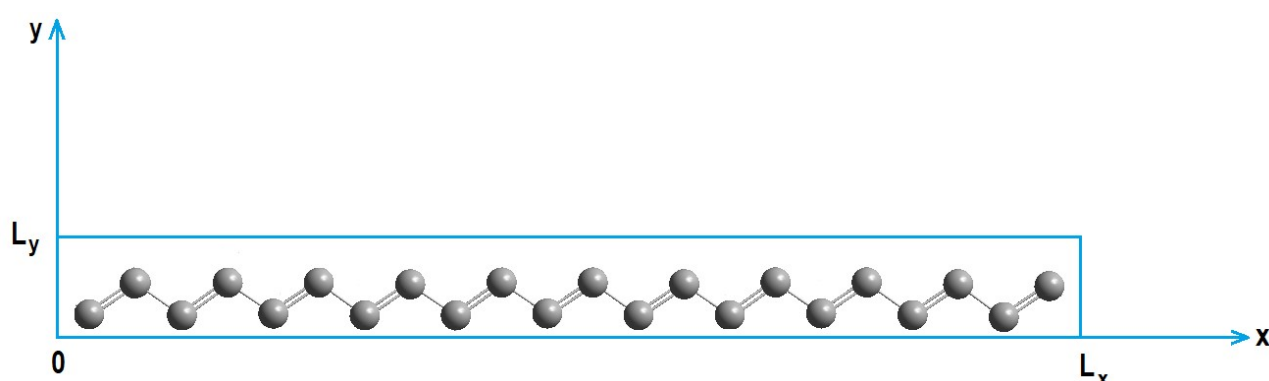


Q5-3

Farsi (Iran)

15.0pt	5.3	توابع موج مربوط به دو تراز پایینی انرژی را با علامت‌گذاری مناسب محور x رسم کنید.
8.0pt	5.4	دیاگرام ترازهای انرژی را تا تراز $n = 4$ با نشان دادن فاصله‌های نسبی رسم کنید.
12.0pt	5.5	انرژی π کل مولکول (برحسب ژول) چقدر است؟
10.0pt	5.6	طول موجی را (برحسب نانومتر) محاسبه کنید که در آن گذار بین بالاترین تراز انرژی اشغال شده و پایین‌ترین تراز انرژی اشغال نشده رخ می‌دهد.

با استفاده از مدل ذره در جعبه دوبعدی به پرسش‌های 5.7 و 5.8 پاسخ دهید.



شکل ۳. نمایش شماتیک اتم‌های کربن مزدوج بتاکاروتن در یک جعبه دوبعدی.

فرض کنید که بخش مزدوج مولکول از اتم‌های کربنی تشکیل شده که همگی نسبت به هم ترانس هستند. حرکت الکترون‌های π در جعبه مکعب‌مستطیلی دوبعدی با ابعاد $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ و $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ مطالعه می‌شود (شکل ۳).

17.0pt	5.7	انرژی (برحسب ژول) و طول موج (برحسب نانومتر) را برای گذار بین بالاترین تراز اشغال شده و پایین‌ترین تراز اشغال نشده انرژی محاسبه کنید.
12.0pt	5.8	برای آنکه مولکول نوری با طول موج تجربی $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$ را جذب کند، در صورتی که L_y در مقدار $3.0 \text{ \AA}$ ثابت نگه‌داشته شود، مقدار L_x (برحسب $\text{\AA}$) چقدر باید باشد؟ (فرض کنید که اعداد کوانتومی برای homo و lumو مانند سوال 5.7 است).



A5-1

Farsi (Iran)

قونیه، هویج، بتاکاروتن، ویتامین آ، سیستم ایمنی، بینایی

5.1 (13.0 pt)

v and i **d)** ☐iv and i **c)** ☐iii and i **b)** ☐ii and i **a)** ☐iv and iii **h)** ☐v and ii **g)** ☐iv and ii **f)** ☐iii and ii **e)** ☐v and iv **k)** ☐v and iii **j)** ☐

5.2 (13.0 pt)

محاسبات:

5.3 (15.0 pt)



(8.0 pt) **5.4**

(12.0 pt) **5.5**



(10.0 pt) **5.6**

محاسبات:

(17.0 pt) **5.7**

محاسبات:



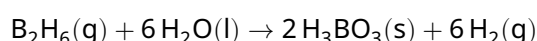
(12.0 pt) **5.8**



ترمودینامیک در یک سفر بین ستاره‌ای

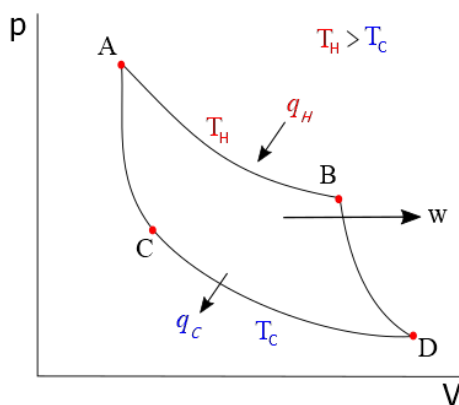
بخش ۱

در یک جهان فرضی، مقدار نامشخصی از دی‌بوران در واکنش زیر شرکت می‌کند:



فرض کنید که در این جهان فرضی، $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ به‌دست‌آمده از این واکنش در دمای 300 کلوین به‌طور کامل تصعید می‌شود. انرژی لازم برای تصعید از طریق کار آزادشده از یک چرخه از یک موتور گرمایی ایده‌آل به‌دست می‌آید که در آن یک مول گاز کامل تک‌اتمی در چرخه نشان‌داده‌شده در نمودار فشار (p) - حجم (V) زیر وارد می‌شود:

