IRN-4 C-0 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
General instructions
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

G0-1

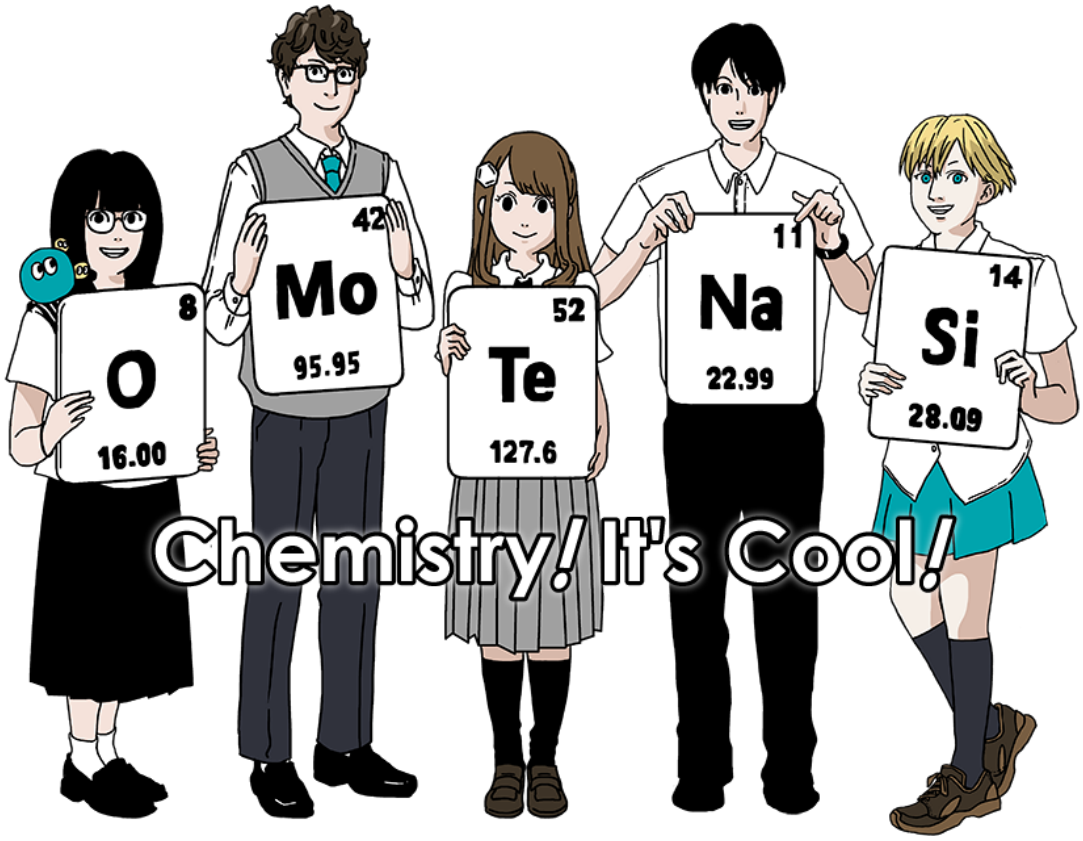
persian (Iran)

المپیاد بین‌المللی شیمی 2021 ژاپن

دوره پنجاه‌وسوم، IChO2021 ژاپن

25 جولای تا 2 آگوست 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

persian (Iran)

دستورالعمل عمومی

- برای نوشتن پاسخ‌ها فقط مجازید از خودکار استفاده کنید.
- ماشین‌حساب شما باید از نوع غیر قابل برنامه‌ریزی باشد.
- این آزمون شامل **۹ مساله** است.
- می‌توانید مسائل را با هر ترتیبی حل کنید.
- برای حل مسائل **۵ ساعت** زمان دارید.
- پس از داده شدن دستور **شروع** می‌توانید **شروع** به کار کنید.
- تمام نتایج 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 مشخص، نمره‌ای تعلق نمی‌گیرد.
- هر جا که لازم است محاسبات مربوط به پاسخ‌ها را هم در کادرها بنویسید. برای گرفتن نمره کامل علاوه بر نوشتن پاسخِ درست باید نشان دهید که روی سؤال کار کرده‌اید.
- مراقب آزمون **۳۰ دقیقه** قبل از دستورِ **توقف**، اخطار خواهد داد.
- وقتی دستور **توقف** داده شده **باید** کار را **متوقف کنید**. اگر از نوشتن دست برندارید برای آزمون شما نمره صفر منظور خواهد شد.
- نسخه رسمی دفترچه آزمون به زبان انگلیس بنا به درخواست شما و فقط 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 ماشین حساب، نیاز به استفاده از سرویس بهداشتی، ...)، دست خود را بالا ببرید و منتظر مراقب بمانید.

موفق باشید!

مسائل و بارم‌ها

شماره مسأله	عنوان	نمره کل سؤال	درصد در نمره کل
1	هیدروژن در سطح یک فلز	**24**	**11**
2	کپسول زمان ایزوتوپی	**35**	**11**
3	قانون لامبرت- بیر؟	**22**	**8**
4	شیمی اکسایش- کاهش روی	**32**	**11**
5	سیلیسیم مرموز	**60**	**12**
6	شیمی حالت جامد فلزات واسطه	**45**	**13**
7	بازی با آروماتیسیته غیر بنزوئیدی	**36**	**13**
8	مولکول‌های آلی دینامیک و کایرالیه آن‌ها	**26**	**11**
9	چیزهایی که کپسول دوست دارد و چیزهایی که دوست ندارد	**23**	**10**
جمع کل			**100**

G0-3

persian (Iran)

ثابت‌های فیزیکی و معادله‌ها

ثابت‌ها

سرعت نور در خلأ	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
ثابت پلانک	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
بار بنیادی	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
جرم الکترون	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
ثابت الکتریک (گذردهی خلأ)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
ثابت آووگادرو	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
ثابت بولتسمان	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
ثابت فارادی	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
ثابت گازها	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
واحد جرم اتمی	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
فشار استاندارد	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
فشار اتمسفری	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
صفر درجه سلسیوس	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
آنگستروم	$1\ \mathrm{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
پیکومتر	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
الکترون ولت	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
جزء در میلیون	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
جزء در بیلیون	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
جزء در تریلیون	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
عدد پی	$\pi = 3.141592653589793$
پایه لگاریتم طبیعی (عدد اویلر)	$e = 2.718281828459045$

G0-4

persian (Iran)

مع‌ادله‌ها

قانون گاز ایده‌ال	$PV = nRT$ که P فشار، V حجم، n مقدار ماده و T دمای مطلق گاز ایده‌ال است.
قانون کولن	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$ که F نیروی الکترواستاتیکی، $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ ثابت کولن، q_1 و q_2 مقادیر بارها و r فاصله بین بارهاست.
قانون اول ترمودینامیک	$\Delta U = q + w$ که ΔU تغییر انرژی درونی، q گرمای داده‌شده و w کار انجام‌شده است.
آنتالپی H	$H = U + PV$
آنتروپی بر مبنای اصل بولتسمان S	$S = k_\mathrm{B}\ln W$ که W تعداد ریزحالت‌هاست.
تغییر آنتروپی ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$ که q_rev گرمای مربوط به فرایند برگشت‌پذیر است.
انرژی آزاد گیبس G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -RT\ln K = -zFE^\circ$ که K ثابت تعادل، z تعداد الکترون‌ها و E° پتانسیل استاندارد الکترود است.
خارج قسمت واکنش Q	$\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln Q$ برای واکنشِ $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$ که [A] غلظت A است.

تغییر گرما Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$ که c_{m} ظرفیت گرمایی مولیِ مستقل از دماست.
معادله نرنست برای واکنش‌های اکسایش- کاهش	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$ که C_{ox} غلظت ماده‌ی اکسیدشده و C_{red} غلظت ماده‌ی احیاشده است.
معادله آرنیوس	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ که k ثابت سرعت، A ضریب پیش‌نمایی و E_a انرژی فعالسازی است. $\exp(x) = e^x$
قانون لامبرت- بیر	$A = \varepsilon lc$ که A میزان جذب، ε ضریب جذب مولی، l طول مسیر نور و c غلظت محلول است.
معادله هندرسون- هسل‌باخ	برای یک تعادلِ $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ که ثابت تعادل برابر K_{a} باشد، $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
انرژی یک فوتون	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ که ν فرکانس و λ طول موج نور است.
مجموع یک سری هندسی	وقتی $x \neq 1$، $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$
معادله تقریبی که می‌توان برای حل مسائل به کار برد	وقتی که $x \ll 1$، $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-6

persian (Iran)

جدول تناوبی

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

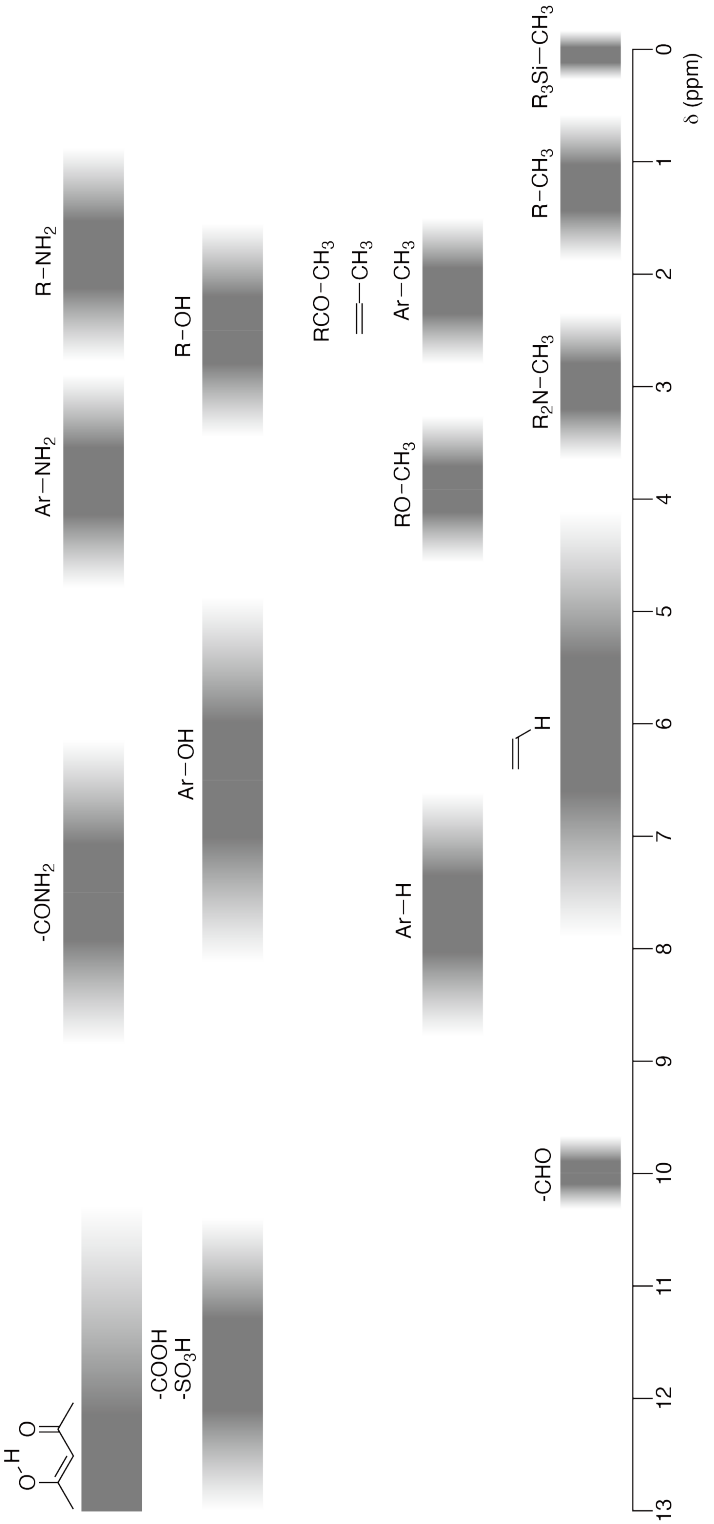
Key: 113 Nh Nihonium [278] — atomic number / Symbol / name / atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

57-71 La-Lu Lanthanoids :	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Prometheum [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967
89-103 Ac-Lr Actinoids :	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

G0-7

persian (Iran)

جابه‌جایی‌های شیمیایی پروتون NMR



$\Delta\delta$ برای یک استخلاف گروه آلکیل: تقریباً $+0.4\ ppm$

IRN-4 C-1 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 1
Cover sheet

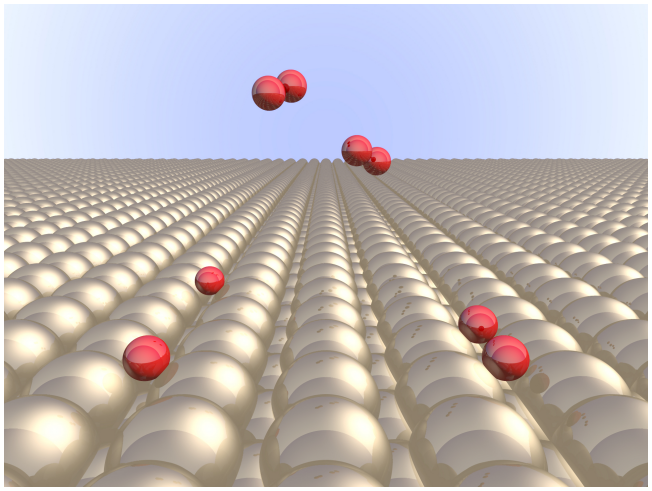
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q1-1

persian (Iran)

هیدروژن در سطح یک فلز

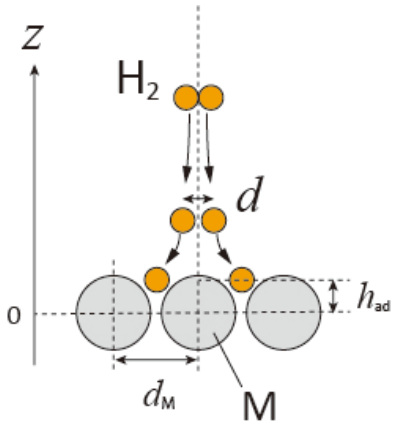
11% of the total							
Total	B.4	B.3	B.2	B.1	A.2	A.1	Question
24	3	3	3	5	4	6	Points
							Score



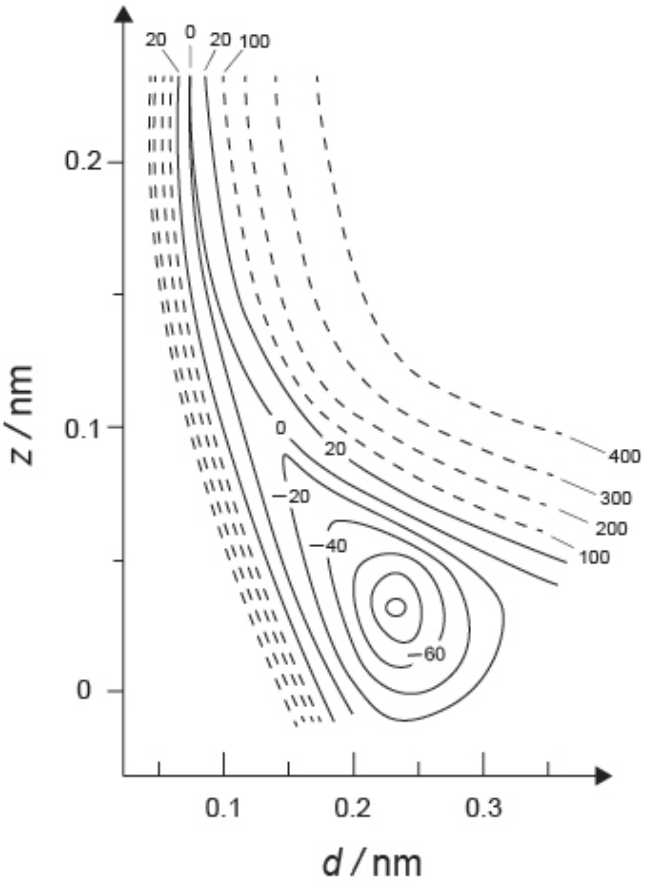
انتظار می‌رود که در آینده بتوان هیدروژن را به‌عنوان یک منبع انرژی استفاده کرد که به سوخت‌های فسیلی وابستگی ندارد. در این مسأله فرایند ذخیره‌سازی هیدروژن در یک فلز را بررسی می‌کنیم که به تکنولوژی ذخیره‌سازی انرژی و حمل و نقل بر پایه هیدروژن مربوط است.

قسمت A

از آنجا که هیدروژن از طریق سطحِ فلزات به درون آنها جذب می‌شود، در ابتدا فرایند جذب سطحی هیدروژن روی سطح فلز، $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$، را بررسی می‌کنیم. در این رابطه حالت‌های گازی و جذب‌شده‌ی هیدروژن به‌ترتیب با (g) و (ad) نشان داده شده است. مولکول‌های هیدروژن (H_2) که به سطح فلز (M) می‌رسند، روی سطح تفکیک و به‌صورتِ اتم‌های H جذبِ سطح می‌شوند (شکل 1). در اینجا انرژی پتانسیل H_2 با دو متغیر نشان داده می‌شود: فاصله بین‌اتمی (d) و ارتفاع نسبت به اتم سطحیِ فلز (z). فرض می‌شود محوری که دو اتم H را به هم متصل می‌کند با سطح فلز موازی است و مرکز گرانش همیشه روی خط عمودیِ نقطه‌چین در شکل 1 قرار دارد. شکل 2 نمودار کانتوری انرژی پتانسیل را برای تفکیک روی سطح نشان می‌دهد. مقادیر عددی انرژی پتانسیل را برحسب kJ بر مولِ H_2 نشان می‌دهند. فاصله بین خط‌های توپر $20\ \text{kJ mol}^{-1}$، فاصله بین خط‌های بریده $100\ \text{kJ mol}^{-1}$ و فاصله بین خط‌های توپر و بریده $80\ \text{kJ mol}^{-1}$ است. از انرژی نقطه صفر ارتعاشی صرفنظر می‌شود.



شکل 1. تعریف متغیرها. شکل با مقیاس‌های واقعی رسم نشده است.



شکل 2

A.1 6pt

برای هر یک از موارد (i) تا (iii) زیر، نزدیک‌ترین مقدار را از بین مقادیر A تا G **انتخاب کنید**.
(i) فاصله بین‌اتمی برای یک مولکول H_2 گازی شکل
(ii) فاصله بین‌اتمی بین اتم‌های فلز (d_M در شکل 1)
(iii) فاصله اتم‌های H جذب‌شده از سطح (h_{ad} در شکل 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

A.2 4pt

برای هر یک از موارد (i) و (ii) زیر، نزدیک‌ترین مقدار را از بین مقادیر A تا H **انتخاب کنید**.
(i) انرژی مورد نیاز برای تفکیک H_2 گازی به H گازی

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$$

(ii) انرژی آزادشده طی جذب سطحی H_2 گازی

$$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$$

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

قسمت B

همانطور که در واکنش‌های (1a) و (1b) نشان داده شده است، اتم‌های هیدروژنی که جذب سطح شده‌اند، در مرحله بعدی یا به درون فلز جذب می‌شوند یا دوباره با هم ترکیب می‌شوند و با واجذب، وارد فاز گازی می‌شوند. در این واکنش، H(ab) اتم هیدروژنی را نشان می‌دهد که به درون فلز جذب شده است.

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

سرعت واکنش‌های جذب سطحی (adsorption)، واجذب (desorption) و جذب (absorption) به‌ترتیب با $r_1[\mathrm{s^{-1}}]$، $r_2[\mathrm{s^{-1}}]$ و $r_3[\mathrm{s^{-1}}]$ برابر است. این سرعت‌ها را می‌توان چنین نوشت:

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

در این روابط $k_1\ [\mathrm{s^{-1}\ Pa^{-1}}]$، $k_2\ [\mathrm{s^{-1}}]$ و $k_3\ [\mathrm{s^{-1}}]$ ثابت‌های سرعت واکنش هستند و $P_{\mathrm{H_2}}$ فشار $\mathrm{H_2}$ را نشان می‌دهد. θ کسری از جایگاه‌های در دسترس روی سطح است که با اتم‌های H اشغال شده‌اند ($0 \le \theta \le 1$). فرض می‌شود که جذب سطحی (adsorption) و واجذب در مقایسه با جذب (absorption) سریع‌اند ($r_1, r_2 \gg r_3$) و θ ثابت می‌ماند.

B.1 5pt

r_3 را می‌توان چنین نوشت:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

C را برحسب k_1 و k_2 **به‌دست آورید**.

Q1-5

persian (Iran)

نمونه‌ای از فلز با مساحت سطح $S = 1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^2}$ در ظرفی به حجم یک لیتر ($1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}$) شامل H_2 با فشار $P_{H_2} = 1.0 \times 10^{2}\ \mathrm{Pa}$ قرار داده شده است. دانسیته‌ی جایگاه‌های جذب سطحیِ اتم هیدروژن روی سطح فلز برابر است با $N = 1.3 \times 10^{18}\ \mathrm{m^{-2}}$. دمای سطح در $T = 400\ \mathrm{K}$ ثابت نگه داشته شده است. با پیشرفت واکنش (1)، P_{H_2} با سرعت ثابتِ $v = 4.0 \times 10^{-4}\ \mathrm{Pa\ s^{-1}}$ کاهش می‌یابد. فرض کنید H_2 گازی ایده‌ال است و می‌توان از حجم نمونه فلز صرفنظر کرد.

B.2 3pt

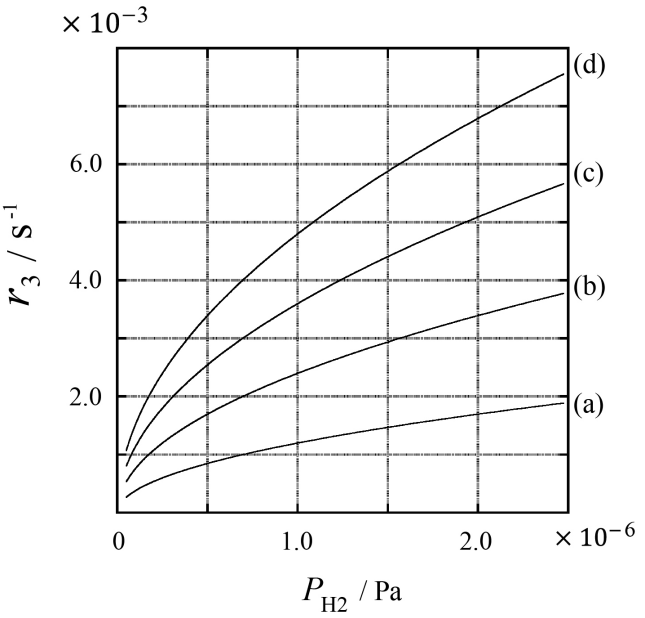
مقدار اتم‌های H جذب‌شده را برحسب مول، به‌ازای واحد مساحت سطح و به‌ازای واحد زمان، $A\ [\mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}]$، **محاسبه کنید**.

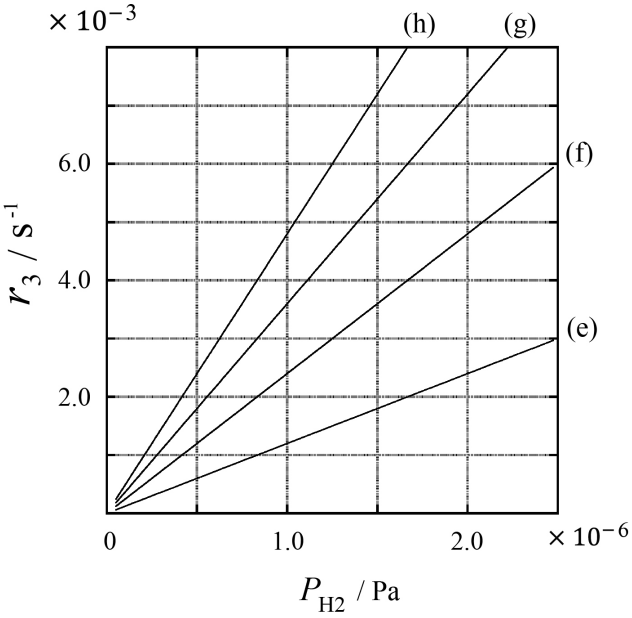
B.3 3pt

در دمای $T = 400\ \mathrm{K}$، C برابر است با $1.0 \times 10^{2}\ \mathrm{Pa^{-1}}$. مقدار k_3 را در 400 کلوین **محاسبه کنید**. اگر جوابِ قسمت **B.2** را به‌دست نیاورده‌اید، از مقدار $A = 3.6 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}$ استفاده کنید.

B.4 3pt

در یک دمای T متفاوت، مقادیر $C = 2.5 \times 10^{3}\ \mathrm{Pa^{-1}}$ و $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$ داده شده است. از بین منحنی‌های (a) تا (h) در دو نمودار زیر، منحنی درست را **انتخاب کنید** که r_3 را به‌صورت تابعی از P_{H_2} در این دما نشان می‌دهد.





هیدروژن در سطح یک فلز

قسمت A

(6 pt) **A.1**

(i)	(ii)	(iii)

(4 pt) **A.2**

(i)	(ii)

قسمت B

(5 pt) **B.1**

$C =$ _____

(3 pt) **B.2**

$A =$ _____ mol s^{-1} m^{-2}

(3 pt) **B.3**

$k_3 =$ _____ s^{-1}

(3 pt) **B.4**

_____

IRN-4 C-2 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 2
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q2-1

persian (Iran)

کپسول زمان ایزوتوپی

11% of the total					
Total	A.4	A.3	A.2	A.1	Question
35	9	10	8	8	Points
					Score



مولکول‌هایی مانند CH_4 و CH_3D را که فقط در ترکیب ایزوتوپی با هم تفاوت دارند، ایزوتوپولوگ می‌نامند. خواص شیمیایی ایزوتوپولوگ‌ها یکسان در نظرگرفته می‌شود. با این حال، در طبیعت تفاوت‌های جزیی در خواص شیمیایی آنها وجود دارد.

فرض کنید تمام موادی که در این مساله مطرح شده‌اند، در فاز گازی هستند.

تعادل زیر را در نظر می‌گیریم:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

آنتروپی (S) با افزایش تعداد حالت‌های میکروسکوپی ممکن برای سیستم (W) افزایش می‌یابد:

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

برای $^{12}C^{16}O_2$ و $^{12}C^{18}O_2$، $W = 1$ است. در مقابل، برای یک مولکول $^{12}C^{16}O^{18}O$، $W = 2$ است، زیرا اتم‌های اکسیژن در این مولکول تمیزپذیرند. از آنجا که در سمت راست تعادل نشان داده‌شده در معادله (1)، دو مولکولِ $^{12}C^{16}O^{18}O$ وجود دارد، $W = 2^2 = 4$.

A.1 8pt

تغییر آنتالپی (ΔH) برای معادله (3) بدون توجه به دما مثبت است.

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \qquad (3)$$

ثابت تعادل (K) را برای معادله (3) در دماهای بسیار پایین (در حد $T \to 0$) و دماهای بسیار بالا (در حد $T \to +\infty$) **محاسبه کنید**. فرض کنید واکنش در این دماها تغییر نمی‌کند و ΔH در دماهای بالا به مقداری ثابت همگرا می‌شود.

برای واکنش زیر، تغییر آنتالپی (ΔH) را می‌توان با ارتعاشات مولکولی توصیف کرد.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \qquad (4)$$

در دمای صفر کلوین، انرژی ارتعاشی یک مولکول دواتمی با فرکانس ارتعاشیِ ν [s^{-1}] عبارت است از:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \qquad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (6)$$

در این رابطه k ثابت نیرو و μ جرم کاهش‌یافته است. جرم کاهش‌یافته را می‌توان بر اساس معادله زیر برحسب جرم اتم‌ها (m_1 و m_2) در مولکول دواتمی بیان کرد:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad (7)$$

A.2 8pt

ارتعاش H_2 برحسب عدد موجی در 4161.0 cm^{-1} رخ می‌دهد. برای واکنش زیر، ΔH را در دمای صفر کلوین برحسب واحد J mol^{-1} **محاسبه کنید**.

$$2HD \rightarrow H_2 + D_2 \qquad (8)$$

فرض کنید:

- فقط انرژی ارتعاشی در ΔH سهم دارد.
- مقادیر k برای H_2، HD و D_2 یکسان است.
- جرم H برابر 1 دالتون (Da) و جرم D برابر 2 دالتون است.

نسبت مولی H_2، HD و D_2 در سیستمی که در تعادل باشد، به دما وابسته است. در اینجا Δ_{D_2} به‌صورت تغییر نسبت مولیِ D_2 تعریف می‌شود.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

در این رابطه، R_{D_2} نشان‌دهنده‌ی $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ در نمونه است و $R^*_{D_2}$ به $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ در $T \to +\infty$ اشاره می‌کند. در اینجا لازم به ذکر است که در حد $T \to +\infty$، توزیع ایزوتوپ‌ها تصادفی می‌شود.

A.3 10pt

Δ_{D_2} را با استفاده از فراوانی طبیعیِ D ، در حالتی **محاسبه کنید** که تبادل ایزوتوپی در تعادل است و در دمای تعادل، ثابت تعادل (K) در معادله (4) با 0.300 برابر است. فرض کنید که فراوانی طبیعی D و H به‌ترتیب برابر 1.5576×10^{-4} و $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ است.