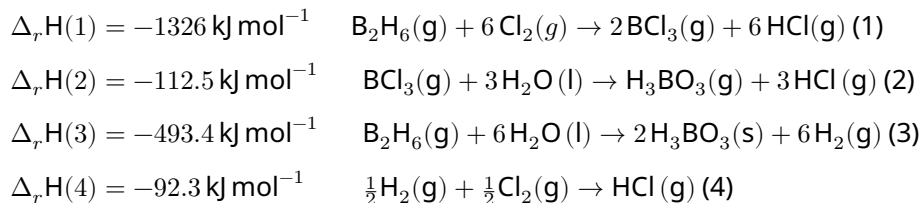
- $A \rightarrow B$: انبساط برگشت‌پذیر همدم که مقدار 250 ژول انرژی را از طریق انتقال گرما (q_H) در دمای 1000 کلوین (T_H) از یک مخزن داغ دریافت می‌کند.
- $B \rightarrow D$: انبساط آدیاباتیک برگشت‌پذیر
- $D \rightarrow C$: تراکم برگشت‌پذیر همدم در دمای 300 کلوین (T_C) که مقداری گرما (q_C) در یک مخزن سرد آزاد می‌کند.
- $C \rightarrow A$: تراکم آدیاباتیک برگشت‌پذیر.



پس از تبادل گرما، انرژی باقیمانده به شکل کار (w) آزاد می‌شود. همچنین، q_H و q_C با روابط زیر به T_H و T_C ارتباط دارند:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

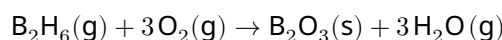
کارایی چرخه را می‌توان با تقسیم کردن کار آزادشده از چرخه (w) بر گرمای جذب‌شده به‌وسیله چرخه (q_H) محاسبه کرد. تغییر آنتالپی واکنش‌های زیر در 300 کلوین داده شده است.



5.0pt	6.1	آنتالپی مولی تصعید H_3BO_3 را (برحسب کیلوژول بر مول) در 300 کلوین <u>محاسبه کنید</u> .
12.0pt	6.2	برای واکنش‌های شماره (2) و (4) بالا، $\Delta_r U$ (انرژی درونی) را برحسب kJ/mol <u>محاسبه کنید</u> . (فرض کنید که همه گونه‌های گازی در هر واکنش رفتار گاز ایده‌ال دارند).
6.0pt	6.3	مقدار کل کار تولیدشده از موتور گرمایی ($ W $) را برحسب ژول و مقدار کل گرمای آزادشده در مخزن سرد ($ q_C $) را برحسب ژول <u>محاسبه کنید</u> .
3.0pt	6.4	بازده موتور گرمایی شرح داده‌شده در بالا را <u>محاسبه کنید</u> .
6.0pt	6.5	تغییر آنتروپی (ΔS) را برای فرایندهای $A \rightarrow B$ و $D \rightarrow C$ در موتور گرمایی برحسب KJ^{-1} <u>محاسبه کنید</u> .
6.0pt	6.6	تغییر انرژی گیبس (ΔG) برای فرایندهای $A \rightarrow B$ و $D \rightarrow C$ در موتور گرمایی را برحسب ژول <u>محاسبه کنید</u> .
5.0pt	6.7	نسبت فشار در نقطه A به فشار در نقطه B را در چرخه <u>محاسبه کنید</u> (فشار استاندارد: 1 بار).
3.0pt	6.8	مقدار گاز هیدروژن $\text{H}_2(\text{g})$ تولیدشده (برحسب مول) را برای واکنش داده‌شده در ابتدای سؤال و به‌ازای یک چرخه موتور <u>محاسبه کنید</u> .

بخش دوم

سفرهای بین ستاره‌ای را می‌توان با استفاده از دی‌بوران به‌عنوان سوخت موشک انجام داد. احتراق دی‌بوران در زیر نشان داده شده است:



احتراق دی‌بوران در یک ظرف در بسته 100 لیتری در دماهای مختلف آزمایش شده و شرایط تعادل ثبت شده است.



9005 K	8930 K	
0.49 mol	0.38 mol	$B_2H_6(g)$
0.20 mol	0.20 mol	$H_2O(g)$

فشار جزیی $O_2(g)$ در 1 بار تنظیم و در همه شرایط ثابت نگه داشته می‌شود. فرض کنید در این جهان فرضی در تمام دماها $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ مستقل از دما هستند، آنتروپی مولی استاندارد (S°) برای $B_2O_3(s)$ با فشار تغییر نمی‌کند، تمام گونه‌های گازی رفتار گاز ایده‌آل دارند و تمام گونه‌ها در همان فازی که بودند باقی می‌مانند و قبل و بعد از واکنش هیچ نوع واکنش تجزیه‌ای رخ نمی‌دهد. در این شرایط:

6.9 K_p (ثابت تعادل برحسب فشار) را در دماهای 9005 و 8930 کلوین محاسبه کنید. 8.0pt

6.10 $\Delta_r G^\circ$ واکنش را در دماهای 8930 و 9005 کلوین برحسب kJ/mol محاسبه کنید. اگر نتوانستید K_p را 6.0pt
بیابید، از مقادیر زیر استفاده کنید:
 $K_p(8930\text{ K}) = 2, K_p(9005\text{ K}) = 0.5$

6.11 $\Delta_r G^\circ$ (برحسب کیلوژول بر مول)، $\Delta_r H^\circ$ (برحسب کیلوژول بر مول) و $\Delta_r S^\circ$ (برحسب ژول بر مول بر 6.0pt
کلوین) را برای واکنش احتراق در 298 کلوین محاسبه کنید. اگر نتوانستید K_p را بیابید، از مقادیر زیر استفاده کنید:
 $K_p(8930\text{ K}) = 2, K_p(9005\text{ K}) = 0.5$

6.12 تعیین کنید واکنش‌های احتراق در فشار استاندارد (1 بار) در دماهای T داده‌شده مطلوبند یا خیر و پاسخ 8.0pt
درست را علامت بزنید.