در حالت کلی، با کاهش دما نسبت مولی برای ایزوتوپولوگ‌های دواستخلافی (که دو اتم ایزوتوپ سنگین در یک مولکول دارند)، افزایش می‌یابد. نسبت مولی دو مولکول CO_2 با وزن‌های مولکولی 44 و 47 را در نظر می‌گیریم. این دو مولکول را در ادامه با $CO_2[44]$ و $CO_2[47]$ نشان می‌دهیم. کمیت Δ_{47} به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R^*_{47}} - 1 \tag{10}$$

R_{47} نشان‌دهنده‌ی $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ در نمونه است و R^*_{47} به $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ در $T \to +\infty$ اشاره می‌کند. فراوانی طبیعی اتم‌های کربن و اکسیژن در جدول زیر آمده است. از ایزوتوپ‌هایی که در اینجا نشان داده نشده‌اند، صرفنظر کنید.

^{13}C	^{12}C	
0.011112	0.988888	فراوانی طبیعی

^{18}O	^{17}O	^{16}O	
0.0020000	0.0003790	0.997621	فراوانی طبیعی

وابستگی دمایی Δ_{47} از معادله زیر تعیین می‌شود که T دمای مطلق برحسب واحد کلوین است:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4 9pt

برای یک پلانکتون فسیل‌شده که از بستر دریای قطب جنوب به‌دست آمده R_{47} برابر با 4.50865×10^{-5} است. با استفاده از این R_{47}، دما را **تخمین بزنید**. این دما را برابر با دمای هوا در دوران زندگی آن پلانکتون در نظر می‌گیرند. فقط متداول‌ترین ایزوتوپولوگِ $CO_2[47]$ را در محاسبه در نظر بگیرید.

کپسول زمان ایزوتوپی

(8 pt) **A.1**

$T \to +\infty : K =$ _____ ,$T \to 0 : K =$ _____

(8 pt) **A.2**

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}

(10 pt) **A.3**

$\Delta_{D_2} =$ _____

(9 pt) **A.4**

$T =$ _____ K

IRN-4 C-3 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 3
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

قانون لامبرت- بیر؟

8% of the total				
Total	B.2	B.1	A.1	Question
22	6	6	10	Points
				Score

در این مسأله، از جذب‌های سل و حلال صرفنظر کنید. دمای تمام محلول‌ها و گازها در 25 درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شده است.

قسمت A

محلول آبیِ **X** با استفاده از HA و NaA تهیه شده است. غلظت‌های $[A^-]$، $[HA]$ و $[H^+]$ در محلولِ **X** به‌ترتیب برابرند با 1.00×10^{-2} mol L^{-1}، 1.00×10^{-3} mol L^{-1} و 1.00×10^{-4} mol L^{-1}. این غلظت‌ها از طریق تعادل اسید-باز زیر با هم ارتباط دارند:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

طول مسیر نور در قسمت A این مسأله برابر l است. از تغییر دانسیته بر اثر رقیق شدن صرفنظر کنید. فرض کنید هیچ واکنش شیمیایی دیگری به جز معادله (1) رخ نمی‌دهد.

A.1 10pt

جذب محلول **X** در طول موج λ_1 برابر A_1 اندازه‌گیری می‌شود. سپس محلول **X** با استفاده از هیدروکلریک اسید با pH = 2.500 تا دو برابرِ حجم اولیه‌اش رقیق می‌شود. پس از رقیق‌سازی، جذب در λ_1 هنوز برابر A_1 است. نسبت $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ را **تعیین کنید** (ε_{HA} و ε_{A^-} به‌ترتیب ضرایب جذبِ HA و A^- را در λ_1 نشان می‌دهند).

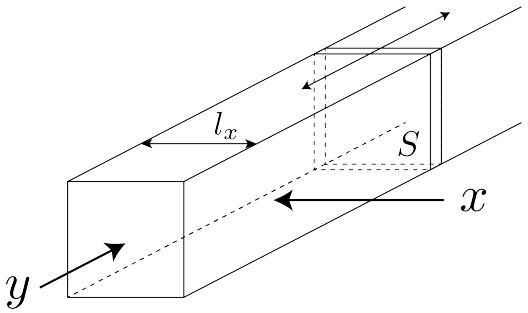
Q3-2

قسمت B

تعادل زیر را در فاز گازی در نظر بگیرید.

$$D \rightleftharpoons 2M \qquad (2)$$

محفظه‌ای به شکل مکعب مستطیل با گاز خالصِ D با فشار P پر می‌شود. در این محفظه دیوار متحرک شفافی وجود دارد که مساحت سطح مقطع آن S است (شکل زیر را ببینید). در حالی که فشار کل در P ثابت نگه داشته شده است، تعادل برقرار می‌شود. جذب گاز برابر است با $A = \varepsilon(n/V)l$ که ε، n، V و l به‌ترتیب ضریب جذب، مقدار گاز برحسب مول، حجم گاز و طول مسیر نور را نشان می‌دهند. فرض کنید که تمام اجزای مخلوط گازی مانند گاز ایده‌ال رفتار می‌کنند.



در صورت لزوم از تعریف‌های زیر استفاده کنید.

	حالت اولیه		بعد از تعادل	
	D	M	D	M
فشار جزیی	P	0	p_D	p_M
مقدار بر حسب مول	n_0	0	n_D	n_M
حجم	V_0		V	

B.1 6pt

جذب گاز در λ_{B1} که از جهت x ($l = l_x$) اندازه‌گیری شده است، هم در حالت اولیه و هم پس از تعادل، برابر A_{B1} است. نسبت $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ را در λ_{B1} **تعیین کنید**. ε_D و ε_M به‌ترتیب ضرایب جذبِ D و M را نشان می‌دهند.

B.2 6pt

جذب گاز در λ_{B2} که از جهت y اندازه‌گیری شده است، هم در حالت اولیه ($l = l_{y0}$) و هم پس از تعادل ($l = l_y$)، برابر A_{B2} است. نسبت $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ را در λ_{B2} **تعیین کنید.**

قانون لامبرت-بیر؟

قسمت A

A.1 (10 pt)

(ادامه در صفحه بعد)

(cont.) A.1

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ = _____

قسمت B

(6 pt) **B.1**

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

(6 pt) **B.2**

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

IRN-4 C-4 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 4
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

شیمی اکسایش- کاهش روی

11% of the total							
Total	B.4	B.3	B.2	B.1	A.2	A.1	Question
32	9	5	3	4	5	6	Points
							Score



از مدت‌ها قبل از روی در آلیاژهای برنج و استیل استفاده شده است. به منظور سم‌زداییِ آب، روی (Zn) موجود در پساب‌های صنعتی با استفاده از روش ته‌نشینی جدا می‌شود. رسوباتی که به دست می‌آید احیا می‌شود تا روی فلزی بازیابی و دوباره استفاده شود.

قسمت A

تعادل انحلالِ روی هیدروکسید $Zn(OH)_2(s)$ در 25 °C و ثابت‌های تعادل مربوطه در معادلات 1 تا 4 داده شده است.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \qquad (1)$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \qquad (2)$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \qquad (3)$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \qquad (4)$$

حلالیت (S) روی (غلظت روی در یک محلول آبی اشباع‌شده) در معادله (5) داده شده است.

$$S = [Zn^{2+}(aq)] + [Zn(OH)_2(aq)] + [Zn(OH)_4^{2-}(aq)] \quad (5)$$

A.1 6pt

هنگامی که تعادل‌های معادلات (1) تا (4) برقرار می‌شود، محدوده‌ای از pH را **محاسبه کنید** که در آن، در بین غلظت‌های تعادلیِ $[Zn^{2+}(aq)]$، $[Zn(OH)_2(aq)]$ و $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$، بزرگ‌ترین مقدار مربوط به $[Zn(OH)_2(aq)]$ باشد.

A.2 5pt

محلول آبی اشباع‌شده‌ای از $Zn(OH)_2(s)$ با pH = 7.00 تهیه و صاف می‌شود. به محلولِ زیر صافی NaOH اضافه می‌شود تا pH آن تا 12.00 افزایش یابد. درصد مولی‌ای از روی را **محاسبه کنید** که در اثر افزایشِ pH از 7.00 تا 12.00 رسوب می‌کند. از تغییرات حجم و دما صرفنظر کنید.

قسمت B

در مرحله بعدی، روی هیدروکسیدِ بازیابی‌شده حرارت داده می‌شود تا بر اساس واکنش زیر، روی اکسید به دست آید:

$$Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) \quad (6)$$

سپس روی اکسید در واکنش با هیدروژن به رویِ فلزی احیا می‌شود:

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g) \quad (7)$$

B.1 4pt

برای آنکه واکنش (7) در شرایطِ فشار ثابت هیدروژن در 1 بار (bar) پیش برود، لازم است فشار جزییِ بخار آبی که تولید می‌شود، کم شود. حد بالایی فشار جزیی بخار آب را برای آنکه واکنش (7) بتواند در دمای 300 درجه سانتی‌گراد پیش برود، **محاسبه کنید**. در اینجا انرژی‌های تشکیل گیبس برای روی اکسید و بخار آب در دمای 300 درجه سانتی‌گراد و فشار 1 بار برای تمام گونه‌های گازی عبارتند از:

$\Delta G_{ZnO}(300^\circ C) = -2.90 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$

و

$\Delta G_{H_2O}(300^\circ C) = -2.20 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$

از رویِ فلزی برای ساختن الکترود منفی (آند) در باتری‌های فلز-هوا استفاده می‌شود. این الکترود از Zn و ZnO تشکیل شده است و از واکنش اکسایش- کاهش زیر برای تولید جریان الکتریکی استفاده می‌کند. نیروی محرکه الکتریکی (e.m.f.) یا E° این واکنش در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و فشار 1 بار داده شده است.

$$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) \qquad E^\circ = 1.65\,V \quad (8)$$

B.2 3pt

یک باتری روی-هوا با جریان 20 میلی‌آمپر در مدت 24 ساعت تخلیه می‌شود. تغییر جرم الکترود منفی (آند) این باتری را **محاسبه کنید**.



کوه فوجی

B.3 5pt

تغییر e.m.f. یک باتری روی-هوا را در اثرِ تغییرات محیطی در نظر بگیرید. e.m.f. را در قله کوه فوجی **محاسبه کنید**، اگر در این قله دما $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ (در ماه فوریه) و ارتفاع 3776 متر باشد. فشار اتمسفری در ارتفاعِ $h\,[\mathrm{m}]$ و دمای $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ با معادله زیر نشان داده می‌شود:

$$P\,[\mathrm{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \qquad (9)$$

نسبت مولی اکسیژن در اتمسفر 21% است. تغییر انرژی گیبس برای واکنش (8) در دمای $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$ و فشار 1 بار برابر است با $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^{2}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

B.4 9pt

تغییر انرژی گیبس را برای واکنش (6) در $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ **محاسبه کنید**. توجه کنید که پتانسیل‌های کاهش استاندارد $E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ و $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ در $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ و $1\ bar$ به‌ترتیب در معادله‌های (10) و (11) داده شده است.

$$\mathrm{Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn} \qquad E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0.77\,\mathrm{V} \qquad (10)$$

$$\mathrm{O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O} \qquad E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O}) = 1.23\,\mathrm{V} \qquad (11)$$

شیمی اکسایش- کاهش روی

قسمت A

A.1 (6 pt)

< pH <

(5 pt) **A.2**

_____ %

قسمت B

(4 pt) **B.1**

$p_{H_2O=}$ _____ bar

(3 pt) **B.2**

_____ g

(5 pt) **B.3**

V

(9 pt) **B.4**

$\Delta G^\circ =$ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

IRN-4 C-5 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 5
Cover sheet

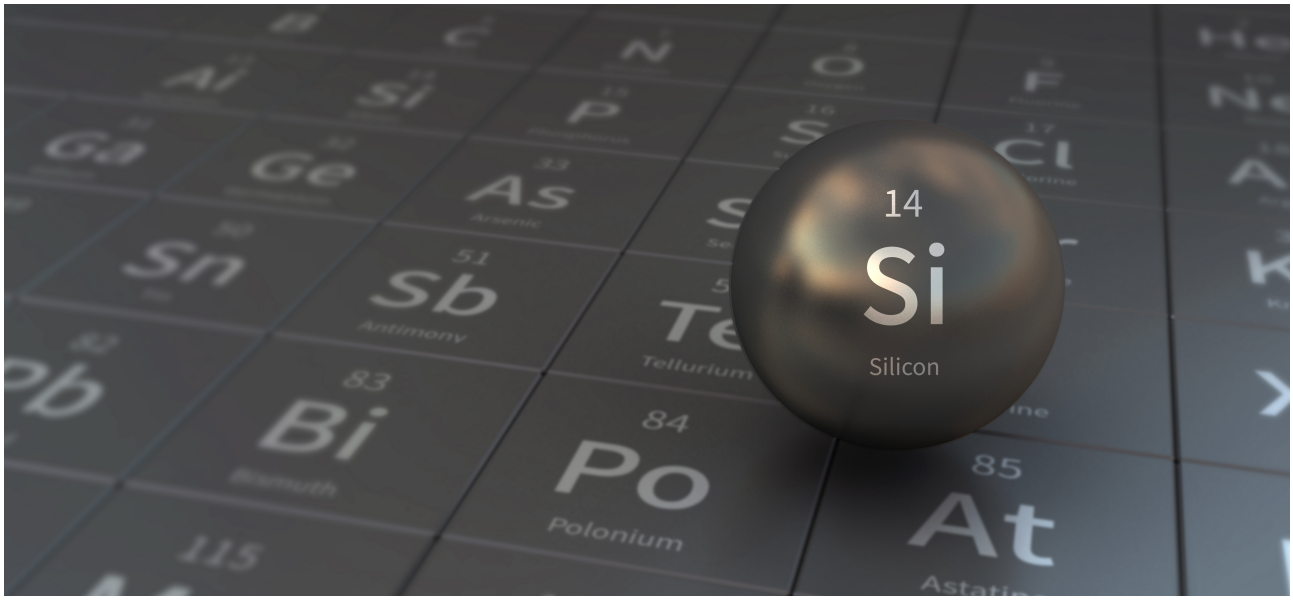
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

persian (Iran)

سیلیسیم مرموز

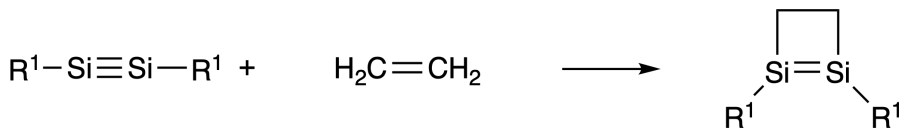
12% of the total								
Total	B.3	B.2	B.1	A.4	A.3	A.2	A.1	Question
60	8	15	5	10	6	7	9	Points
								Score



اگرچه سیلیسیم مانند کربن در گروه 14 است، خواصش به طور قابل ملاحظه‌ای فرق دارد.

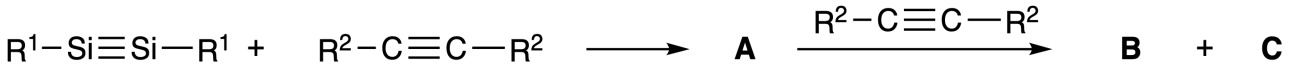
قسمت A

برخلاف پیوند سه گانه کربن-کربن، پیوند سه گانه سیلیسیم -سیلیسیم در ترکیبی با فرمول $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: استخلاف آلی) کاملا فعال است. به عنوان مثال، با اتیلن واکنش می‌دهد و یک محصول حلقوی تشکیل می‌دهد که یک حلقه چهارعضوی دارد.