6.13 $\Delta_f H^\circ$ (برحسب کیلوژول بر مول) و S° (برحسب ژول بر مول بر کلوین) را برای $H_2O(g)$ با استفاده از مقادیر 6.0pt
جدول زیر محاسبه کنید. ($\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ$ آنتالپی تشکیل، $S^\circ = \Delta_f H^\circ$ آنتروپی استاندارد)
اگر نتوانستید $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ احتراق را بیابید از مقادیر زیر استفاده کنید:
 $\Delta H^\circ = 1000\text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = 150\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

$S^\circ(298\text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$	
$0.23\text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	36.40 kJ mol^{-1}	$B_2H_6(g)$
$0.16\text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	0.00 kJ mol^{-1}	$O_2(g)$
$0.05\text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	-1273 kJ mol^{-1}	$B_2O_3(s)$



A6-1

Farsi (Iran)

ترمودینامیک در یک سفر بین ستاره ای

6.1 (5.0 pt)

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:

6.2 (12.0 pt)

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:

6.3 (6.0 pt)

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:



A6-2

Farsi (Iran)

(3.0 pt) **6.4**

جزییات محاسبات خود را بنویسید:

(6.0 pt) **6.5**

جزییات محاسبات خود را بنویسید:

(6.0 pt) **6.6**

جزییات محاسبات خود را بنویسید:



A6-3

Farsi (Iran)

(5.0 pt) **6.7**

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:

(3.0 pt) **6.8**

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:



A6-4

Farsi (Iran)

(8.0 pt) **6.9**

جزییات محاسبات خود را بنویسید:



A6-5

Farsi (Iran)

(6.0 pt) **6.10**

جزيیات محاسبات خود را بنویسید:

(6.0 pt) **6.11**

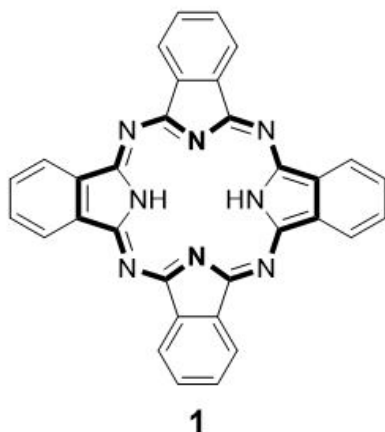
جزيیات محاسبات خود را بنویسید:

(8.0 pt) **6.12**

نامطلوب	مطلوب	
☐	☐	298 K
☐	☐	8930 K
☐	☐	9005 K
☐	☐	9100 K

(6.0 pt) **6.13**

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:

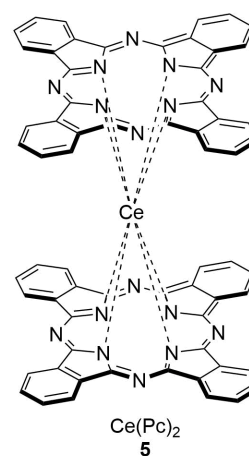
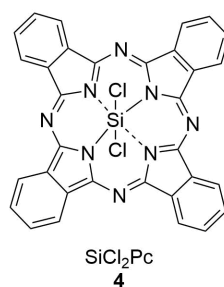
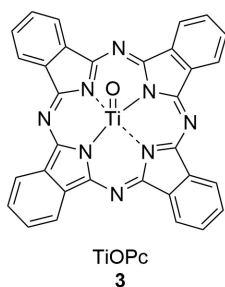
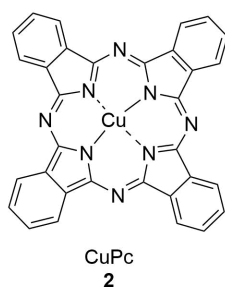


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

اصطلاح «فتالوسیانین» (Pc) ریشه در دو واژه یونانی naphtha به معنی روغن سنگ و cyanine به معنی آبی تیره دارد. دانشمند اهل ترکیه Özer Bekaroğlu را می‌توان پیشرو شیمی Pc در ترکیه دانست.

فتالوسیانین بدون فلز (H_2Pc یا **1**) یک ترکیب درشت‌مولکول مسطح و بزرگ با فرمول $(C_8H_4N_2)_4$ است.

7.1 چه تعداد الکترون π در منطقه‌ای از مولکول H_2Pc (ترکیب **1** در شکل بالا) که به صورت پیرنگ مشخص شده وجود دارد؟ **4.0pt**





Q7-2

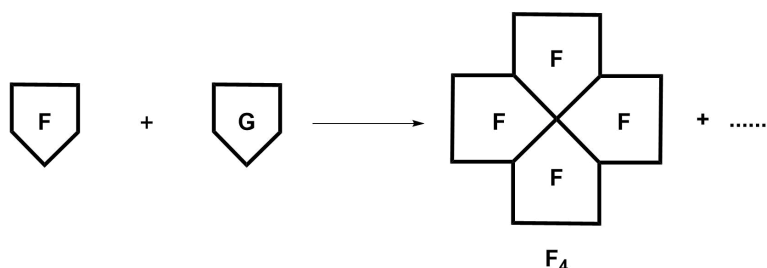
Farsi (Iran)

فتالوسیانین‌هایی که یک یا دو یون فلزی دارند را متالوفتالوسیانین‌ها (MPCS) می‌نامند. این مولکول‌ها ساختارهای هندسی مختلفی نشان می‌دهند که در شکل بالا داده شده است.

8.0pt	7.2	جدول پاسخ‌نامه را با تعیین عدد کئوردیناسیون یون مرکزی در ترکیبات 2 تا 5 کامل کنید.
6.0pt	7.3	جدول پاسخ‌نامه را با تعیین عدد اکسایش هر فلز (مس، تیتانیم و سریم) در ترکیبات 2 و 3 و 5 کامل کنید.
8.0pt	7.4	جدول پاسخ‌نامه را با تعیین ساختار هندسی ترکیبات 2 تا 5 کامل کنید.
8.0pt	7.5	جدول پاسخ‌نامه را با تعیین خاصیت مغناطیسی ترکیبات 2 تا 5 کامل کنید. • برای خاصیت پارامغناطیس از حرف p و برای خاصیت دیامغناطیس از حرف d استفاده کنید.
14.0pt	7.6	آرایش الکترونی حالت پایه یون سیلیسیم (Si) را در ترکیب 4 بنویسید و تمام اعداد کوانتومی الکترون‌های 2p را در حالت پایه پیدا کنید.

فتالوسیانین بدون فلز (H_2PC یا **1**) معمولاً از طریق سیکلوتترامری کردن فتالونیتریل‌ها ساخته می‌شود. از سوی دیگر، فتالوسیانین‌هایی که استخلاف‌های متفاوت دارند را نامتقارن می‌نامند. برای تهیه فتالوسیانین‌های نامتقارن می‌توان روش حلقه‌زایی آماری (statistical cyclization) را با استفاده از دو فتالونیتریل مختلف به کار برد. این روش گزینش‌پذیری ندارد و محصول مخلوطی از تمام ایزومرهای ممکن است.

19.0pt	7.7	محصولات ممکن را در روش حلقه‌زایی آماری با استفاده از F و G (در شکل زیر) رسم کنید. اگر ایزومرهای فضایی وجود دارند آنها را با علامت cis یا trans مشخص کنید. • F و G دو فتالونیتریل متقارن مختلف را نشان می‌دهند. • یکی از محصولات F₄ است که در زیر داده شده است. • محصولات دیگر را به شکلی مشابه با F₄ رسم کنید.
--------	-----	---



در درمان سرطان به روش فوتودینامیک درمانی (PDT) از PCS به‌عنوان حساس‌کننده نوری استفاده می‌شود، زیرا این ترکیبات در طیف مرئی جذب قوی و ضریب جذب مولی بالایی دارند. در روش PDT سه جزء اصلی وجود دارد: حساس‌کننده نوری، نور و اکسیژن. هیچ یک از این



Q7-3

Farsi (Iran)

سه جزء به تنهایی سمی نیستند، اما همراه با هم می توانند یک واکنش نورشیمیایی را آغاز کنند که سبب تولید اکسیژن یکتایی ($^1\text{O}_2$) می شود که برای سلول ها سمی است و می تواند سلول های سرطانی را از بین ببرد.

(چندگانگی) $^1\text{O}_2$

• چندگانگی یک تراز انرژی به صورت $2S + 1$ تعریف می شود.

• اگر دو اسپین موازی باشند ($\uparrow\uparrow$)، $S = 1$ و اگر دو اسپین ناموازی باشند ($\uparrow\downarrow$)، $S = 0$.

7.8 نمودار اوربیتال مولکولی (MO) را برای کم انرژی ترین حالت یکتایی دی اکسیژن ($^1\text{O}_2$) رسم کنید و مرتبه 12.0pt پیوند را محاسبه کنید.
• در این حالت الکترون جفت نشده وجود ندارد!

7.9 اگر طول موج نور مورد نیاز برای برانگیخته شدن اکسیژن سه تایی (triplet) به اکسیژن یکتایی (singlet) 6.0pt برابر 1270 نانومتر باشد، انرژی مورد نیاز برای این فرایند برانگیختگی را برحسب کیلوژول بر مول محاسبه کنید.



A7-1

Farsi (Iran)

فتالوسیانین ها

7.1 (4.0 pt)

تعداد الکترون های π در یک مولکول H_2PC :

7.2 (8.0 pt)

یون مرکزی	یون مس	یون تیتانیم	یون سیلیسیم	یون سریم
عدد کئوردیناسیون				

7.3 (6.0 pt)

فلز در ترکیبات	2	3	5
عدد اکسایش			

7.4 (8.0 pt)

ساختار هندسی	ترکیب
هشت وجهی	
منشور مربعی	
هرم مربعی	
مسطح مربعی	

(8.0 pt) **7.5**

ترکیب	خاصیت مغناطیسی
2	
3	
4	
5	

(14.0 pt) **7.6**

[illegible]



(19.0 pt) **7.7**

محصولات:



A7-4

Farsi (Iran)

(12.0 pt) **7.8**

نمودار اوربیتال مولکولی:

مرتبه پیوند:

(6.0 pt) **7.9**



A7-5

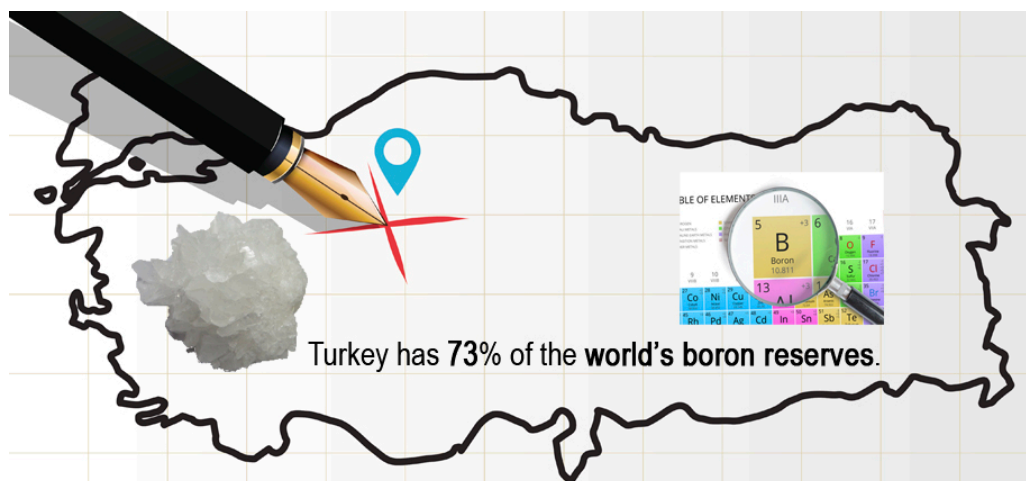
Farsi (Iran)

جزيیات محاسبات خود را بنویسید:

انرژی = کیلوژول بر مول



ترکیبات بور و ذخیره سازی هیدروژن



سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) و آمونیا بوران (BNH_6) موادی هستند که بیشترین مطالعات ذخیره سازی شیمیایی هیدروژن بر آنها انجام شده است. در این سؤال شیمی بور و کاربرد ترکیبات بور به عنوان مواد ذخیره کننده هیدروژن را بررسی می کنیم.