وقتی $R^1–Si \equiv Si–R^1$ با یک آلکین ($R^2–C \equiv C–R^2$) واکنش می‌دهد، ترکیب **A** که حلقه چهار عضوی دارد به عنوان یک حدواسط اولیه تشکیل می‌شود. واکنش بیشترِ یک مولکول دیگر $R^2–C \equiv C–R^2$ با ترکیب **A** ایزومرهای **B** و **C** را می‌دهد که هر دوی آن‌ها ساختارهای مزدوج حلقوی شبیه بنزن دارند و‘disilabenzenes’ نامیده می‌شوند. هر دوی آنها شامل یک حلقه شش عضوی هستند و می‌توان فرمول آنها را به صورت $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$ نشان داد.

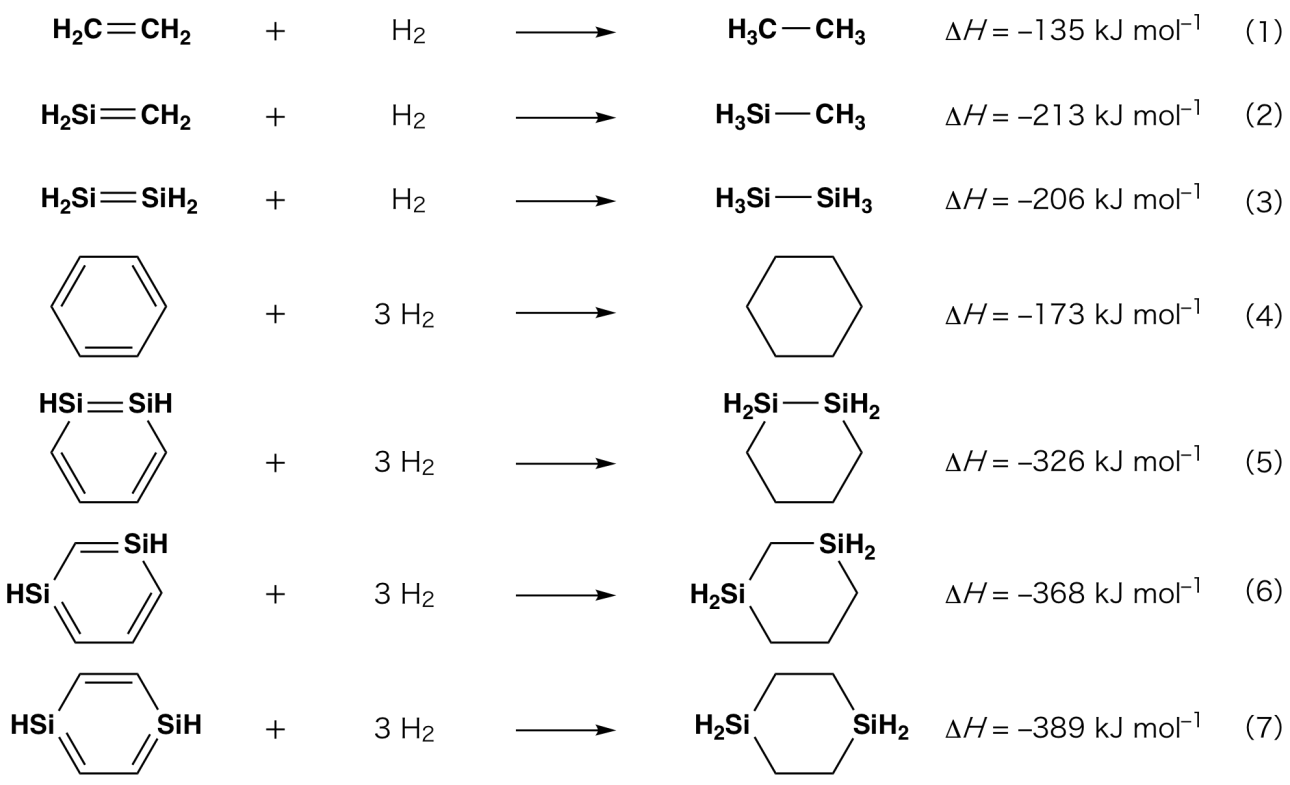
Q5-2



طیف ^{13}C NMR برای اسکلت های ساختاری Si_2C_4 با حلقه شش عضوی در **B** و **C** ، دو سیگنال برای **B** و یک سیگنال برای **C** نشان می‌دهد.

A.1 9pt فرمول های ساختاری **A** ، **B** و **C** را با استفاده از R^1، R^2، Si و C در یکی از فرم‌های رزونانسی محتمل **رسم کنید**.

A.2 7pt با استفاده از تغییر آنتالپی در برخی از واکنشهای هیدروژن‌دار شدن سیستم های غیر اشباع که در پایین (شکل 1) داده شده است، انرژی پایداری آروماتیک (ASE) را برای بنزن و ترکیب **C** ($R^1 = R^2 = H$) به صورت مقادیر مثبت **محاسبه کنید**.



شکل 1

Q5-3

وقتی محلول **C** در زایلن حرارت داده می‌شود، دچار ایزومری می‌شود و یک مخلوط تعادلی از ترکیبات **D** و **E** بدست می‌آید. نسبت مولی **D** به **E** در دمای 50.0 درجه سلسیوس معادل 1 به 40.0 و نسبت مولی **D** به **E** در دمای 120.0 درجه سلسیوس معادل 1 به 20.0 است.

A.3 ΔH را برای تبدیل **D** به **E** **محاسبه کنید**. فرض کنید ΔH به دما بستگی ندارد. 6pt

ایزومری شدن **C** به **D** و به **E** با تبدیل پیوندهای π به پیوندهای σ و بدون شکسته شدن پیوندهای σ انجام می‌شود. آنالیز ^{13}C NMR برای اسکلت ساختاری Si_2C_4 از **D** یک سیگنال و برای اسکلت ساختاری Si_2C_4 از **E** دو سیگنال می‌دهد. در ساختار **D** حلقه سه عضوی وجود ندارد در حالیکه **E** دو حلقه سه عضوی دارد که در یک ضلع مشترک هستند.

A.4 فرمول ساختاری **D** و **E** را با استفاده از R^1 ، R^2 ، Si و C **رسم کنید**. 10pt

قسمت B

سیلیسیم می‌تواند با عناصر الکترونگاتیو مانند فلوئور ترکیباتی با کئوردیناسیون بالا (با بیشتر از چهار استخلاف) تشکیل دهد. شبیه فلوئوریدهای فلزی که اغلب به عنوان واکنشگرهای فلوئوردار کردن مورد استفاده قرار می گیرند ، فلوئوریدهای سیلیسیومی با کئوردیناسیون بالا نیز به عنوان واکنشگرهای فلوئوردار کردن عمل می‌کنند.

واکنش فلوئوردارکردن CCl_4 با استفاده از Na_2SiF_6 به صورت زیر انجام شد.

- **استاندارد کردن محلول Na_2SiF_6**

· تهیه

محلول آبی **F** : مقدار 0.855 گرم از Na_2SiF_6 (188.053 گرم بر مول) در آب حل شد (حجم کل : 200 میلی لیتر).

محلول آبی **G** : مقدار 6.86 گرم از $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 گرم بر مول) در آب حل شد (حجم کل : 200 میلی لیتر).

· دستورالعمل

تیتراسیون رسوبی 50.0 میلی لیتر از محلول **F** از طریق قطره قطره اضافه کردن محلول **G** ، در حضور شناساگر orange xylenol انجام می‌شود که با Ce^{3+} کئوردینه می‌شود. بعد از اضافه کردن 18.8 میلی لیتر محلول **G** ، رنگ محلول از زرد به سرخابی تغییر می‌کند. رسوب تولید شده یک ترکیب دوتایی و شامل Ce^{3+} است و تنها ترکیب سیلیسیومی حاصل ، $Si(OH)_4$ است.

B.1 برای واکنش Na_2SiF_6 با $Ce_2(SO_4)_3$ معادله موازنه شده **بنویسید**. 5pt

- واکنش **CCl_4** با **Na_2SiF_6**

(از دست رفتن مواد مثلا در اثر تبخیر شدن در حین انجام دستورالعمل زیر، قابل صرف نظر است.)

مقدار x گرم از Na_2SiF_6 به 500.0 گرم CCl_4 اضافه شده و در یک ظرف واکنش در بسته و مقاوم در برابر فشار تا 300 درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس Na_2SiF_6 واکنش نداده و NaCl تولید شده به کمک صاف کردن جدا شدند. زیر صافی با CCl_4 تا حجم 1.00 لیتر رقیق شد (محلول **H**). طیف های ^{29}Si NMR و ^{19}F NMR محلول **H** ، SiF_4 را به عنوان تنها ترکیب سیلیسیومی نشان داد. در طیف ^{19}F NMR علاوه بر SiF_4 سیگنال های مربوط به $CFCl_3$ ، CF_2Cl_2 ، CF_3Cl و CF_4 مشاهده شدند (جدول 1) نسبت های انتگرالی طیف ^{19}F NMR متناسب با تعداد هسته های فلوئور است.

جدول 1

^{19}F NMR data	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 مطابق معادله (8) هیدرولیز شده و H_2SiF_6 تشکیل می‌شود.

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

مقدار 10 میلی لیتر از محلول **H** به مقدار اضافی آب افزوده شد که منجر به هیدرولیز کامل SiF_4 گردید. H_2SiF_6 تولید شده در اثر هیدرولیز در محلول آبی ، پس از جداسازی خنثی شده و کاملا به Na_2SiF_6 تبدیل شد (محلول آبی **J**)

رسوب واکنش نداده از Na_2SiF_6 و همچنین NaCl که از طریق صاف کردن در مرحله ابتدایی جدا شده بودند (در متن زیر آن خط کشیده شده است)، به طور کامل در آب حل شدند تا یک محلول آبی بدست آید (10.0 لیتر محلول**K**)

سپس تیتراسیون های رسوبی دیگری با استفاده از محلول **G** انجام شد و نقاط پایانی تیتراسیون با **G** به صورت زیر بود:

برای محلول **J** (مقدار کامل آن) برابر شد با: 61.6 میلی لیتر

برای 100 میلی لیتر از محلول **K** برابر شد با: 44.4 میلی لیتر

لازم به ذکر است ، حضور همزمان NaCl یا SiO_2 تاثیری بر تیتراسیون رسوبی نداشت.

B.2 جرم NaCl تولید شده در ظرف واکنش را **محاسبه کنید** (اطلاعاتی که زیر آن خط کشیده شده بود). جرم x بر حسب گرم مربوط به Na_2SiF_6 که به عنوان ماده اولیه استفاده شد را **محاسبه کنید**. 15pt

B.3 77.8 درصد از CCl_4 که به عنوان ماده اولیه استفاده شد واکنش نداد. جرم CF_3Cl تولید شده را **محاسبه کنید**. 8pt

سیلیسیم مرموز

قسمت A

(9 pt) **A.1**

pt) 3) **A**	pt) 3) **B**	pt) 3) **C**

(7 pt) **A.2**

C_6H_6 : $kJ\,mol^{-1}$, **C** : $kJ\,mol^{-1}$

(6 pt) **A.3**

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

(10 pt) **A.4**

pt) 5) **E**	pt) 5) **D**

قسمت B

(5 pt) **B.1**

(15 pt) **B.2**

(ادامه در صفحه)

(cont.) B.2

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

(8 pt) **B.3**

CF_3Cl : _____ g

IRN-4 C-6 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 6
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q6-1

persian (Iran)

شیمی حالت جامد فلزات واسطه

13% of the total											
Total	C.3	C.2	C.1	B.4	B.3	B.2	B.1	A.3	A.2	A.1	Question
45	5	5	5	4	4	4	6	3	3	6	Points
											Score



آتشفشانی در جزیره ساکوراجیما

قسمت A

ژاپن یکی از کشورهایی است که بالاترین تعداد آتشفشان‌ها را در جهان دارد. هنگامی که کانی‌های سیلیکاتیِ موجود در مواد مذاب آتشفشانی (ماگما) کریستالی می‌شوند، بخشی از یون‌های فلزات واسطه (M^{n+}) در ماگما واردِ کانی‌های سیلیکاتی می‌شوند. یون M^{n+} مورد مطالعه در این مساله با یون‌های اکسید (O^{2-}) کئوردینه می‌شود. ساختار هندسی اطراف یون فلز در ماگما به‌صورت چهار کئوردیناسیونی و چهاروجهی (T_d) و در کانی‌های سیلیکاتی به‌صورت شش کئوردیناسیونی و هشت‌وجهی (O_h) است که هر دو حالت آرایش الکترونی پراسپین (high-spin) دارند. ضریب توزیع M^{n+} بین کانی‌های سیلیکاتی و ماگما (D) را می‌توان چنین نوشت:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_s}{[\mathrm{M}]_l}$$

در این رابطه $[M]_s$ و $[M]_l$ به‌ترتیب غلظت M^{n+} را در کانی‌های سیلیکاتی و ماگما نشان می‌دهند. در جدول زیر مقادیر D برای Cr^{2+} و Mn^{2+} به‌عنوان نمونه داده شده است.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

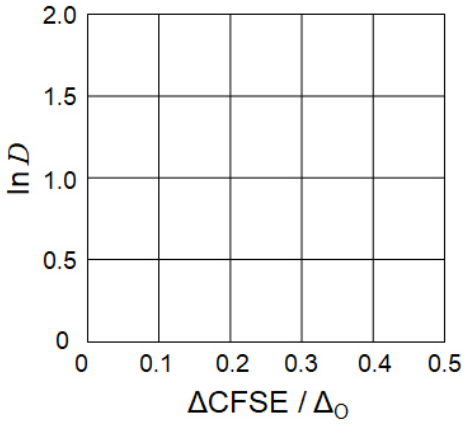
Q6-2

persian (Iran)

فرض کنید Δ_O فاصله‌ی انرژی اوربیتال‌های d یون M^{n+} و $CFSE^O$ انرژی پایداری میدان بلور در یک میدانِ O_h باشد. همچنین Δ_T و $CFSE^T$ را همین کمیت‌ها در یک میدانِ T_d در نظر بگیرید.

A.1 6pt فرض کنید $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ را برحسب Δ_O برای یون‌های Cr^{2+}، Mn^{2+} و Co^{2+} **محاسبه کنید**.

A.2 3pt با رسم $\ln D$ در برابر $\Delta CFSE/\Delta_O$ در سیستم مختصات دکارتی زیر، رابطه‌ای خطی مشاهده می‌شود. مقدار D را برای Co^{2+} **تخمین بزنید**.