بوراکس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) یک کانی بور و از تولیدات شرکت معدنی ETI در ترکیه است. برای سنتز NaBH_4 می توان از فرایند بایر استفاده کرد. در این فرایند بوراکس بدون آب زیر گاز هیدروژن با فشار بالا و در حضور سیلیسیم دی اکسید (سیلیس) در دمای 700 درجه سلسیوس با فلز سدیم احیا می شود. در این فرایند تمام هیدروژن به صورت NaBH_4 ذخیره می شود. از سوی دیگر، نشان داده شده که آمونیا بوران (BNH_6) را می توان از واکنش NaBH_4 و آمونیم سولفات در تتراهیدروفوران (THF) خشک در دمای 40 درجه سلسیوس سنتز کرد. (نکته: سنتز BNH_6 باید در زیر هود با تهویه مناسب انجام شود، زیرا یکی از فراورده های جانبی واکنش یک گاز آتشگیر است). NaBH_4 یک ترکیب یونی است، اما آمونیا بوران یک ترکیب اضافی (adduct) اسید/باز لوییس است.

8.1 معادله شیمیایی موازنه شده ای برای سنتز NaBH_4 از بوراکس بدون آب بنویسید. 3.0pt

8.2 معادله شیمیایی موازنه شده ای برای سنتز آمونیا بوران از NaBH_4 بنویسید. 3.0pt

8.3 ساختارهای هندسی مولکولی یون BH_4^- و مولکول BNH_6 را رسم کنید. 4.0pt

8.4 مقدار هیدروژن را در NaBH_4 و BNH_6 به صورت درصد جرمی (%wt) محاسبه کنید. 4.0pt

هیدروژن ذخیره شده در هر دو ترکیب را می توان از طریق واکنش های هیدرولیز در حضور یک کاتالیزگر مناسب در دمای اتاق آزاد کرد. در اثر واکنش های هیدرولیز، با هیدرولیز 1 مول NaBH_4 و BNH_6 به ترتیب 4 و 3 مول گاز H_2 آزاد می شود. همچنین متابورات نیز تولید می شود که آنیونی با پیوندهای B-O است.



4.0pt

8.5 معادلات شیمیایی موازنه شده را برای هیدرولیز NaBH_4 و BNH_6 بنویسید.

یکی از ساده‌ترین دی‌بورانهای پایدار، دی‌بور تری‌اکسید (B_2O_3) است و بورات‌های بالاتر مانند ساختارهای حلقوی $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ هم ممکن است تشکیل شود که پیوندهای B-O دارند. از آنجا که B_2O_3 ترکیبی اسیدی است، به سادگی با آب واکنش می‌کند و بوریک اسید (H_3BO_3) تولید می‌شود. از سوی دیگر، واکنش B_2O_3 با آمونیاک در دمای بالا و فشار بالا ساختار دوبعدی بور نیتريد را تولید می‌کند که ساختاری مسطح شبیه به گرافیت است که به جای اتم‌های کربن، اتم‌های B و N یک در میان دارد.

4.0pt

8.6 معادلات شیمیایی موازنه شده را برای سنتز بوریک اسید و بور نیتريد بنویسید.

6.0pt

8.7 ساختارهای مولکولی را برای یون $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ، بوریک اسید و یک صفحه تکی دوبعدی بور نیتريد رسم کنید. راهنمایی: حداقل 10 اتم B را در ساختار بور نیتريد نشان دهید.

دسته‌ای دیگر از ترکیبات بور، ترکیبات B-H یا بوران‌ها هستند. ساده‌ترین بوران پایدار دی‌بوران (B_2H_6) است و با پیرولیز دی‌بوران می‌توان بسیاری از بوران‌های بالاتر را نیز تهیه کرد. دی‌بوران را می‌توان با متاستوز (metathesis) بور هالید و یک منبع هیدرید سنتز کرد.

3.0pt

8.8 معادله شیمیایی موازنه شده‌ای برای سنتز دی‌بوران از واکنش BF_3 و LiBH_4 بنویسید. راهنمایی: هر دو محصول ترکیبات بور هستند.

2.0pt

8.9 ساختار هندسی مولکولی را برای مولکول دی‌بوران رسم کنید. راهنمایی: در این مولکول هیچ پیوند B-B وجود ندارد.

BH_3 (بوران) یک مولکول ناپایدار و بسیار واکنش‌پذیر است. بنابراین جدا کردن آن به شکل BH_3 در شرایط عادی ممکن نیست. با این حال می‌توان آن را از طریق واکنش با کربن مونوکسید و تولید ترکیب بوران کربونیل (BH_3CO) پایدار کرد. بوران کربونیل یک ترکیب اضافی (adduct) از بوران است. تهیه BH_3CO نقش مهمی در بررسی شیمی بوران‌ها دارد زیرا نشان‌دهنده حضور احتمالی مولکول بوران است.

3.0pt

8.10 ساختار نقطه‌ای لوییس مولکول BH_3CO را با نشان دادن بارهای قراردادی رسم کنید.

2.0pt

8.11 کدامیک از عبارتهای داده شده در پاسخ‌نامه در اثر تشکیل پیوند میان BH_3 و CO در پیوند C-O یک مولکول CO مشاهده می‌شود؟ مربع مربوط به گزینه درست را علامت بزنید.

بورازین از واحدهای حلقوی B-N با پیوندهای ساده و دوگانه تشکیل شده است و اتم‌های هیدروژن به این اتم‌ها متصل شده‌اند. فرمول مولکولی بورازین $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ و با بنزن هم‌ساختار (isostructural) است. برای سنتز بورازین از یک فرایند دومرحله‌ای استفاده می‌شود. در مرحله اول از واکنش آمونیم کلرید و بور تری‌کلرید مشتقات کلردار سه‌استخلافی متقارن بورازین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) سنتز می‌شود. در مرحله دوم $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ با LiBH_4 در THF احیا می‌شود.