اکسیدهای فلزیِ MO (که M می‌تواند Ca، Ti، V، Mn یا Co باشد) در ساختارِ نمک طعام (NaCl) کریستالی می‌شوند که در آن M^{n+} ساختار هندسی O_h با آرایش الکترونی پراسپین (high-spin) به خود می‌گیرد. آنتالپی شبکه این اکسیدها را عمدتاً برهم‌کنش‌های کولنی تعیین می‌کند. این برهم‌کنش‌ها با شعاع و بار یون‌ها تعیین می‌شود. همچنین CFSE مربوط به M^{n+} در میدان O_h هم سهم‌هایی در آنتالپی شبکه دارد.

A.3 3pt از بین گزینه‌های (a) تا (f) در جدول زیر، مجموعه مناسب از آنتالپی‌های شبکه [$kJ\ mol^{-1}$] را **انتخاب کنید**.

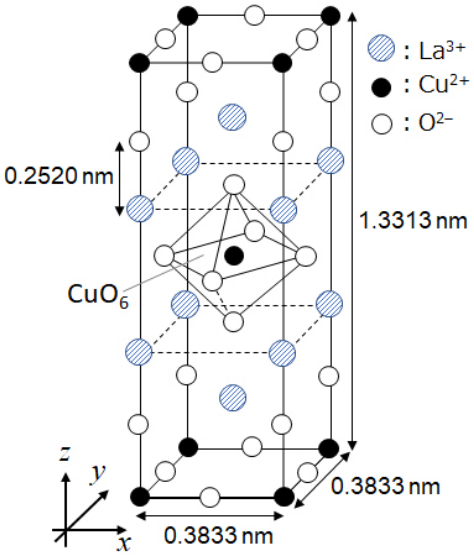
	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-3

persian (Iran)

قسمت B

یک اکسید مخلوط (**A**) که شامل یون‌های La^{3+} و Cu^{2+} است، در سلول واحد چهارگوشه‌ایِ نشان داده شده در شکل 1 کریستالی می‌شود. در هشت‌وجهیِ $[CuO_6]$ طول پیوندهای Cu-O در امتداد محور z (l_z) بلندتر از طول پیوندهای در امتداد محور x (l_x) است و $[CuO_6]$ نسبت به ساختار هندسی O_h منظم، منحرف می‌شود. این انحراف باعث از بین رفتن چندحالتیِ اوربیتال‌های e_g ($d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2}) می‌شود.



شکل 1

A را می‌توان با تجزیه حرارتی (پیرولیز) کمپلکس **B** سنتز کرد. کمپلکس **B** با مخلوط کردن کلریدهای فلزی در محلول آبی آمونیاک رقیق (شامل اسکواریک اسید با فرمول $C_4H_2O_4$ که یک دی‌اسید است) تشکیل می‌شود. با پیرولیزِ **B** در هوای خشک، تا دمای 200 درجه سانتی‌گراد کاهش وزنِ 29.1 درصدی مشاهده می‌شود که ناشی از از دست رفتن آب بلوری است. به دنبال آن، تا دمای 700 درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن دیگری هم به دلیل آزاد شدن CO_2 رخ می‌دهد. کاهش وزن کلی طی فرایند تشکیل **A** از **B** برابر 63.6 درصد است. توجه کنید که طی واکنش پیرولیز فقط آب و CO_2 آزاد می‌شود.

B.1	فرمول‌های شیمیایی **A** و **B** را **بنویسید**.	6pt
B.2	با استفاده از شکل 1، l_x و l_z را **محاسبه کنید**.	4pt
B.3	برای Cu^{2+} در هشت‌وجهی انحراف‌یافته‌ی $[CuO_6]$ در ساختار **A** (شکل 1)، نام اوربیتال‌های e_g شکافته‌شده ($d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2}) را در قسمت‌های (i) و (ii) پاسخ‌نامه **بنویسید** و آرایش الکترونی را در کادر خط‌چین پاسخ‌نامه **رسم کنید**.	4pt

Q6-4

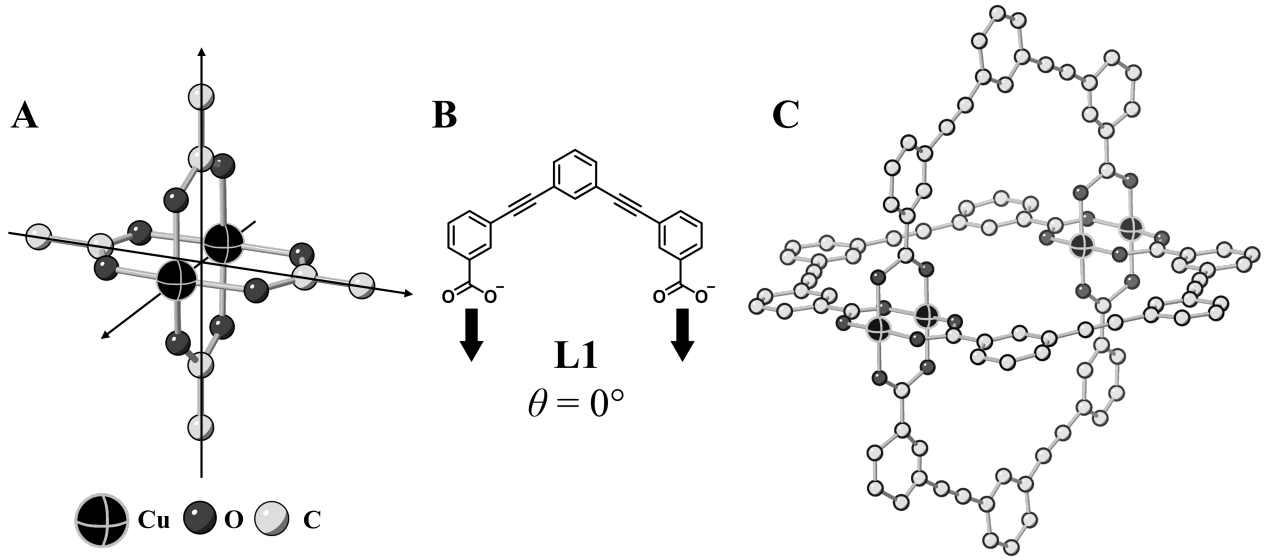
persian (Iran)

A یک عایق است. هنگامی که یک یون La^{3+} جایش را به یک Sr^{2+} می‌دهد، در شبکه کریستالی حفره‌ای ایجاد می‌شود که می‌تواند جریان الکتریکی را هدایت کند. در نتیجه، ساختار **A** دوپ‌شده با Sr^{2+} در دمای کمتر از 38 کلوین، خاصیت ابررسانایی نشان می‌دهد. هنگامی که واکنش جایگزینی برای **A** رخ می‌دهد، در هر متر مکعب تعداد 2.05×10^{27} حفره ایجاد می‌شود.

B.4 درصد یون‌های Sr^{2+} که جایگزینِ La^{3+} شده‌اند را بر اساس نسبت‌های مولیِ واکنش جایگزینی **محاسبه کنید**. توجه کنید که والانسِ بقیه‌ی یون‌های تشکیل‌دهنده‌ی کریستال و ساختار کریستالی در اثر واکنش جایگزینی تغییر نمی‌کند. 4pt

قسمت C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ از چهار یون $CH_3CO_2^-$ تشکیل شده است که به دو یون Cu^{2+} کئوردینه شده‌اند (شکل 2A). ترکیب $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ تقارن ساختاری بالایی نشان می‌دهد. در این ساختار دو محور از اتم‌های کربنِ چهار گروه $CH_3CO_2^-$ عبور می‌کنند و یک محور از دو یون Cu^{2+} می‌گذرد. تمام این شش محور در وضعیت عمود بر هم جهت‌گیری کرده‌اند. هنگامی که به جای $CH_3CO_2^-$ از یک لیگاند دی‌کربوکسیلات استفاده شود، یک «کمپلکس قفسی» تشکیل می‌شود. کمپلکس قفسیِ $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ از دی‌کربوکسیلاتِ مسطحِ **L1** (شکل 2B) و Cu^{2+} تشکیل شده است (شکل 2C). زاویه θ بین جهت‌های کئورینه شدنِ دو گروه کربوکسیلات، که در شکل 2B با دو علامت پیکان نشان داده شده‌اند، ساختار کمپلکس قفسی را تعیین می‌کند. برای **L1** زاویه θ برابر با صفر درجه است. توجه کنید که اتم‌های هیدروژن در شکل 2 نشان داده نشده‌اند.



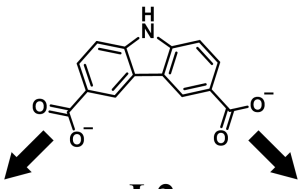
شکل 2

Q6-5

persian (Iran)

C.1 5pt

برای دی‌کربوکسیلات مسطحِ **L2** (شکل زیر) زاویه θ در مقدار 90 درجه تثبیت شده است. اگر ترکیب شیمیاییِ کمپلکس قفسیِ تشکیل‌شده از **L2** و Cu^{2+} به‌صورت $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ باشد، کوچک‌ترین مقادیر صحیح n و m را **بنویسید**. فرض کنید که فقط گروه‌های CO_2^- در **L2** با یون‌های Cu^{2+} پیوند کئوردیناسیونی تشکیل می‌دهند.



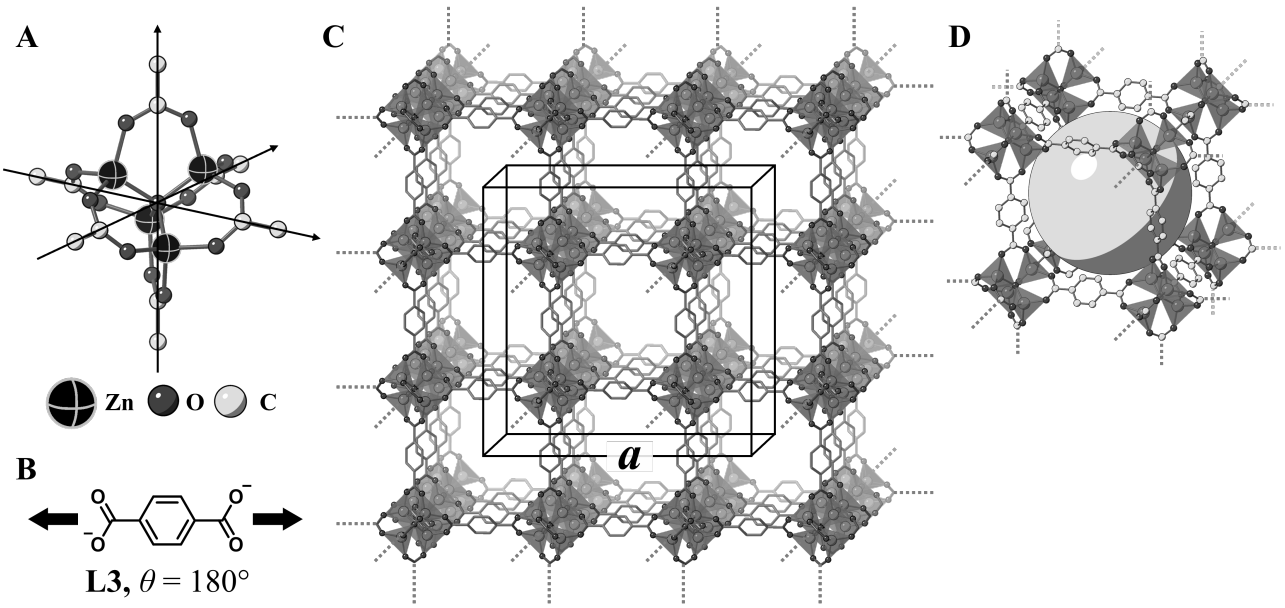
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

persian (Iran)

کمپلکسی از روی با فرمول $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ شامل چهار یون Zn^{2+} چهاروجهی، شش $CH_3CO_2^-$ و یک O^{2-} است (شکل 3A). در این کمپلکس O^{2-} در مبدأ قرار دارد و سه محوری که از اتم‌های کربنِ $CH_3CO_2^-$ می‌گذرند، بر هم عمودند. هنگامی که به‌جای $CH_3CO_2^-$ از پارا-بنزن‌دی‌کربوکسیلات (شکل 3B، ساختار **L3**، با θ = 180°) استفاده شود، کلاسترهای Zn^{2+} به یکدیگر متصل می‌شوند و یک جامد کریستالی (**X**) تشکیل می‌شود که نوعی «پلیمر کئوردیناسیونی متخلخل» است (شکل 3C). ترکیب **X** به‌صورت $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ است و یک ساختار کریستالی مکعبی همراه با حفره‌هایی در اندازه‌ی نانو دارد. در شکل 3D یکی از این حفره‌ها با یک کره نشان داده شده است. همچنین در شکل‌های 3C و 3D ، کلاسترهای چهاروجهیِ Zn^{2+} با شکل‌های چندوجهی به رنگ خاکستری تیره نشان داده شده‌اند. توجه کنید که اتم‌های هیدروژن در شکل 3 نشان داده نشده‌اند.



شکل 3

C.2 5pt

ترکیب **X** یک سلول واحد مکعبی با طول لبه a و چگالی $0.592\ g\ cm^{-3}$ دارد (شکل 3C). a را برحسب cm **محاسبه کنید**.

C.3 5pt

ترکیب **X** تعداد قابل توجهی حفره دارد و یک گرم از **X** می‌تواند در فشار 1 بار و دمای 25 درجه سانتی‌گراد، مقدار 3.0×10^2 میلی‌لیتر گاز CO_2 را در حفره‌هایش جای دهد. میانگین تعداد مولکول‌های CO_2 در هر حفره را **محاسبه کنید**.

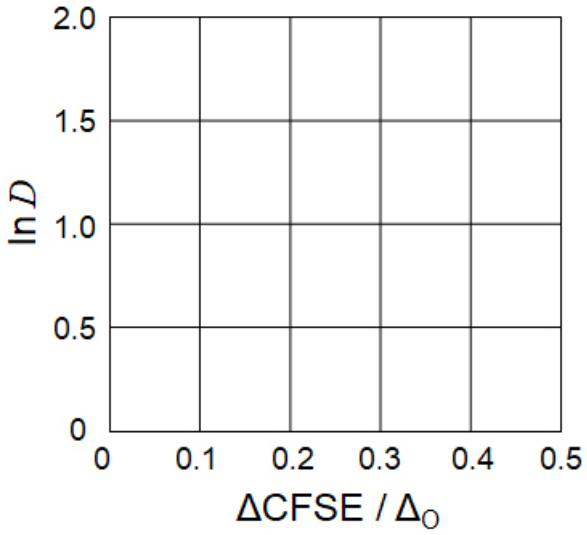
شیمی حالت جامد فلزات واسطه

قسمت A

(6 pt) **A.1**

$\Delta_O Co^{2+}$: _____ , $\Delta_O Mn^{2+}$: _____ ,$\Delta_O Cr^{2+}$: _____

(3 pt) **A.2**



D : _____

(3 pt) **A.3**

_____

قسمت B

(6 pt) **B.1**

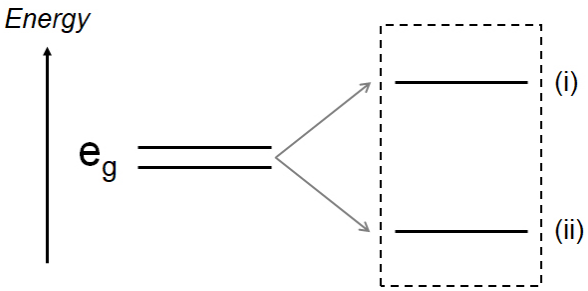
B : _____ ,A : _____

(4 pt) **B.2**

$l_z =$ _____ nm ,$l_x =$ _____ nm

(4 pt) **B.3**

(ii) : _____ ,(i) : _____



(4 pt) **B.4**

_____ %

قسمت C

(5 pt) **C.1**

$m =$ _____ ,$n =$ _____

(5 pt) **C.2**

$a =$ _____ cm

(5 pt) **C.3**

IRN-4 C-7 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 7
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q7-1

persian (Iran)

بازی با آروماتیسیته غیر بنزنوئیدی

13% of the total					
Total	B.1	A.3	A.2	A.1	Question
36	10	19	2	5	Points
					Score

پروفسور نوزو (۱۹۰۲–۱۹۹۶) زمینه تحقیقاتی ترکیبات آروماتیک غیر بنزنوئیدی را افتتاح کرد که هم اکنون در همه جا در شیمی آلی وجود دارد.



قسمت A

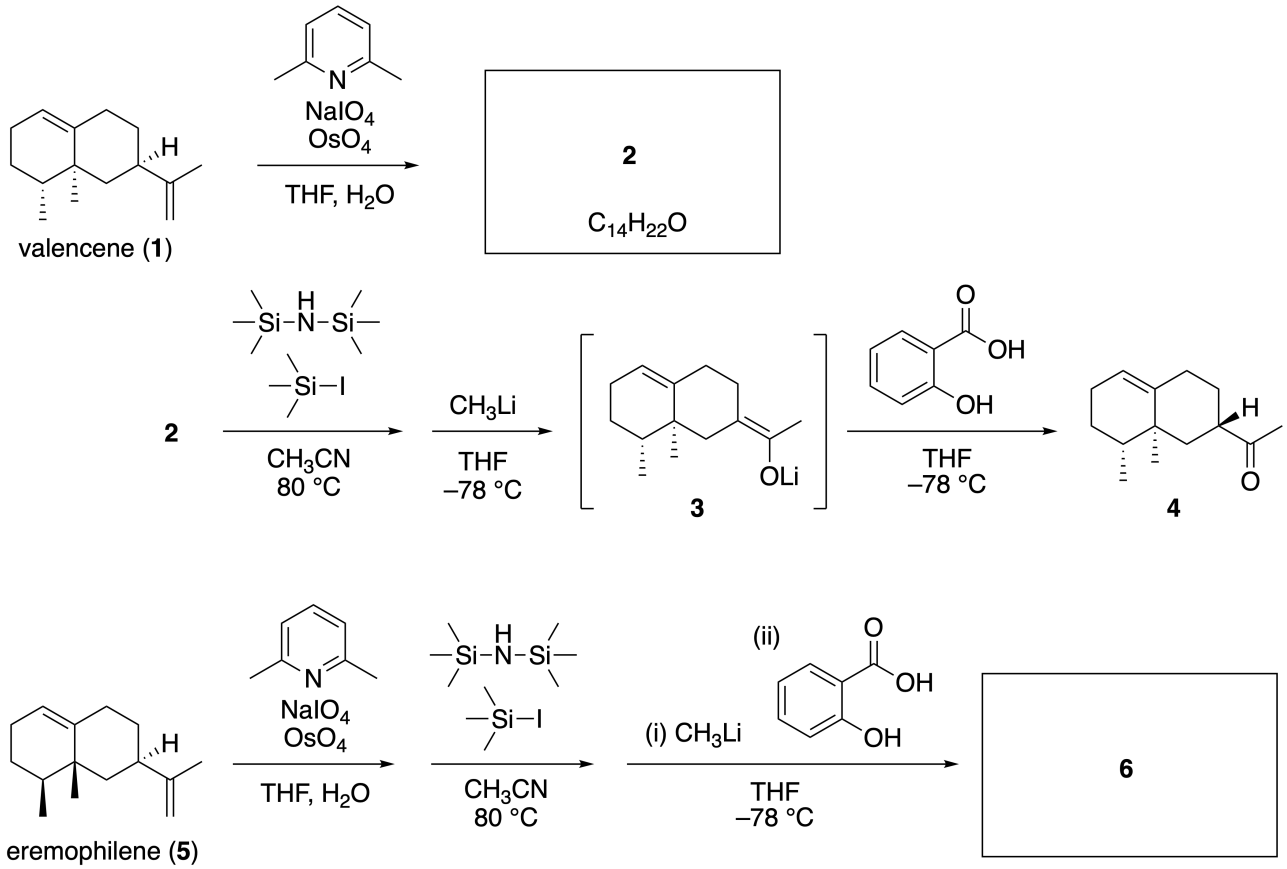
Linearіifolianone یک محصول طبیعی با ساختار منحصر به فرد است، که از گیاه linariifolia Inula گرفته می‌شود. ترکیب valencene (**1**) ، طی یک واکنش تک مرحله‌ای به ترکیب **2** تبدیل می‌شود. ترکیب **2** نیز طی سه مرحله واکنش که با تشکیل **3** همراه است به کتون **4** تبدیل می شود. ترکیب Eremophilene (**5**) با انجام همان چهار مرحله سنتز، به **6** تبدیل می شود.



گیاه linariifolia Inula

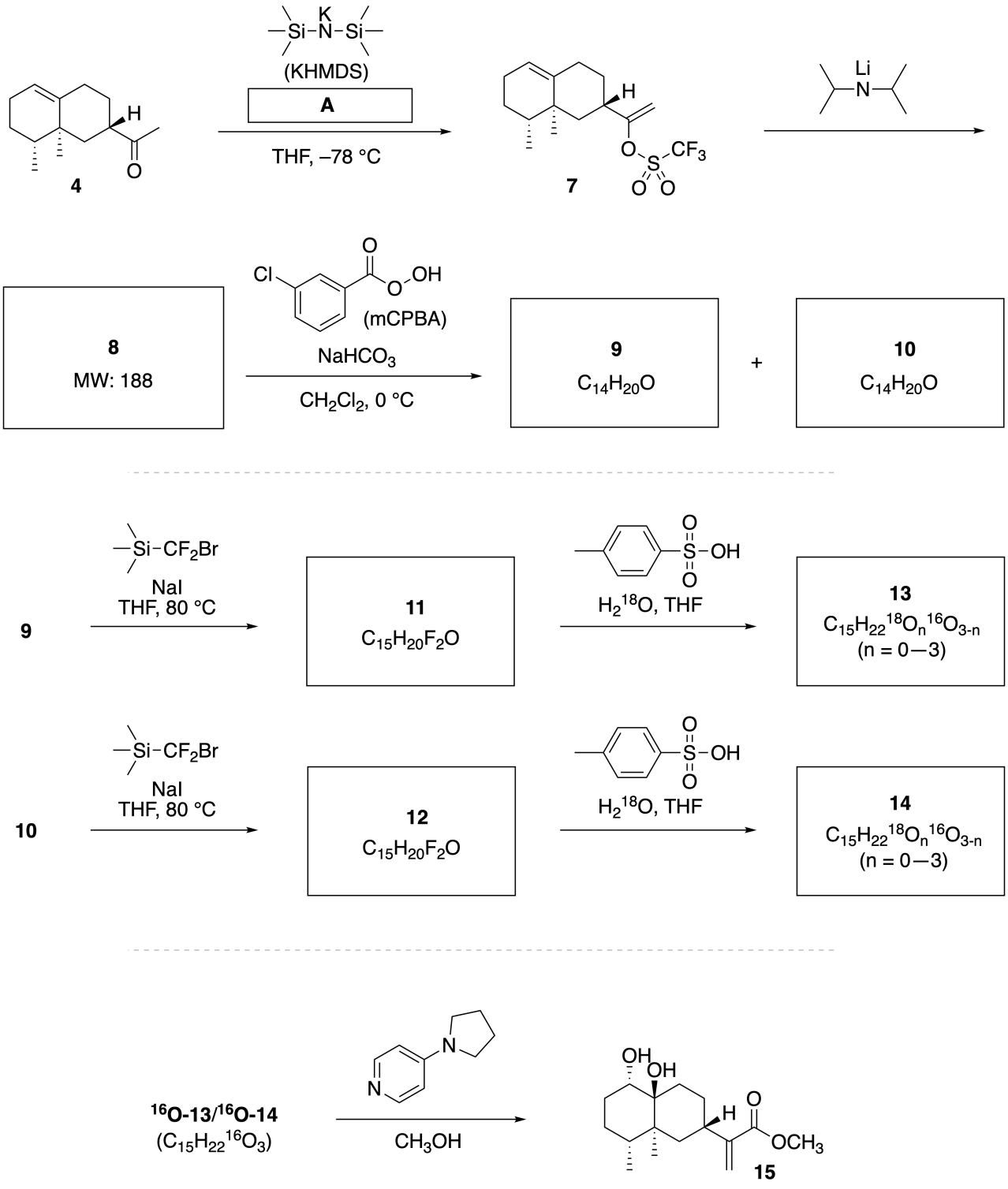
Q7-2

persian (Iran)



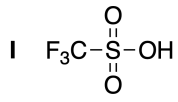
A.1	ساختارهای **2** و **6** را **رسم کنید** و هرجا لازم است شیمی فضایی را به طور واضح نمایش دهید.	5pt

سپس کتون **4** به استر **15** تبدیل می‌شود. تمام مراکز فضایی **7** در ترکیب **8** که وزن مولکولی آن 188 است، حفظ می‌شود. ترکیبات **9** و **10** دارای پنج مرکز فضایی هستند و پیوند دوگانه کربن-کربن ندارند. فرض کنید از $H_2{}^{18}O$ به جای $H_2{}^{16}O$ برای سنتز لینریفولینون‌های **13** و **14** علامت‌گذاری شده با ^{18}O ، به ترتیب از **11** و **12** استفاده شود. ترکیبات **13** و **14** ایزوتوپومرهای علامت‌گذاری شده با ^{18}O هستند. اگر علامت‌گذاری ایزوتوپی را در نظر نگیریم هر دو ترکیب **13** و **14** ترکیب **15** را با شیمی فضایی یکسان بدست می‌دهند.

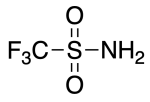

K
Si–N–Si
(KHMDS)
A
THF, –78 °C
4
7
Li
N
8
MW: 188
Cl
O
OH
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
+
10
C14H20O
Si–CF2Br
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
S
OH
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
12
C15H20F2O
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
CH3OH
OH
OCH3
15

A.2 ساختار مناسبی برای **A** **انتخاب کنید**. 2pt

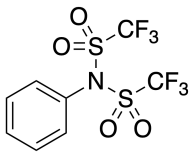
I



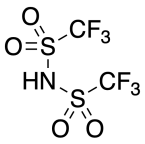
II



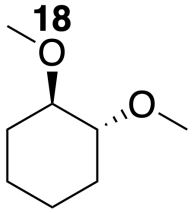
III



IV

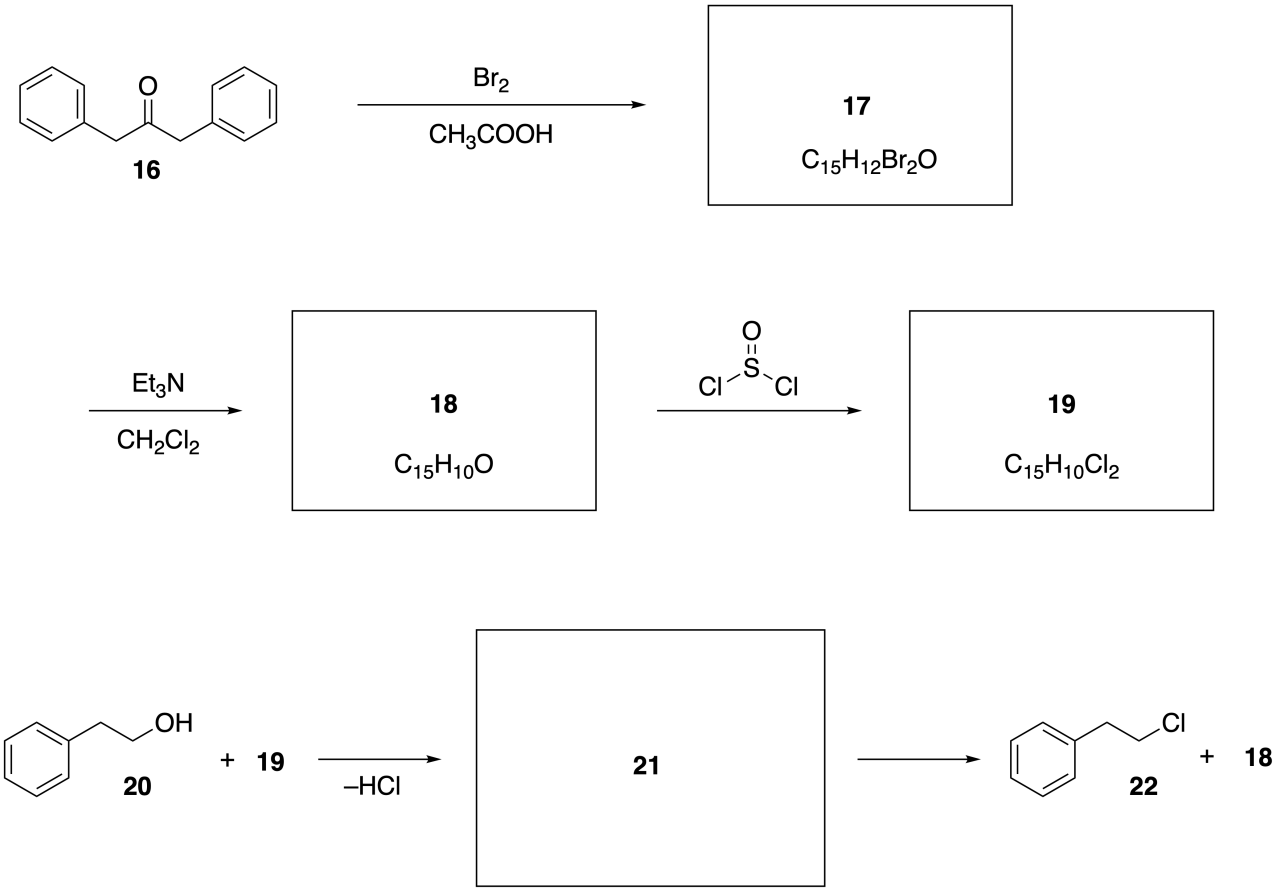


A.3 ساختارهای ترکیبات **8–14** را **رسم کنید** و هر جا لازم است شیمی فضایی را به طور واضح نمایش دهید. 19pt
اتم‌های ^{18}O را در ترکیبات **13** و **14** مانند مثال زیر **نشان دهید**.