Q8-3

Farsi (Iran)

8.12 معادلات شیمیایی موازنه شده را برای سنتز دومرحله‌ای بورازین با شروع از آمونیم کلرید در THF 4.0pt
(تتراهیدروفوران) بنویسید. راهنمایی: THF یکی از فراورده‌ها را با تشکیل یک ترکیب اضافی (adduct) اسید/باز لوییس پایدار می‌کند.

8.13 ساختارهای مولکولی بورازین و مشتق کلردار سه‌استخلافی متقارن آن را رسم کنید. 4.0pt

کاتالیزگرها موادی اند که سرعت واکنش‌ها را با پایین آوردن انرژی مسیر انجام آنها افزایش می‌دهند. فعالیت کاتالیزگری یک کاتالیزگر معمولاً با فرکانس بازگشت (TOF) تعیین می‌شود. برای تعیین فرکانس بازگشت، مقدار مول فراورده بر مقدار مول کاتالیزگر فعال و زمان تقسیم می‌شود (TOF = مول فراورده تقسیم بر (مول کاتالیزگر $\times$ زمان)). معمولاً هیدرولیز BNH_6 در 10.0 میلی‌لیتر آب و با استفاده از محلول 100.0 میلی‌مولار BNH_6 و 5.0 میلی‌گرم کاتالیزگر CuPt/C انجام می‌شود. این کاتالیزگر شامل نانوذرات آلیاژ CuPt است که روی پایه کربن سیاه با 8.2 درصد وزنی از اتم‌های Pt قرار داده شده است. در مدت 5 دقیقه مقدار 67.25 میلی‌لیتر گاز هیدروژن تولید می‌شود.

8.14 با فرض آنکه واکنش کاتالیز شده در شرایط استاندارد (1 اتمسفر و 273.15 کلین) 4.0pt
انجام شود، TOF را (برحسب min^{-1}) برای کاتالیزگر CuPt/C در هیدرولیز BNH_6 فقط با در نظر گرفتن اتم‌های Pt محاسبه کنید. حجم گاز هیدروژن تولید شده را هم در نظر بگیرید.

در نتیجه‌ی بررسی دقیق کریستالی نانوذرات آلیاژ Cu_xPt_y (اندیس‌ها درصد مولی اتم‌ها را در ساختار آلیاژ نشان می‌دهند)، مشخص شده که اتم‌های Pt سلول واحد fcc تشکیل می‌دهند و اتم‌های Pt روی وجه سلول واحد fcc با اتم‌های Cu جایگزین شده‌اند تا نانوذرات آلیاژ Cu_xPt_y را تشکیل دهند. براساس این اطلاعات به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.

8.15 ترکیب نانوذرات آلیاژ را با یافتن x و y در ترکیب آلیاژی Cu_xPt_y تعیین کنید. 2.0pt

8.16 شکل سلول واحد توصیف شده برای نانوذرات آلیاژ Cu_xPt_y را رسم کنید و موقعیت اتم‌ها را در سلول واحد نشان دهید. 2.0pt

8.17 آلیاژ دیگری ترکیب Cu_2Pt_1 دارد. فرض کنید این آلیاژ هم سلول واحد fcc به طول لبه 380 pm دارد، اما 4.0pt
اتم‌های Cu و Pt به‌طور تصادفی در موقعیت‌های اتمی سلول واحد توزیع شده‌اند. چگالی این آلیاژ را برحسب گرم بر سانتی‌متر مکعب محاسبه کنید.



A8-1

Farsi (Iran)

ترکیبات بور و ذخیره‌سازی هیدروژن

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



A8-2

Farsi (Iran)

(4.0 pt) **8.5**

(4.0 pt) **8.6**

(6.0 pt) **8.7**

بور نیتريد	بوریک اسيد	$B_3O_6^{3-}$



(3.0 pt) **8.8**

(2.0 pt) **8.9**

(3.0 pt) **8.10**



A8-4

Farsi (Iran)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ بلندتر می‌شود زیرا π -back donation از BH_3 به CO رخ می‌دهد.
- ☐ بلندتر می‌شود زیرا CO الکترون‌های پیوندی π خود را به BH_3 می‌دهد.
- ☐ تغییر صفر یا بسیار کوچک است، زیرا CO الکترون‌هایش را که عمدتاً ناپیوندی‌اند به BH_3 می‌دهد.
- ☐ کوتاه‌تر می‌شود، زیرا CO الکترون‌های ضدپیوندی π^* خود را به BH_3 می‌دهد.

8.12 (4.0 pt)**8.13** (4.0 pt)



(4.0 pt) **8.14**

(2.0 pt) **8.15**

(2.0 pt) **8.16**



A8-6
Farsi (Iran)

(4.0 pt) **8.17**



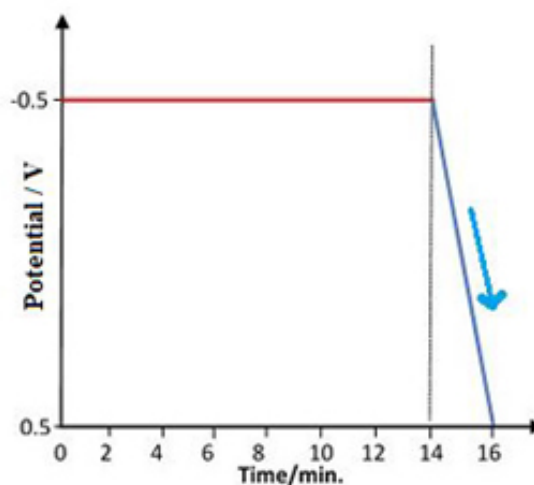
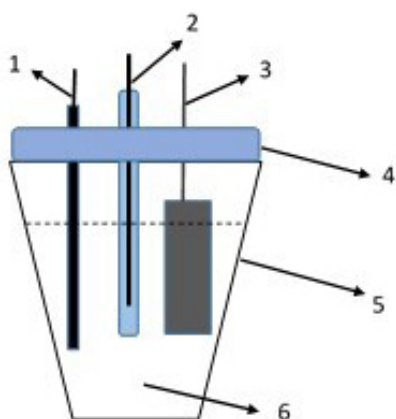
تعیین مقدار یون‌های فلزات سنگین