قسمت B

ترکیب **19** به صورت زیر سنتز می‌شود. در رابطه با آروماتیسیته غیر بنزنوئیدی، از ترکیب **19** می‌توان به عنوان فعال‌کننده الکل‌ها استفاده کرد، و از همین طریق ترکیب **20** از طریق حدواسط جفت یونی **21** به **22** تبدیل می‌شود. **21** که تشکیل آن به کمک NMR تایید شده است بتدریج تجزیه شده و به **18** و **22** تبدیل می‌شود.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	ساختارهای **17**–**19** و **21** را **رسم کنید**. نمایش شیمی فضایی ضروری نیست.	10pt

بازی با آروماتیسیته غیر بنزوئیدی

قسمت A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

(19 pt) **A.3**

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

قسمت B

(10 pt) **B.1**

pt) 2) **17**	pt) 2) **18**
pt) 3) **19**	pt) 3) **21**

IRN-4 C-8 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 8
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

IRN-4 C-8 Q-1

Q8-1

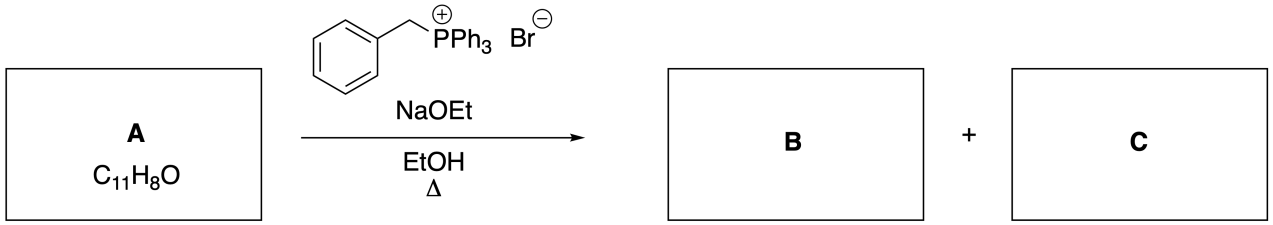
persian (Iran)

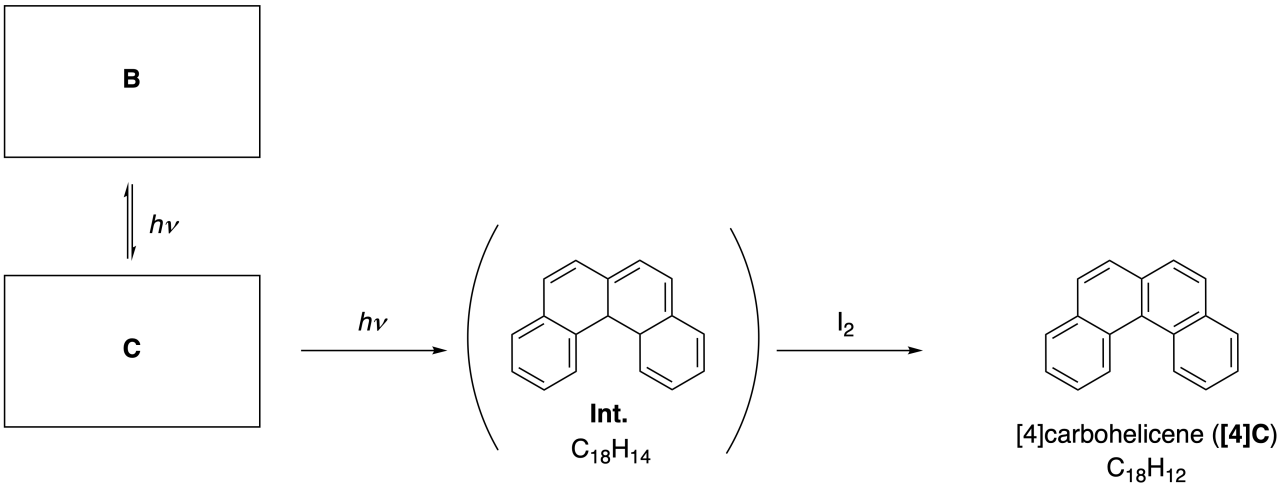
مولکول‌های آلی دینامیک و کایرالیته آن‌ها

11% of the total						
Total	B.2	B.1	A.3	A.2	A.1	Question
26	4	3	7	3	9	Points
						Score

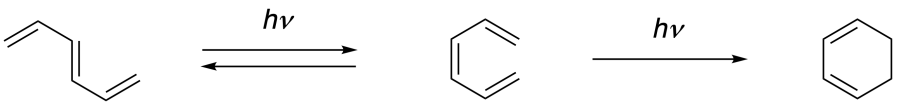
قسمت A

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای که حلقه‌های آن‌ها به طور متوالی و به شکل ارتو به هم متصل می‌شوند، [n] کاربوهلیسین نامیده می‌شوند. n) در اینجا تعداد حلقه‌های شش عضوی را نشان می‌دهد) (شکل پایین را ببینید). در یک روش، [4] کاربوهلیسین (**[4]C**) به کمک یک واکنش نوری که در پایین نشان داده شده است با کارایی بالا از طریق تشکیل یک حدواسط (**Int**) تهیه می‌شود که این حدواسط به‌راحتی به کمک ید اکسید می‌شود.





واکنش نوری فوق به شیوه‌ای شبیه واکنش زیر انجام می‌شود.



Q8-2

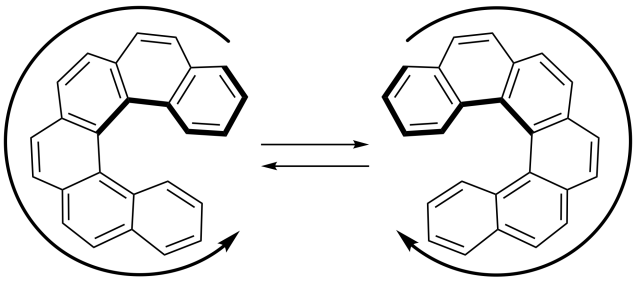
persian (Iran)

توجه : در پاسخ‌های خود در تمام بخش‌های سوال 8 ، پیوندهای ساده و دوگانه متناوب را به صورتی که برای مثال‌های کاربوهلیسین نمایش داده شده است رسم کنید. برای سیستم‌های مزدوج π از علامت دایره استفاده نکنید.

A.1	ساختارهای **A–C** را رسم کنید. در ساختارهای رسم شده ایزمرهای فضایی باید قابل تشخیص باشند.	9pt

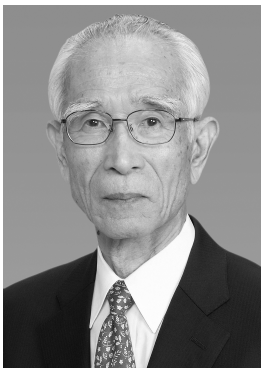
A.2	تلاش ها برای سنتز [5] کاربوهلیسین از همان نمک فسفونیوم و ماده اولیه مناسب فقط منجر به تشکیل مقدار بسیار کمی از [5] کاربوهلیسین شد و در عوض محصول **D** که وزن مولکولی آن 2 دالتون (Da) کمتر از [5] کاربوهلیسین است به‌دست آمد. جابجایی‌های شیمیایی پروتون NMR برای **D** در پایین داده شده است. ساختار **D** را **رسم کنید**. [**D** (δδ, ppm in CS2CS2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]	3pt

[5] کاربوهلیسین و [n] کاربوهلیسین‌های بزرگتر، کایرالیته مارپیچی دارند و به هم تبدیل شدن انانتیومرها در این مارپیچ‌ها در دمای اتاق خیلی آهسته است. کایرالیته [n] کاربوهلیسین‌ها به صورت (M) یا (P) مانند شکل زیر نمایش داده می‌شود.

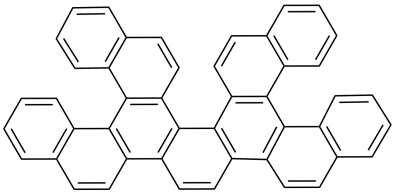


(*M*) (*P*)

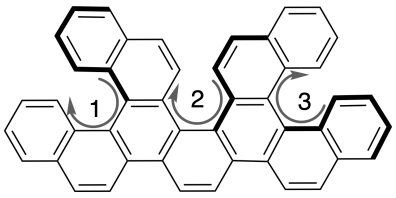
انانتیومرهای [n] کاربوهلیسین‌ها با n بزرگتر از 4 را می‌توان به کمک کروماتوگرافی ستونی کایرال از هم جدا کرد که بوسیله پروفسور Yoshio Okamoto توسعه داده شد.



هلیسین‌های چند تایی مولکول‌هایی شامل دو یا چند ساختار شبه مارپیچ هستند. با در نظر گرفتن کایرالیته مارپیچی ، برای یک هلیسین چند تایی چندین ایزومر فضایی وجود دارد. به عنوان مثال ، ترکیب **E** ، شامل سه بخش شبه [5] کاربوهلیسین در یک مولکول است. یکی از ایزومرهای فضایی آن که به صورت(P,P,P) نام‌گذاری شده در پایین نمایش داده شده است.



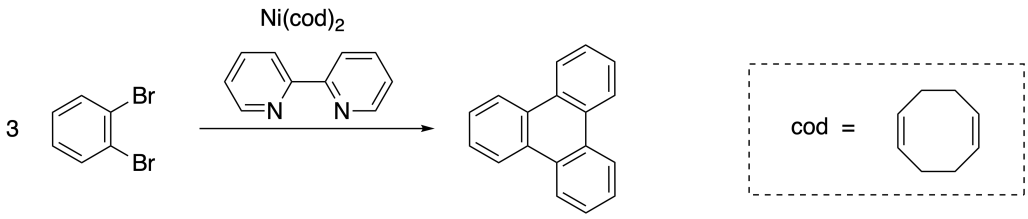
E

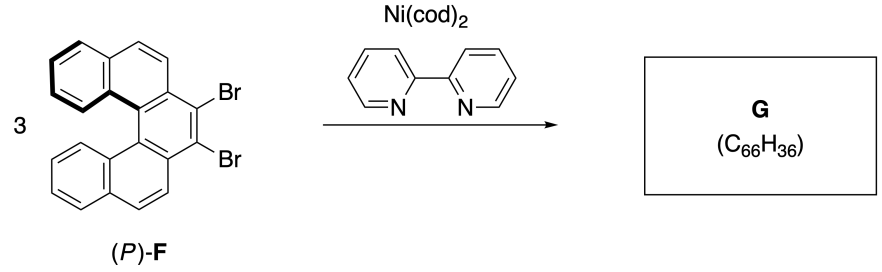


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 7pt

از تری‌مریزه شدن 2،1-دی برومو بنزن در مجاورت نیکل، تریفنیلن تولید می‌شود. وقتی همین واکنش روی یک انانتیومر (P) از ترکیب**F** انجام شود هلیسین چند تایی **G** با فرمول بسته $C_{66}H_{36}$ بدست می‌آید. با در نظر گرفتن اینکه تبدیل ایزومرهای فضایی به همدیگر در حین انجام واکنش اتفاق نمی‌افتد، **تمام** ایزومرهای فضایی محتمل برای **G** که در این فرایند تولید می‌شوند را بدون تکرار **شناسایی کنید.** به عنوان مرجع ، یک ایزومر را به طور کامل رسم کنید و کایرالیته را مانند مثال بالا و با به‌کارگیری علامت‌های عددی، تعیین کنید. بقیه ایزومرهای فضایی باید با استفاده از همان اعداد که برای نمایش موقعیت‌ها استفاده شد و علامت‌های M و P لیست شوند. به عنوان مثال، سایر ایزومرهای فضایی **E** باید به صورت زیر لیست شوند:
(1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, P), (M, P, P), and (M, P, M)





(*P*)-**F**

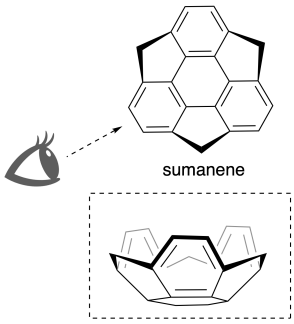
Q8-4

persian (Iran)

قسمت B

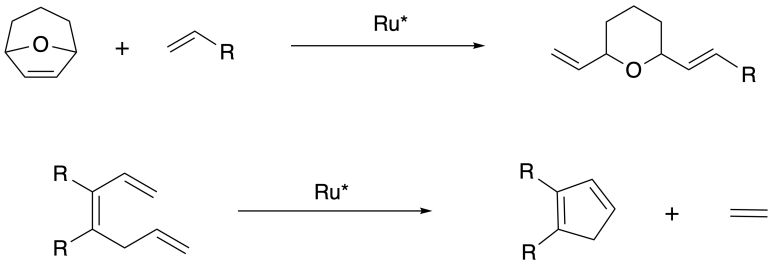
سومانن یک هیدروکربن کاسه‌ای شکل است که برای اولین بار در سال 2003 در ژاپن گزارش شد. نام "sumanene" برگرفته از یک کلمه سانسکریت-هندی "سومان" است که به معنی آفتابگردان است.

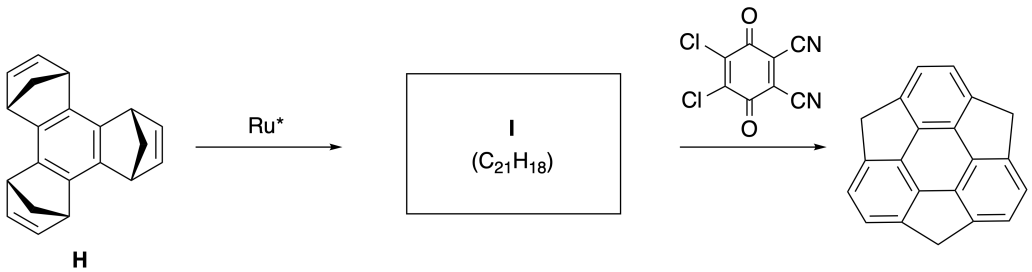
سنتز سومانن به کمک یک توالی از واکنش‌ها انجام شد که شامل یک مرحله واکنش متاتزیز همراه با باز شدن حلقه و یک مرحله واکنش متاتزیز همراه با بسته شدن حلقه است.



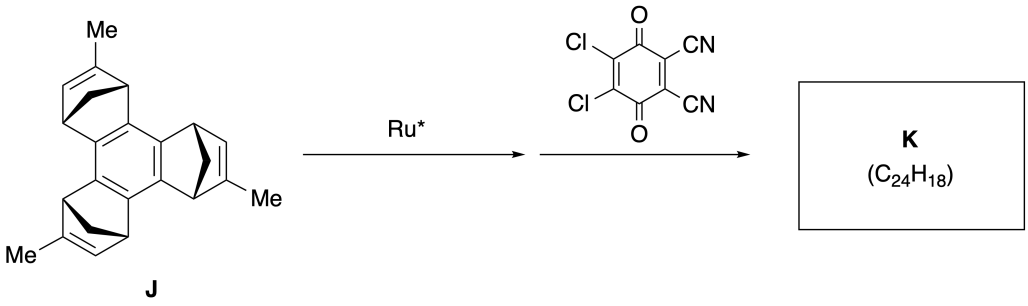


نمونه‌هایی از واکنش‌های متاتزیز که به کمک کاتالیزور روتنیوم (Ru*) انجام می‌شوند در پایین نشان داده شده‌اند.





B.1	ساختار حدواسط **I** را **رسم کنید**. (نیازی به نمایش شیمی فضایی نیست)	3pt



B.2 4pt

با شروع از پیش‌ماده فعال نوری **J**، و با استفاده از همان توالی واکنش ، مشتق فعال نوری سومانن **K** بدست می‌آید. مراکز فضایی در **J** در حین واکنش متاتزیز دچار وارونگی نمی‌شوند. ساختار **K** را با در نظر گرفتن شیمی فضایی **رسم کنید**.

مولکول‌های آلی دینامیک و کایرالیته آن‌ها

قسمت A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

(7 pt) **A.3**

قسمت B

(3 pt) **B.1**

(4 pt) **B.2**

IRN-4 C-9 C
Mahyar Afshinmehr

IChO
Problem 9
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q9-1

persian (Iran)

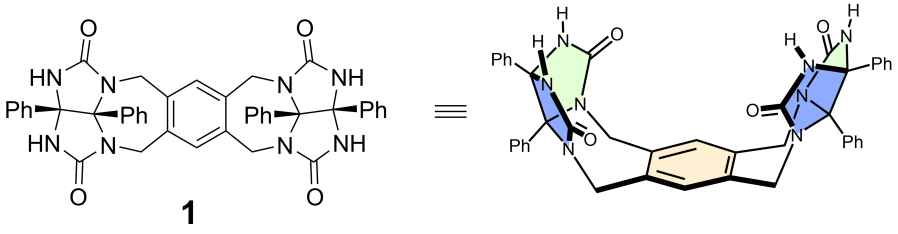
چیزهایی که کپسول دوست دارد و چیزهایی که دوست ندارد

10% of the total						
Total	A.5	A.4	A.3	A.2	A.1	Question
23	3	3	2	2	13	Points
						Score

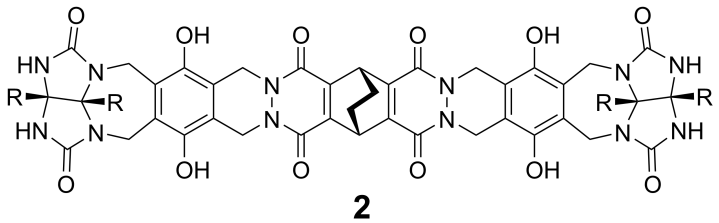
بچه‌های خوب این کار را نمی‌کنند، اما اگر توپ تنیس را باز کنید، می‌توانید آن را به دو قطعه U شکل تکه تکه کنید.



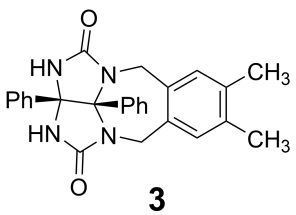
بر اساس این ایده، ترکیبات **1** و **2** به‌صورت مولکول‌های U شکل با اندازه‌های مختلف سنتز شدند. ترکیب **3** برای مقایسه با **1** تهیه شد و رفتار کپسول‌سازی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت.



1



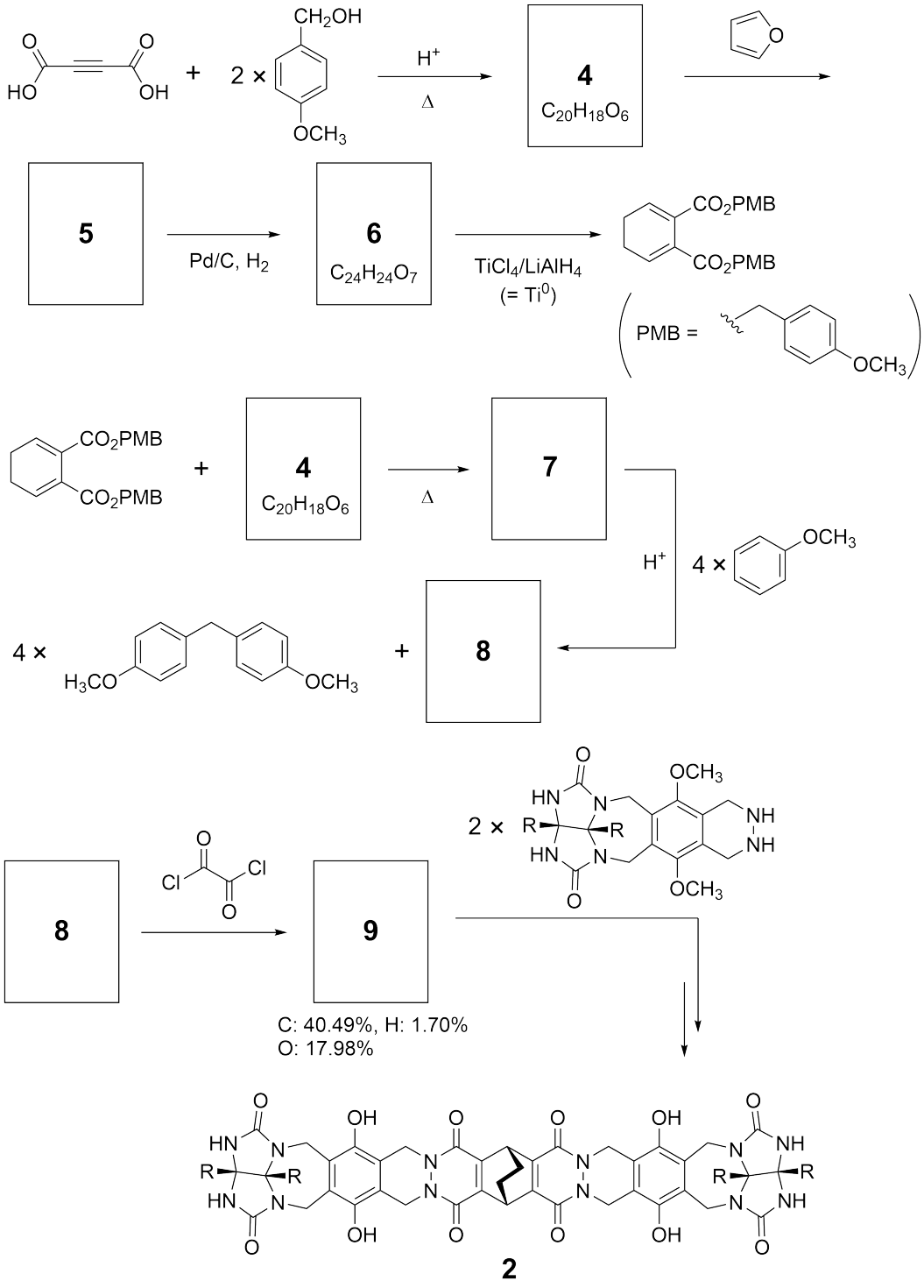
2



3

روش سنتز **2** در پایین نشان داده شده است. درصد جرمی عناصر در ترکیب **9** به صورت زیر است:

9: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98%



Q9-3

persian (Iran)

A.1 ساختارهای ترکیبات **4–9** را **رسم کنید**. می‌توانید از نمایش شیمی فضایی صرف‌نظر کنید. از "PMB" به جای رسم ساختار کامل گروه p-methoxybenzyl که در شمای بالا نشان داده شده استفاده کنید. 13pt

در طیف جرمی **1**، قله یونی مربوط به دیمر آن یعنی $\mathbf{1}_2$ به وضوح مشاهده شد، در حالی که قله یونی برای $\mathbf{3}_2$ در طیف **3** مشاهده نشد. در طیف پروتون NMR محلولی از $\mathbf{1}_2$، تمام پروتون های NH که از ترکیب **1** می‌آیند به صورت معادل شیمیایی مشاهده شدند و جابجایی شیمیایی آنها به طور قابل ملاحظه‌ای با پروتون‌های NH در ترکیب **3** متفاوت است. این داده‌ها نشان می‌دهد که پیوندهای هیدروژنی بین NH از ترکیب **1** و اتم‌های X از مولکول دیگر **1** ایجاد می‌شوند تا کپسول دیمری تشکیل شود.

A.2 دور همه اتم(های) مناسب X در **1** دایره **بکشید**. 2pt

A.3 تعداد پیوندهای هیدروژنی را در کپسول دیمری ($\mathbf{1}_2$) **تعیین کنید**. 2pt

کپسول دیمری **1** ($\mathbf{1}_2$) دارای یک فضای داخلی است که یک مولکول کوچک مناسب Z می‌تواند در آن محصور شود. این پدیده با معادله زیر بیان می‌شود:

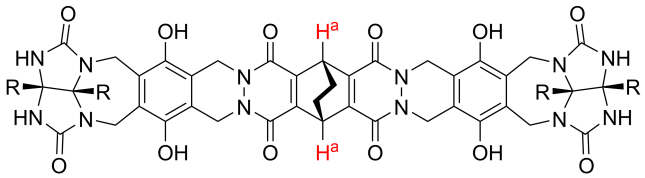
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \quad (1)$$

ثابت تعادل محصور شدن (کپسوله شدن) Z در $\mathbf{1}_2$ در پایین داده شده است:

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \quad (2)$$

محصور شدن (کپسوله شدن) یک مولکول در داخل کپسول را می‌توان به کمک طیف‌سنجی NMR دنبال کرد. به عنوان مثال، $\mathbf{1}_2$ در C_6D_6 سیگنال‌های مختلفی در طیف پروتون NMR در قبل و بعد از اضافه کردن CH_4 می‌دهد.

ترکیب **2** هم یک کپسول سخت و بزرگتر دیمری تشکیل می‌دهد ($\mathbf{2}_2$). طیف پروتون NMR برای $\mathbf{2}_2$ در C_6D_6 ، C_6D_5F، و مخلوط حلال‌های C_6D_6 / C_6D_5F با ثابت نگه داشتن سایر شرایط اندازه‌گیری شد. جابجایی‌های شیمیایی برای پروتون H^a از **2** در حلال‌های بالا در زیر خلاصه شده است، و هیچ سیگنال دیگری از H^a در **2**، به جز سیگنال‌های لیست شده مشاهده نمی‌شود. فرض کنید که فضای داخلی کپسول همیشه با بیشترین تعداد ممکن از مولکول‌های حلال پر می‌شود و هر سیگنال مربوط به یک گونه از کپسول پر شده است.



2

حلال	δ(ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_5F / C_6D_6	4.82 ,4.71 ,4.60

A.4 برای هر گونه $\mathbf{2}_2$ که یک سیگنال برای H^a می‌دهد تعداد مولکول‌های C_6D_6و C_6D_5F محصور شده در آن را تعیین کنید. 3pt

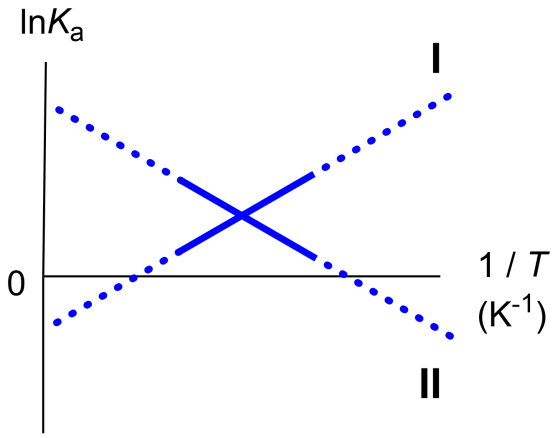
Q9-5

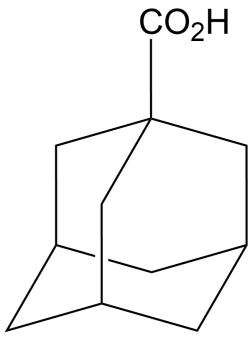
persian (Iran)

اندازه گیری‌های پروتون NMR در C_6D_6 نشان داد که $\mathbf{2}_2$ می‌تواند یک مولکول از 1-آدامانتان کربوکسیلیک اسید (AdA) را در خود جای دهد و ثابت‌های تجمع (K_a) که در پایین بیان شده در دماهای مختلف تعیین شدند. [solvent@$\mathbf{2}_2$] گونه‌ای شامل یک یا چند مولکول حلال را نشان می‌دهد.

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{2}_2]}{[Z][solvent@\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

به طور مشابه، مقادیر K_a برای CH_4 و $\mathbf{1}_2$ به صورتی که در معادله (2) داده شده است در دماهای مختلف در C_6D_6 به کمک اندازه‌گیری‌های پروتونNMR تعیین شدند. نمودارهای دو ثابت تجمع (به صورت $\ln K_a$ در مقابل 1 به روی T) در زیر نشان داده شده است.





AdA

A.5 3pt

گزینه صحیح (A یا B) را برای هر یک از موارد (1)–(5) در پاراگراف زیر **انتخاب کنید.**

هیچ مولکول C_6D_6 در $\mathbf{1}_2$ محصور نمی‌شود. در خط **II**، تغییر آنتروپی (ΔS) ، (1) است و تغییر آنتالپی (ΔH) ، (2) است ، که نشان می‌دهد در خط **II** نیروی پیش‌برنده برای کپسول‌سازی (3) است . بنابراین ، خط **I** مربوط به (4) و خط **II** مربوط به (5) است.

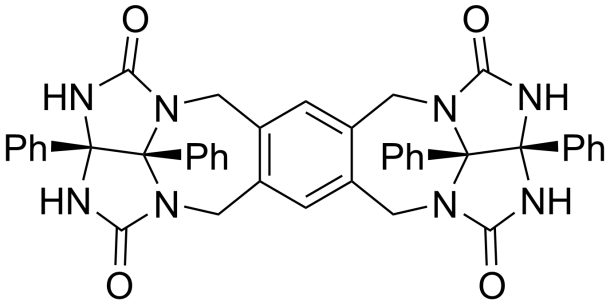
	A	B
(1)	مثبت	منفی
(2)	مثبت	منفی
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ و CH_4	$\mathbf{2}_2$ و AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ و CH_4	$\mathbf{2}_2$ و AdA

چیزهایی که کپسول دوست دارد و چیزهایی که دوست ندارد

(13 pt) **A.1**

pt) 2) **4**	pt) 3) **5**
pt) 2) **6**	pt) 2) **7**
pt) 2) **8**	pt) 2) **9**

(2 pt) **A.2**



(2 pt) **A.3**

(3 pt) **A.4**

δ(ppm) of H^a	تعداد C_6D_6	تعداد C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

(3 pt) **A.5**

(1) : (2) : (3) :

(4) : (5) :