یک آزمایشگر برای تجزیه و تحلیل کمی یون‌های فلزات سنگین در منبع فاضلاب یک کارخانه مراحل زیر را در دمای 298 کلون انجام داد:

مرحله 1 از پنج بخش مختلف منبع فاضلاب نمونه‌های 10 میلی‌لیتری گرفته و در یک بشر 100 میلی‌لیتری مخلوط شد. سپس به مدت 5 دقیقه با استفاده از یک همزن مغناطیسی به هم زده شد.

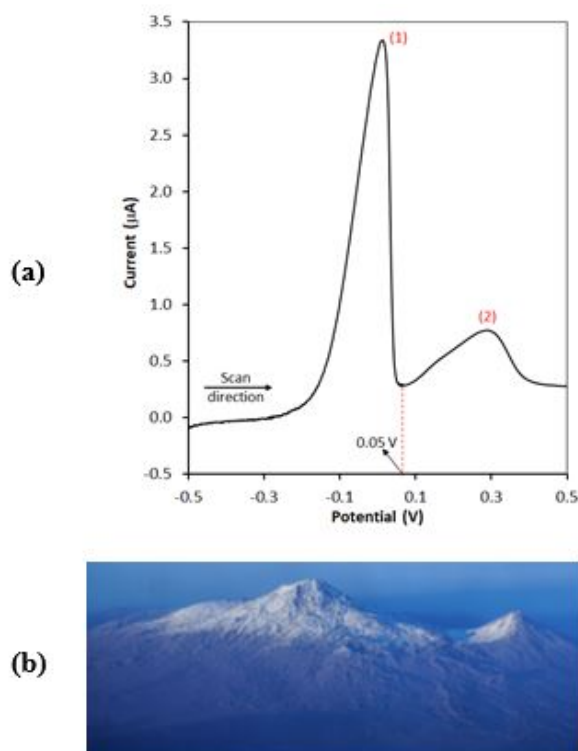
مرحله 2 یک نمونه 10 میلی‌لیتری از محلول داخل بشر 100 میلی‌لیتری برداشته شده و در حین هم زدن 142 میلی‌گرم Na_2SO_4 به آن افزوده شد. سپس به یک سلول سه الکترودی مانند شکل 1a منتقل شد. در این سلول الکتروشیمیایی، سیم پلاتین، Ag/AgCl (3 M KCl) و ورقه Pt به ترتیب به عنوان الکترود کار، مرجع و مخالف به کار رفته‌اند.

مرحله 3 این الکترودها به یک پتانسیواستات متصل شده و همانطور که در شکل 1b (خط افقی) دیده می‌شود، پتانسیل ثابت -0.50 V نسبت به Ag/AgCl به مدت 14 دقیقه به آن اعمال شد. فرض می‌شود که این زمان برای کامل شدن واکنش‌های الکتروشیمیایی مورد انتظار کافی است.



شکل 1. a) طراحی سلول الکتروشیمیایی: 1) الکترود کار (سیم پلاتین)، 2) الکترود مرجع (Ag/AgCl , 3 M KCl) و 3) الکترود مخالف (ورقه پلاتین)، 4) درپوش سلول، 5) سلول الکتروشیمیایی، 6) نمونه محلول 10 میلی‌لیتری. **b)** تغییر پتانسیل الکترود کار برحسب زمان. محور Y: پتانسیل برحسب V نسبت به Ag/AgCl ، محور افقی: زمان برحسب min

مرحله 4 الکترودها با آب مقطر شسته شده و در یک سلول الکتروشیمیایی دیگر قرار داده شد که محتوی 10 میلی‌لیتر محلول 0.1 مولار H_2SO_4 بود و مانند شکل 1b (بخشی که طی مدت 2 دقیقه شیب نزولی دارد)، پتانسیل بین -0.5 تا $+0.5$ ولت اسکن شد. داده‌های جریان برحسب پتانسیل برای این مرحله در شکل 2a نشان داده شده و مانند منظره‌ای زیبا از کوه آارات (Ağrı Dağı) در ترکیه است (شکل 2b).

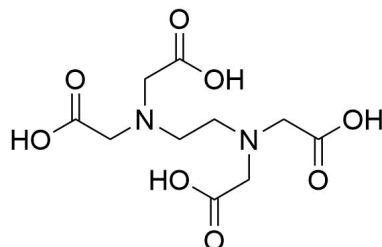


شکل 2. (a) اسکن پتانسیل الکتروکاتالیز کار برحسب جریان در محلول 0.1 مولار H_2SO_4 بعد از ثابت نگه داشتن پتانسیل در -0.50 ولت در 10 میلی لیتر نمونه فاضلاب (شبیه به بخش خط افقی در شکل 1b). محور y جریانی برحسب میکروآمپر و محور x پتانسیل برحسب V نسبت به $Ag/AgCl$ است. (b) نمایی از قله های بزرگ و کوچک آارات.

مرحله 5) نمونه 10 میلی لیتری دیگری از محلولی که در مرحله 1 تهیه شد گرفته و فرایندهای شرح داده شده در مراحل 2 و 3 برای آنها به ترتیب انجام شد. الکترودها با آب مقطر شسته شده و در 10 میلی لیتر محلول 0.1 مولار H_2SO_4 قرار داده شد. آنگاه پتانسیل الکتروکاتالیز کار به مدت 14 دقیقه در +0.05 ولت ثابت نگه داشته شد. فرض می شود که 14 دقیقه برای کامل شدن واکنش های الکتروشیمیایی مورد انتظار کافی است.

مرحله 6) پس از انجام مرحله 5، محلول درون سل الکتروشیمیایی در یک آون مناسب قرار داده شد تا در دمای 150 درجه سلسیوس تبخیر انجام شود و جامد خشکی به دست آید.

مرحله 7) به جامد به دست آمده در مرحله 6، مقدار 5 میلی لیتر اتیلن دی آمین تتراسیتیک اسید ($EDTA$ یا H_4Y که در شکل 3 نشان داده شده) اضافه و محلول به هم زده شد تا جامد حل شود. می دانیم که 1 میلی لیتر محلول $EDTA$ معادل با 3.85 mg/mL محلول $BaCO_3$ است. پس از آن، pH محلول در مقدار 10.0 تنظیم شد. $EDTA$ اضافی با محلول استاندارد $Ni(NO_3)_2$ با غلظت 0.0010 M تیتر و مشاهده شد که تا نقطه پایانی، مقدار 95.60 میلی لیتر محلول $Ni(NO_3)_2$ مصرف می شود.



شکل 3. ساختار شیمیایی EDTA (یا H_4Y).

• در آب اشباع شده با H_2S ، غلظت تعادلی $[H_2S]$ برابر 0.1 M است.

• $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$

• $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

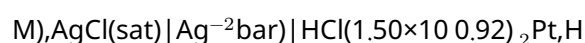
واکنش	K) 298 (at E°/V)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 کدامیک از موارد پاسخ نامه را می توان به ترتیب برای پیک 1 و پیک 2 در شکل 2a در نظر گرفت؟ در پاسخ نامه مربع درست را علامت بزنید.

9.2 اگر در مرحله اول در شکل 1b (خط افقی) به جای 0.5- ولت، پتانسیل 1.2 ولت اعمال شود، کدامیک از عبارت ها مورد انتظار است؟ در پاسخ نامه مربع درست را علامت بزنید.

9.3 سرعت اسکن داده های نشان داده شده در شکل 2a را برحسب mV/s در دمای 298 کلون محاسبه کنید.

پتانسیل اندازه گیری شده ی سلول زیر 0.437 ولت است.



9.4 مقدار پتانسیل الکترود استاندارد نیمه پیل زیر را برحسب ولت در دمای 298 کلون محاسبه کنید.

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

توجه: باید تمام جزییات محاسبات را بنویسید.



Q9-4

Farsi (Iran)

5.0pt	9.5	هدف اصلی مرحله 5 در تجزیه و تحلیل بالا کدامیک از عبارتهاست؟ در پاسخنامه مربع درست را علامت بزنید.
6.0pt	9.6	معادلات یونی خالص (net) را برای واکنش تشکیل کمپلکس و تیتراسیون مرحله 7 در پاسخنامه بنویسید.
25.0pt	9.7	غلظت Ni^{2+} در فاضلاب کارخانه را برحسب mg/L محاسبه کنید. توجه: باید تمام جزییات محاسبات را بنویسید.
30.0pt	9.8	حداقل مقدار pH را برای آنکه با عبور دادن گاز هیدروژن سولفید اشباع شده از محلول تا حد اشباع شدن محلول، یونهای Ni^{2+} در محلول به دست آمده در مرحله 5 شروع به رسوب کردن کنند، محاسبه کنید. اگر نتوانسته اید به سؤال 9.7 پاسخ دهید برای این سؤال از مقدار 20 میلی گرم بر لیتر Ni^{2+} استفاده کنید. توجه: باید تمام جزییات محاسبات را بنویسید.



A9-1

Farsi (Iran)

تعیین مقدار یون‌های فلزات سنگین

9.1 (5.0 pt)

- ☐ پیک 1: احیای الکتروشیمیایی Ni / پیک 2: احیای الکتروشیمیایی Cu
- ☐ پیک 1: احیای الکتروشیمیایی Cu / پیک 2: احیای الکتروشیمیایی Ni
- ☐ پیک 1: احیای الکتروشیمیایی Ni / پیک 2: اکسایش الکتروشیمیایی Cu
- ☐ پیک 1: اکسایش الکتروشیمیایی Ni / پیک 2: اکسایش الکتروشیمیایی Cu
- ☐ پیک 1: اکسایش الکتروشیمیایی Cu / پیک 2: اکسایش الکتروشیمیایی Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ آزاد شدن NO
- ☐ آزاد شدن NO₂
- ☐ آزاد شدن نیتروژن
- ☐ آزاد شدن اکسیژن
- ☐ آزاد شدن هیدروژن

9.3 (8.0 pt)

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:

سرعت اسکن = میلی‌ولت بر ثانیه



9.4 (16.0 pt)

جزئیات محاسبات خود را بنویسید:

پتانسیل الکترود استاندارد = ولت

9.5 (5.0 pt)

☐ تغییر سیم Pt با لایه‌ای از آلیاژ Cu-Ni

☐ تغییر سیم Pt با لایه‌ای از Ni

☐ جریان‌سازی الکتروشیمیایی (جدا شدن) اتم‌های Cu و Ni از سیم Pt تغییر داده‌شده با آلیاژ Cu-Ni در محلول

☐ جریان‌سازی الکتروشیمیایی (جدا شدن) اتم‌های Cu از سیم Pt تغییر داده‌شده با آلیاژ Cu-Ni در محلول

☐ جریان‌سازی الکتروشیمیایی (جدا شدن) اتم‌های Ni از سیم Pt تغییر داده‌شده با آلیاژ Cu-Ni در محلول



A9-3

Farsi (Iran)

(6.0 pt) **9.6**

تشکیل کمپلکس:

تیتراسیون:



A9-4

Farsi (Iran)

(25.0 pt) **9.7**

جزییات محاسبات خود را بنویسید:

غلظت Ni^{2+} میلی گرم بر لیتر



A9-5

Farsi (Iran)

(30.0 pt) **9.8**

جزيیات محاسبات خود را بنویسید:

حداقل مقدار: pH: