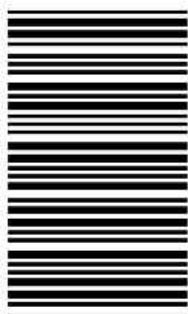


کد کنترل

253

E



253E

دفترچه شماره (۱)

صبح جمعه

۹۸/۱۲/۹



جمهوری اسلامی ایران  
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
سازمان سنجش آموزش کشور

«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می‌شود.»  
امام خمینی (ره)

آزمون ورودی دوره دکتری (نیمه‌متمرکز) – سال ۱۳۹۹

رشته شیمی – شیمی معدنی – کد (۲۲۱۴)

مدت پاسخ‌گویی: ۱۵۰ دقیقه

تعداد سؤال: ۴۵

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

ردیف	مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره
۱	مجموعه دروس تخصصی: شیمی معدنی پیشرفته – سینتیک – ترمودینامیک و مکاتیزم واکنش‌های معدنی – طیف‌سنجی در شیمی معدنی	۴۵	۱	۴۵

این آزمون نمره منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

حق چاپ، تکثیر و انتشار سؤالات به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای تمامی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و یا متخلفین برابر مقررات رفتار می‌شود.

۱۳۹۹

\* داوطلب گرامی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول ذیل، به منزله عدم حضور شما در جلسه آزمون است.

اینجانب ..... با شماره داوطلبی ..... با آگاهی کامل، یکسان بودن شماره صندلی خود را با شماره داوطلبی مندرج در بالای کارت ورود به جلسه، بالای پاسخ‌نامه و دفترچه سؤالات، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچه سؤالات و پائین پاسخ‌نامه‌ام را تأیید می‌نمایم.

امضا:

- ۱- کدام گزینه در مورد محور چرخشی - انعکاسی  $S_n$  در یک مولکول نادرست است؟
  - (۱) اگر یک مولکول دارای محور  $S_n$  با  $n$  زوج باشد، باید در همان راستا دارای محور  $C_{\frac{n}{2}}$  باشد.
  - (۲) اگر یک مولکول دارای محور  $S_n$  با  $n$  فرد باشد، باید دارای محور  $C_n$  در همان راستا و  $\sigma$  عمود بر آن باشد.
  - (۳) اگر یک مولکول دارای محور  $S_n$  با  $n$  زوج باشد، باید در همان راستا دارای  $n$  محور چرخشی - انعکاسی  $S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^n$  باشد.
  - (۴) اگر یک مولکول دارای محور  $S_n$  با  $n$  فرد باشد، باید در همان راستا دارای  $n$  محور چرخشی - انعکاسی  $S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^n$  باشد.
- ۲- همه موارد زیر درباره گروه نقطه‌ای  $C_{4v}$  صحیح‌اند، به جز:
  - (۱) مرتبه گروه  $C_{4v}$  برابر با ۳ است.
  - (۲) گروه نقطه‌ای  $C_{4v}$  یک گروه آبلی است.
  - (۳) کلیه اعمال تقارن در این گروه تعویض‌پذیر است.
  - (۴) گروه نقطه‌ای  $C_{4v}$  یک گروه حلقوی است.
- ۳- کدام ماتریس، برای انجام تبدیل زیر مناسب است؟



$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (۱)$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (۲)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (۳)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (۴)$$

۴ محور چرخشی  $R_y$  و اوربیتال  $d_{xz}$  در گروه نقطه‌ای  $C_s$  به کدام نمادهای تقارنی تعلق دارند؟

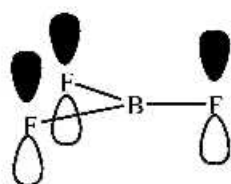
(۱)  $d_{xz}: \Lambda', R_y: \Lambda''$

(۲)  $d_{xz}: A'', R_y: A''$

(۳)  $d_{xz}: A', R_y: A'$

(۴)  $d_{xz}: \Lambda'', R_y: \Lambda'$

۵- در مولکول  $BF_3$  که به گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  متعلق است، نمایه کاهش پذیر مربوط به LGO's های به وجود آمده از اوربیتال های  $p$  فلوئور طبق شکل روبه‌رو، کدام است؟



$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\pi$	۳	۳	-۳	۰	۰	۳

(۱)

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\pi$	۳	۰	-۳	-۳	۰	۱

(۲)

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\pi$	۳	۰	-۱	-۳	۰	۱

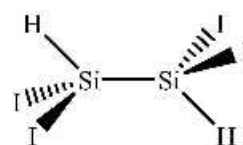
(۳)

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\pi$	۳	۳	-۱	۰	۰	۳

(۴)

۶- ساختار ۱، ۱، ۲، ۲ تترا یدودی سیلان در زیر رسم شده است. اگر ارتعاشات کششی  $Si-I$  را به صورت بردار در نظر بگیریم نمایه کاهش پذیر و کاهش ناپذیر مطابق جدول زیر حاصل می‌شود. کدام گزینه در مورد این مولکول درست است؟

	E	$C_2$	i	$\sigma_h$		
$\Gamma$	۴	۰	۰	۰		
$A_g$	۱	۱	۱	۱		$x^2 + y^2, z^2$
$B_g$	۱	-۱	۱	-۱		$xz, yz$
$A_u$	۱	۱	-۱	-۱	z	
$B_u$	۱	-۱	-۱	۱	x, y	



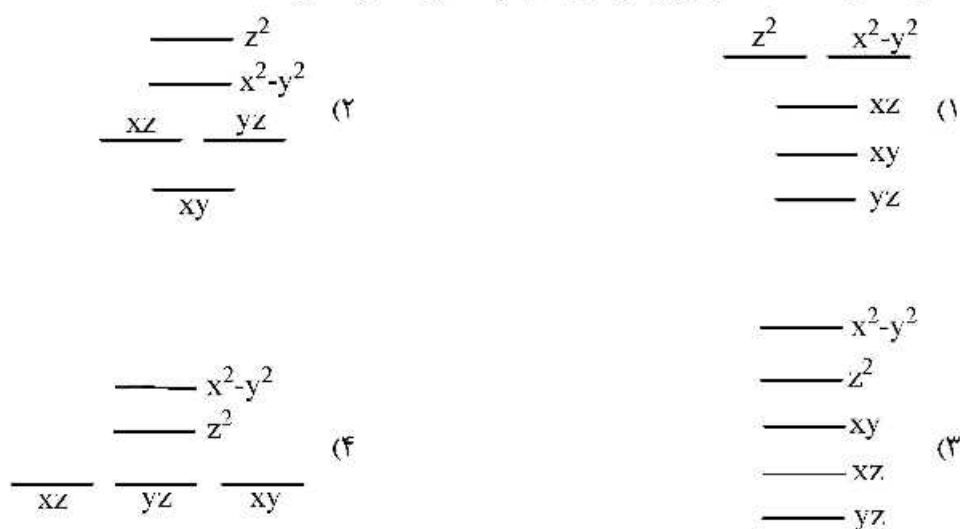
(۱) مولکول کایرال است.

(۲) گروه نقطه‌ای مولکول  $C_{2i}$  است.

(۳) دارای سه ارتعاش کششی  $Si-I$  فعال در طیف‌سنجی IR است.

(۴) دارای دو ارتعاش کششی  $Si-I$  فعال در طیف‌سنجی رامان است.

- ۷ با فرض اینکه در یک کمپلکس هشت وجهی  $ML_8$ ، لیگاندها در راستای محور  $y$  کشیده و در راستای محور  $x$  فشرده شوند، شکافتگی اوربیتال های  $d$  به چه صورت خواهد بود؟

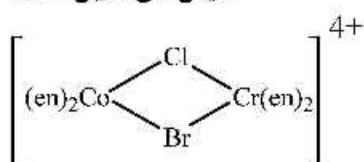


- ۸- در ساختار اسپینل معکوس،  $AB_2O_4$ ، یون های  $A$  و  $B$  کدام است؟

$$Z_{Ga} = 64; Z_{Ni} = 28; Z_{Fe} = 26; Z_{Zn} = 30; Z_{Cr} = 24; Z_{Mn} = 25$$

- (۱)  $Fe(III):B$  و  $Zn(II):A$   
 (۲)  $Cr(III):B$  و  $Fe(II):A$   
 (۳)  $Ga(III):B$  و  $Ni(II):A$   
 (۴)  $Mn(III):B$  و  $Mn(II):A$   
 ۹- گونه زیر چند ایزومر فعال نوری دارد؟

en = اتیلن دی آمین

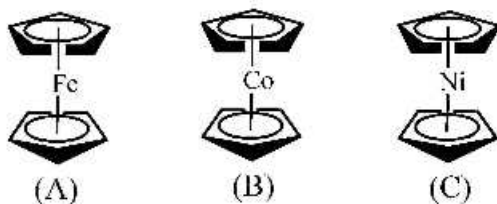


- (۱) ۴  
 (۲) ۶  
 (۳) ۸  
 (۴) ۱۰

- ۱۰- گشتاور مغناطیسی  $\mu_{eff}$  کمپلکس  $[Co(en)_3Cl_3]_2[CoCl_4]$ ، کدام است؟

- (۱)  $1/4 \text{ B.M.}$   
 (۲)  $3/4 \text{ B.M.}$   
 (۳)  $3/8 \text{ B.M.}$   
 (۴)  $7/9 \text{ B.M.}$

۱۱- در مورد اکسایش و طول پیوند فلز - کربن (فاصله فلز تا مرکز حلقه پنج ضلعی) در سه ترکیب زیر، گزینه صحیح کدام است؟

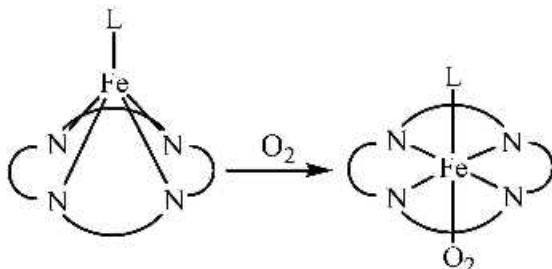


- (۱) در کمپلکس A طول پیوند کوتاه‌تر از B و C و تمایل برای اکسایش کمتر از B و C است.
- (۲) در کمپلکس B طول پیوند کوتاه‌تر از A و C و تمایل برای اکسایش کمتر از A و C است.
- (۳) در کمپلکس C طول پیوند کمتر و تمایل برای اکسایش بیشتر از دو کمپلکس A و B است.
- (۴) در کمپلکس C طول پیوند بیشتر و تمایل برای اکسایش کمتر از دو کمپلکس دیگر است.

۱۲- به‌طور کلی چگونه می‌توان به کمک طیف الکترونی دو ایزومر cis و trans کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  را از یکدیگر تشخیص داد؟

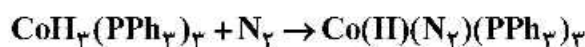
- (۱) ایزومر cis تعداد جهش‌های d-d بیشتر و شدت پیک جذبی بیشتر دارد.
- (۲) ایزومر trans تعداد جهش‌های d-d کمتر و شدت پیک جذبی بیشتر دارد.
- (۳) ایزومر trans تعداد جهش‌های d-d بیشتر و شدت پیک جذبی کمتر دارد.
- (۴) ایزومر cis تعداد جهش‌های d-d بیشتر و شدت پیک جذبی کمتر دارد.

۱۳- اتصال شماتیک مولکول اکسیژن به هموگلوبین را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد. علت خارج از صفحه بودن اتم آهن در هموگلوبین قبل از اتصال اکسیژن و سپس داخل صفحه رفتن آن پس از اتصال اکسیژن کدام است؟ (L = ایمیدازول)



- (۱) با افزودن  $\text{O}_2$ ، یون  $\text{Fe}^{\text{II}}$  به  $\text{Fe}^{\text{III}}$  تبدیل شده و شعاع کاهش می‌یابد و می‌تواند در حلقه قرار گیرد.
- (۲) شعاع اتم آهن در هر دو مورد یکی است اما در هموگلوبین اکسیژن‌دار لازمه ایجاد حالت هشت‌وجهی قرار گرفتن اتم آهن در صفحه لیگاند است.
- (۳) به علت ایجاد پیوند هیدروژنی توسط  $\text{O}_2$  کنوردینه شده در ساختار هموگلوبین، یون آهن به داخل صفحه کشیده می‌شود.
- (۴) در هموگلوبین بدون اکسیژن آهن پراسپین و دارای یک الکترون در  $d_{x^2-y^2}$  است که شعاع اتم آهن را زیاد می‌کند. در هموگلوبین اکسیژن‌دار، آهن کم اسپین است و الکترونی در  $d_{x^2-y^2}$  ندارد و شعاع اتم آهن کم می‌شود و می‌تواند در حلقه قرار گیرد.

۱۴ - تشکیل کمپلکس‌های  $N_2$  به وسیله جذب مستقیم گاز  $N_2$  در فشار اتمسفر در واکنش‌هایی مثل زیر مشاهده شده است:



در ساختار این کمپلکس پیوند  $Co-N-N$  مانند پیوند در گروه  $M-CO$  خطی است. با این حال، کمپلکس‌های حاوی لیگاند  $N_2$  پایداری کمتری نسبت به هم‌تای  $CO$  دارند. کدام گزینه در مورد مقایسه قدرت پیوند فلز - لیگاند در این دو نوع کمپلکس درست است؟

(۱) پیوندهای  $N \equiv N$  در کمپلکس‌های حاوی لیگاند  $N_2$  غیرقطبی هستند در حالی که  $CO$  قطبی است و پیوند قوی‌تری دارد.

(۲) لیگاند  $N_2$  هم  $\sigma$  دهنده و هم  $\pi$  پذیرنده ضعیف‌تری نسبت به  $CO$  است، بنابراین پیوند آن با فلز ضعیف‌تر می‌باشد.

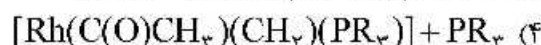
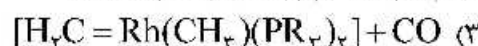
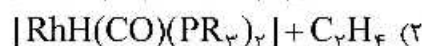
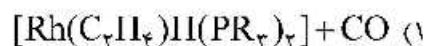
(۳) اگرچه لیگاند  $N_2$   $\sigma$  دهنده قوی‌تری از  $CO$  می‌باشد ولی چون  $\pi$  پذیرنده ضعیف‌تری نسبت به  $CO$  می‌باشد پیوند آن با فلز ضعیف‌تر است.

(۴) علی‌رغم اینکه  $N_2$  لیگاند  $\pi$ -پذیر قوی‌تری نسبت به  $CO$  است، به علت خلصت  $\sigma$ -دهندگی ضعیف‌تر آن نسبت به  $CO$ ، پیوند آن با فلز ضعیف‌تر است.

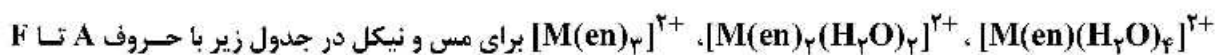
۱۵ - صرف‌نظر از مجاز یا غیرمجاز بودن جهش، کدام یک از جهش‌های زیر پر انرژی‌تر است؟



۱۶ - کمپلکس زیر ناپایدار است و به سرعت واکنش می‌دهد تا به پایداری برسد. محصولات واکنش این کمپلکس کدام است؟



۱۷ - ثابت‌های پایداری مرحله‌ای در محلول آبی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل یون‌های



برای مس و نیکل در جدول زیر با حروف A تا F داده شده است. کدام یک کمترین مقدار ثابت پایداری مرحله‌ای را دارد؟

(ساختار موضعی اطراف فلز را به صورت هشت‌وجهی در نظر بگیرید.)

	$[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$	$[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[M(en)_3]^{2+}$
Cu	A	B	C
Ni	D	E	F

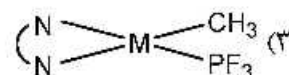
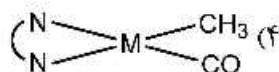
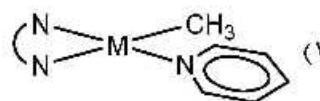
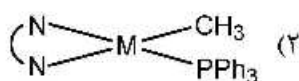
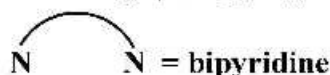
D (۴)

C (۳)

B (۲)

A (۱)

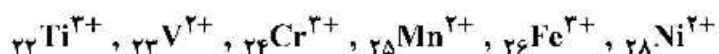
۱۸- کدام یک از کمپلکس‌های زیر واکنش افزایش همراه با اکسایش با  $\text{CH}_3\text{I}$  را با سرعت بیشتری انجام می‌دهد؟



۱۹- واکنش تبادل آب در کمپلکس‌های هگزاآکوابی هشت‌وجهی عناصر واسطه به صورت زیر است:



کمترین و بیشترین مقدار حجم فعال‌سازی ( $\Delta V^\ddagger$  Activation volume) مربوط به کدام یک از یون‌های زیر است؟



(۲) بیشترین  $\text{Mn}^{2+}$  و کمترین  $\text{Cr}^{3+}$

(۱) بیشترین  $\text{Fe}^{3+}$  و کمترین  $\text{V}^{2+}$

(۴) بیشترین  $\text{Ni}^{2+}$  و کمترین  $\text{Ti}^{3+}$

(۳) بیشترین  $\text{Cr}^{3+}$  و کمترین  $\text{Ti}^{3+}$

۲۰- ثابت سرعت واکنش کمپلکس  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{PhCl}]$  با تیواوره (tu) به صورت  $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{tu}]$  است. رسم  $k_{\text{obs}}$  نسبت به غلظت tu یک خط راست است که تقریباً از مبدأ مختصات می‌گذرد. در مورد این

مشاهده چه می‌توان گفت؟

(۱) سرعت واکنش به غلظت و ماهیت لیگاند واردشونده بستگی ندارد.

(۲) مکانیسم واکنش تفکیکی است.

(۳) پارامتر هسته دوستی ( $n_{\text{pt}}$ ) برابر صفر است.

(۴) مسیر وابسته به حلال ( $k_1$ ) در واکنش سهم ناچیزی دارد.

۲۱- مطالعات سینتیکی واکنش  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$  پیشنهاد می‌کند که مکانیسم واکنش به صورت زیر است:

i)  $\text{A}_2 \rightleftharpoons 2\text{A}$  (تبادل سریع)

ii)  $\text{A} + \text{B}_2 \rightarrow \text{AB} + \text{B}$  (آهسته)

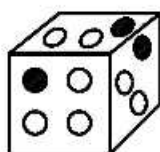
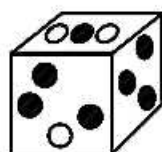
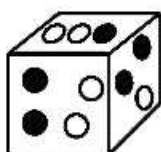
iii)  $\text{B} + \text{A}_2 \rightarrow \text{AB} + \text{A}$  (سریع)

مرتبه واکنش نسبت به  $[\text{A}_2]$  چقدر است؟

(۱) ۱ (۲)  $\frac{1}{2}$  (۳)  $\frac{3}{2}$  (۴) ۲

۲۲- معادله سرعت برای واکنش  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  برابر است با  $\text{Rate} = k[\text{A}][\text{B}]^2$ . هر کدام از جعبه‌های زیر نشان‌دهنده

مخلوطی از واکنش است (A دایره سفید و B دایره سیاه) ترتیب افزایش سرعت در جعبه‌ها کدام است؟



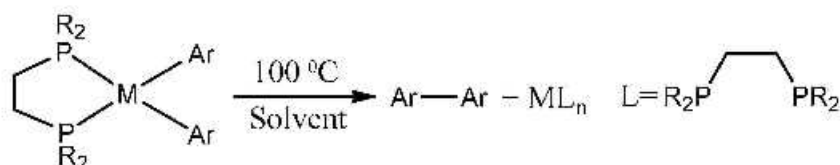
(۱)  $1 > 2 > 3$

(۲)  $2 > 1 > 3$

(۳)  $3 > 1 > 2$

(۴)  $1 = 2 = 3$

۲۳- واکنش حذفی - کاهش‌ی زیر را در نظر بگیرید. با توجه به اطلاعات سینتیکی داده شده در جدول، کدام گزینه نادرست است؟



Ar	$k(\text{sec}^{-1})$ at $100^\circ\text{C}$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (kcal/mol)
Ph	$1.8 \times 10^{-7}$	۳۷.۸	۱۱.۵
$\text{p-F-C}_6\text{H}_4$	$4.7 \times 10^{-7}$	۳۷.۲	۱۱.۸
$\text{m,F-C}_6\text{H}_4$	$3.6 \times 10^{-6}$	۳۱.۷	۱.۱
$\text{C}_6\text{F}_5$	$2.2 \times 10^{-4}$	۲۸.۷	۱.۴

- (۱) واکنش ابتدا شامل افزایش یک مولکول حلال و سپس حذف دو گروه آریل از یک مرکز فلز ۵ کنوردینه است.  
 (۲) واکنش شامل تفکیک یک دندانۀ فسفین و سپس حذف دو گروه آریل از روی یک مرکز فلزی ۳ کنوردینه است.  
 (۳) هرچه تعداد اتم‌های فلوئور روی گروه‌های آریل بیشتر باشد، بار مثبت روی فلز افزایش یافته و تمایل آن برای کاهش بیشتر است.  
 (۴) مقادیر  $\Delta G^\ddagger$  برای همه موارد با لیگاندهای آریل مختلف منفی است و واکنش در دمای  $100^\circ\text{C}$  به صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود.

۲۴-  $\Delta H$  فرایند برای واکنش  $\text{P}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{P}(\text{g})$  برابر  $217 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  می‌باشد. اگر انرژی پیوند ساده P-P برابر

$$200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ باشد، انرژی یک پیوند سه‌گانه } \text{P} \equiv \text{P} \text{ (برحسب } \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{) چقدر است؟}$$

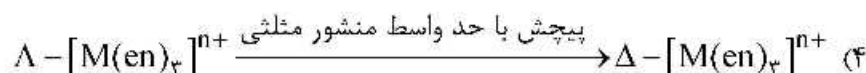
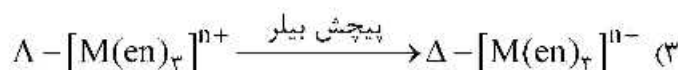
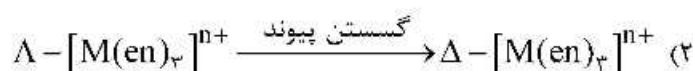
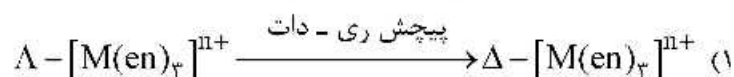
(۱) ۴۹۲

(۲) ۲۱۷

(۳) ۲۰۰

(۴) ۶۵۱

۲۵- با در نظر گرفتن برگشت‌ناپذیری و گزینش‌پذیری فرایندهای زیر، محصول واکنش در کدام گزینه نادرست است؟





۲۶- اولین مرحله در فرایند هیدروژن دار کردن کاتالیزی توسط کاتالیزگر  $ML_3Cl$  (که در آن L یک لیگاند فسفین است)، شامل تفکیک یک لیگاند L است. کدام یک از کمپلکس های زیر در این فرایند فعال تر عمل می کنند؟

- (۱)  $Ir(PPh_3)_3 Cl$  (۲)  $Ir(PPh_2Me)_3 Cl$   
(۳)  $Rh(PPh_3)_3 Cl$  (۴)  $Rh(PPh_2Me)_3 Cl$

۲۷- داده های فاکتور تمایز هسته دوستی (Nucleophilic discrimination factor) (s) برای تعدادی از کمپلکس های پلاتین در زیر داده شده است. کدام گزینه در مورد تفسیر این جدول درست است؟

کمپلکس	s
$trans - Pt(PEt_3)_2 Cl_2$	۱/۴۳
$trans - Pt(AsEt_3)_2 Cl_2$	۱/۲۵
$Pt(en) Cl_2$	۵/۸۴
$[Pt(dien) Cl]^+$	۵/۶۵

- (۱) واکنش پذیری کمپلکس  $trans - Pt(PEt_3)_2 Cl_2$  نسبت به کلیه لیگاندهای واردشونده بیشتر از سایر کمپلکس ها است.  
(۲) واکنش پذیری کمپلکس  $[Pt(dien) Cl]^+$  نسبت به کلیه لیگاندهای واردشونده بیشتر از سایر کمپلکس ها است.  
(۳) برای کمپلکس  $trans - Pt(PEt_3)_2 Cl_2$  سرعت واکنش جانشینی نسبت به تغییر لیگاند واردشونده حساسیت بیشتری دارد.

(۴) برای کمپلکس  $[Pt(dien) Cl]^+$  سرعت واکنش جانشینی نسبت به تغییر لیگاند واردشونده حساسیت بیشتری دارد.

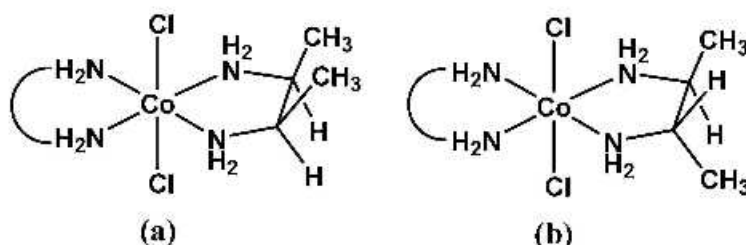
۲۸- سرعت واکنش کاهش  $Co(NH_3)_6^{3+}$  با  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  تقریباً با کاهش  $Co(NH_3)_5 F^{2+}$  توسط  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  برابر است. کدام گزینه در مورد مکانیسم این واکنش ها درست است؟

- (۱) هر دو واکنش از طریق مکانیسم انتقال الکترون فضای خارجی پیش می روند.  
(۲) کاهش  $Co(NH_3)_5 F^{2+}$  برخلاف  $Co(NH_3)_6^{3+}$  با مکانیسم فضای داخلی پیش می رود.  
(۳) با توجه به وجود لیگاند پل ساز در  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  هر دو واکنش مکانیسم انتقال الکترون فضای داخلی دارند.  
(۴) چنانچه لیگاند پل ساز F در کمپلکس  $Co(NH_3)_5 F^{2+}$  با Br جایگزین شود، سرعت واکنش افزایش خواهد یافت.

۲۹- کمپلکس شش آبه وانادیم (IV) می تواند به عنوان اسید عمل کند و پروتون از دست بدهد. کدام گزینه در مورد واکنش پروتون دهی این گونه ها نادرست است؟

- (۱) کمپلکس  $[V(H_2O)_6]^{4+}$  می تواند با از دست دادن یک پروتون به  $[(H_2O)_5 V(OH)]^{3+}$  تبدیل شود.  
(۲) کمپلکس  $[V(H_2O)_6]^{4+}$  می تواند با از دست دادن سه پروتون به  $[(H_2O)_3 V(OH)_3]^+$  تبدیل شود.  
(۳) کمپلکس  $[(H_2O)_5 V(OH)]^{3+}$  می تواند با از دست دادن دو پروتون به  $[(H_2O)_4 V=O]^{2+}$  تبدیل شود.  
(۴) کمپلکس  $[(H_2O)_5 V(OH)]^{3+}$  می تواند با از دست دادن پروتون به  $[(H_2O)_4 V(OH)_2]^{2+}$  تبدیل شود.

۳۰- واکنش زیر را در نظر بگیرید که در آن مولکول  $[\text{CoCl}_2(\text{bn})_2]^+$  دارای دو ایزومر است که ساختار آن‌ها به صورت (a) و (b) در زیر نشان داده شده است. در هر کمپلکس یکی از لیگاندهای bn به صورت باز نشان داده شده است. کدام عبارت در مورد سرعت واکنش نشان داده شده صحیح است؟



- (۱) سرعت واکنش برای هر دو ترکیب یکسان می‌باشد، چون ازدحام فضایی در سرعت واکنش اثری ندارد.
- (۲) برای ایزومر (a) سرعت واکنش بیشتر است، چون افزایش ازدحام فضایی در اطراف یکی از لیگاندهای کلر باعث افزایش سرعت می‌شود.
- (۳) سرعت واکنش برای هر دو ترکیب یکسان است، چون ازدحام فضایی در هر دو مورد مشابه است.
- (۴) برای ایزومر (b) سرعت واکنش بیشتر است، چون کاهش ازدحام فضایی در این مولکول باعث می‌شود مولکول  $\text{H}_2\text{O}$  راحت‌تر بتواند به مرکز فلز نزدیک شود.

۳۱- کدام یک از روش‌های زیر، برای تمایز بین دو کمپلکس دی‌هیدرید و دی‌هیدروژن زیر مناسب‌تر است؟



(۱) استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز IR برای بررسی ارتعاشات فعال در IR

(۲) استفاده از طیف‌سنجی رامان برای بررسی ارتعاشات فعال در رامان

(۳) استفاده از روش کریستالوگرافی با پراش اشعه ایکس

(۴) اندازه‌گیری ثابت جفت شدن  $^1J(\text{HD})$  در صورتی که به جای یکی از اتم‌های هیدروژن اتم دوتریم قرار گیرد.

۳۲- طیف الکترونی یک کمپلکس  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  در حلال‌های مختلف ثبت شده است. کدام گزینه در مورد نوار جذبی مربوط به جهش‌های  $d-d$  در این کمپلکس صحیح است؟

(۱) با افزایش قطبیت حلال جابه‌جایی به ناحیه پر انرژی نشان می‌دهد.

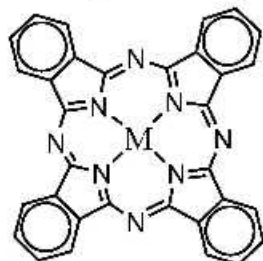
(۲) با تغییر قطبیت حلال جابه‌جایی نشان نمی‌دهد.

(۳) با افزایش قطبیت حلال جابه‌جایی به ناحیه کم انرژی نشان می‌دهد.

(۴) با توجه به این که قطبیت مولکول در حالت‌های پایه و برانگیخته متفاوت است تغییر قطبیت حلال سبب تغییر موقعیت نوار جذبی می‌شود.

۳۳- طیف‌های ESR کمپلکس‌های فتالوسیانین مس (II) و کبالت (II) به صورت محلول منجمد متانولی بررسی شده است. کدام گزینه در مورد این طیف‌ها درست است؟ (فرض کنید در راستای محور z لیگاندی به کمپلکس‌ها کئوردینه نشده است.)

$$(I_{Cu} = \frac{3}{2}, I_{Co} = \frac{7}{2}, I_N = 1)$$



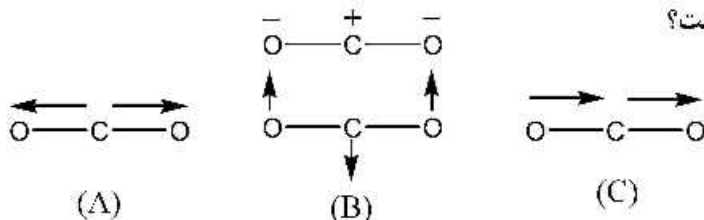
- (۱) در هر دو کمپلکس شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین دیده می‌شود.
- (۲) در طیف ESR کمپلکس فتالوسیانین کبالت (II) برخلاف مس (II) شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین دیده می‌شود.
- (۳) شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین در هیچ‌یک از دو کمپلکس دیده نمی‌شود.
- (۴) در طیف ESR کمپلکس فتالوسیانین مس (II) برخلاف کبالت (II) شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین دیده می‌شود.

۳۴- کم انرژی‌ترین جهش الکترونی  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  برای کروموفور  $FeO_4^{III}$  (که نتیجه جهش  $e_g \rightarrow t_{2g}$  است) در حدود  $11000\text{ cm}^{-1}$  و برای کروموفور  $FeO_4^{III}$  (که نتیجه جهش  $t_g \rightarrow e$  است) در حدود  $22000\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. اختلاف انرژی مشاهده شده چگونه تفسیر می‌شود؟

- (۱) اختلاف دافعه‌های بین الکترونی در این دو کروموفور سبب ایجاد اختلاف انرژی می‌شود.
- (۲) این اختلاف انرژی فقط به اختلاف انرژی جفت شدن (P) بین دو کروموفور مرتبط است.
- (۳) انرژی این جهش‌های غیرمجاز برابر است با انرژی جفت شدن اسپین (P) منهای شکافتگی میدان بلور ( $\Delta$ ) که برای  $FeO_4^{III}$  بیشتر است.

(۴) برای کروموفور  $FeO_4^{III}$  شدت جهش بیشتر و در نتیجه انرژی آن نیز بیشتر است.

۳۵- مولکول  $CO_2$  دارای سه نوار در طیف IR مطابق با اعداد موجی  $\nu_1 = 1340\text{ cm}^{-1}$ ،  $\nu_2 = 667\text{ cm}^{-1}$  و  $\nu_3 = 2349\text{ cm}^{-1}$  است. ارتعاش‌های ممکن برای این مولکول به شکل زیر است. اگر ارتعاش  $\nu_1$  به صورت یک نوار دوتایی مشاهده شود، کدام گزینه صحیح است؟

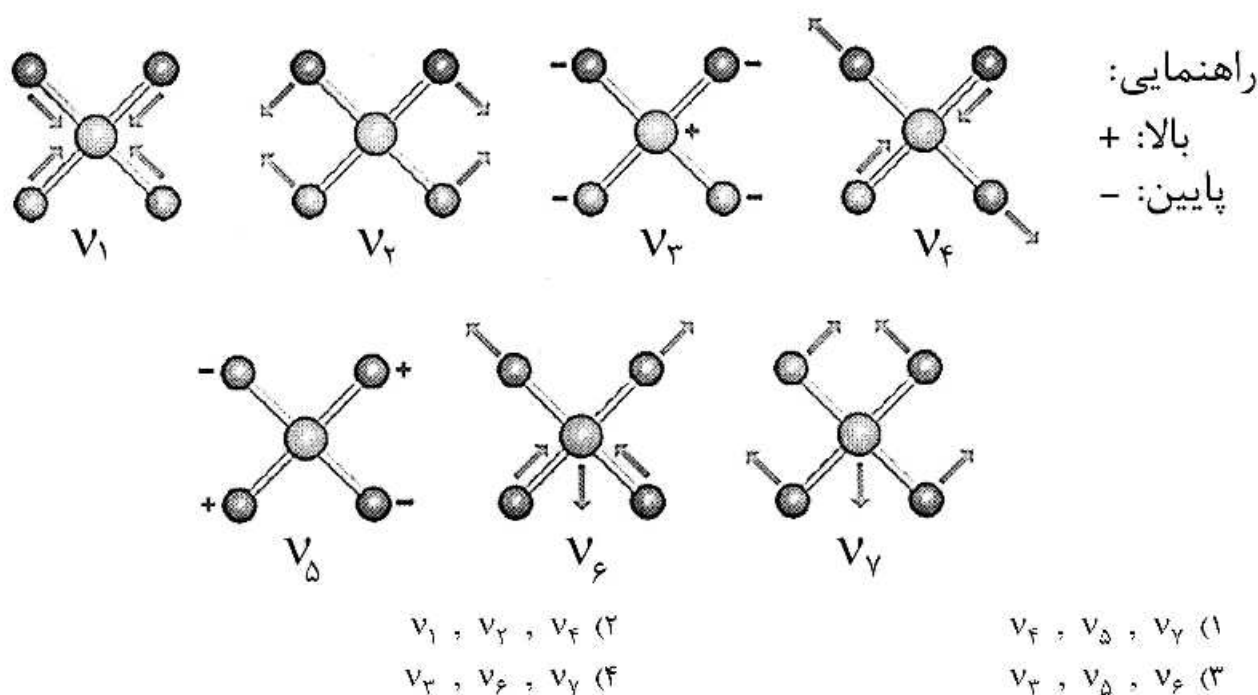


- (۱) نوار  $\nu_1$  مربوط به ارتعاش B است.
- (۲) نوار  $\nu_1$  مربوط به اورتون  $\nu_2$  است.
- (۳) نوار  $\nu_1$  مربوط به ارتعاش (A) و  $\nu_2$  مربوط به ارتعاش (C) است.
- (۴) نوار  $\nu_2$  مربوط به ارتعاش (C) بوده و نوار  $\nu_1$  مربوط به جهش به حالت‌های نتیجه شده از اختلاط اورتون  $\nu_2$  با ارتعاش A است.

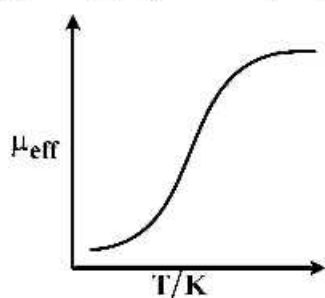
۳۶- کدام گزینه در مورد طیف‌سنجی IR و رامن ساختارهای مسطح سین و آنتی  $N_2F_2$  درست است؟

- (۱) در ساختار آنتی، ارتعاشاتی که در IR فعال هستند در رامن فعال نیستند.
- (۲) در ساختار سین، ارتعاشاتی که در IR فعال هستند در رامن فعال نیستند.
- (۳) در هر دو ساختار، ارتعاشاتی که در IR فعال هستند در رامن نیز فعال هستند.
- (۴) طیف IR و رامن این دو ساختار کاملاً یکسان است.

۳۷- شیوه‌های ارتعاشی یون کمپلکس  $[PtCl_4]^{2-}$  در زیر مشاهده می‌شوند. کدام یک از آن‌ها در طیف‌سنجی زیر قرمز (IR) فعال هستند؟



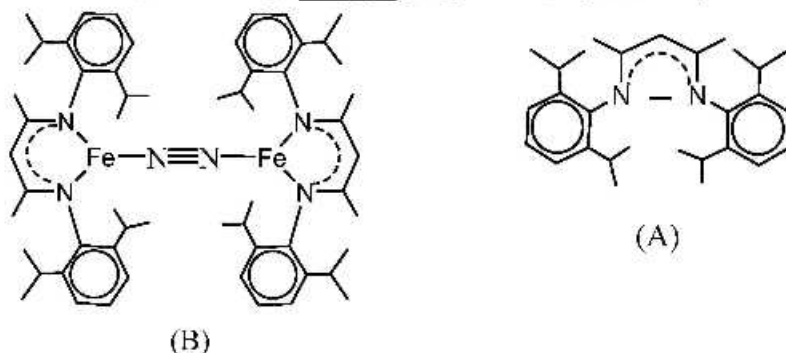
۳۸- شکل زیر تغییرات گشتاور مغناطیسی مؤثر ( $\mu_{eff}$ ) را برای یک کمپلکس نسبت به دما نشان می‌دهد. این



کمپلکس کدام است؟ ( $V = 23$ ,  $Fe = 26$ ,  $Ni = 28$ )

- (۱)  $[Fe(terpy)_3]^{3+}$  (terpy = terpyridyl)
- (۲)  $VCl_4$
- (۳)  $[Ni(phen)_3]^{2+}$  (Phen – phenanthroline)
- (۴)  $[VCl_6]^{2-}$

۳۹- اگر چه لیگاند (شکل A) نشان داده شده در زیر دارای یک بار منفی است و پیش‌بینی می‌شود که کمپلکس دایمر آن با آهن (شکل B) شامل آهن (I) باشد، ولی مطالعات ساختاری نشان می‌دهد که حالت اکسایش آهن (II) بوده و لیگاند دی‌نیتروژن به صورت  $N_2^{2-}$  است. کدام یک از روش‌های شناسایی زیر نمی‌توانند این مشاهدات را تأیید کنند؟



(۲) طیف‌سنجی IR

(۱) طیف‌سنجی  $^{15}N$  - NMR

(۴) طیف‌سنجی موزبائر

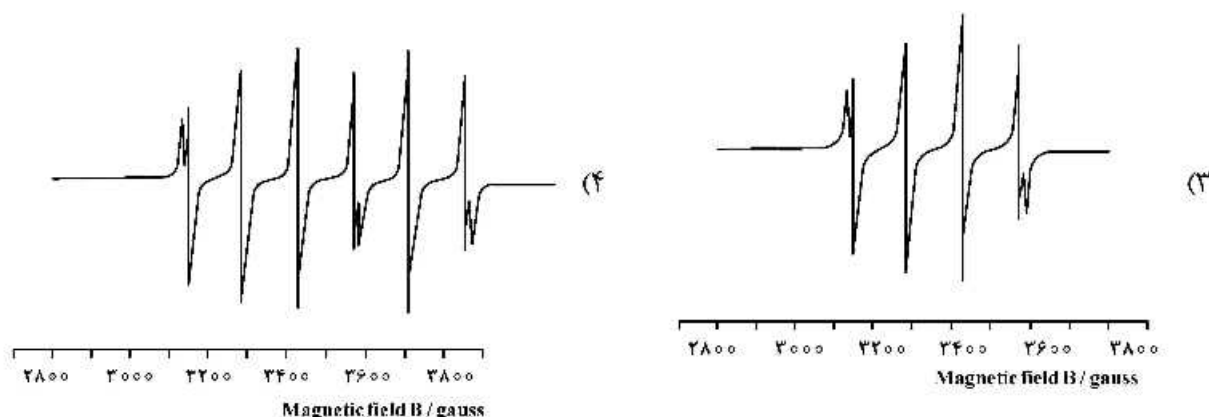
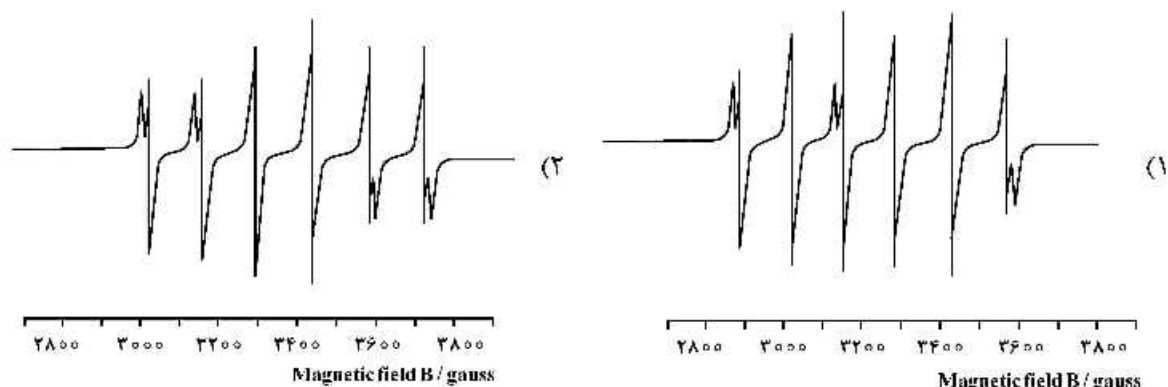
(۳) اندازه‌گیری خواص مغناطیسی

۴۰- مس دارای دو ایزوتوپ طبیعی  $^{63}Cu$  و  $^{65}Cu$  به ترتیب با فراوانی ۶۹/۲٪ و ۳۰/۸٪ است. هر دو ایزوتوپ  $I = \frac{3}{2}$

دارند. کدام گزینه طیف EPR تک بلور ناشی از دوپه کردن  $Cu^{2+}$  در بلور  $CaCd(OAc)_4$  را نشان می‌دهد؟

(راهنمایی: ترکیب  $CaCd(OAc)_4$  دیامغناطیس است و ثابت جفت شدن برای دو ایزوتوپ مس برابر است.)

OAc = یون استات

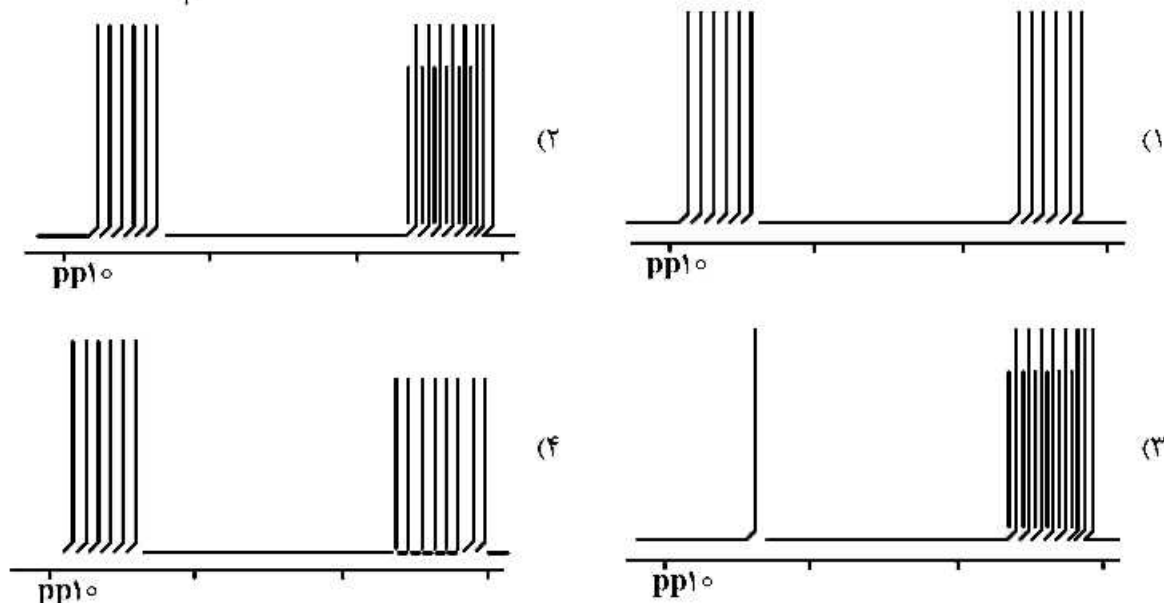


۴۱- کدام یک از موارد زیر طیف  $^{19}\text{F}$  NMR محصول واکنش اسید - باز  $\text{IF}_7$  و  $\text{SbF}_5$  را نشان می‌دهد؟

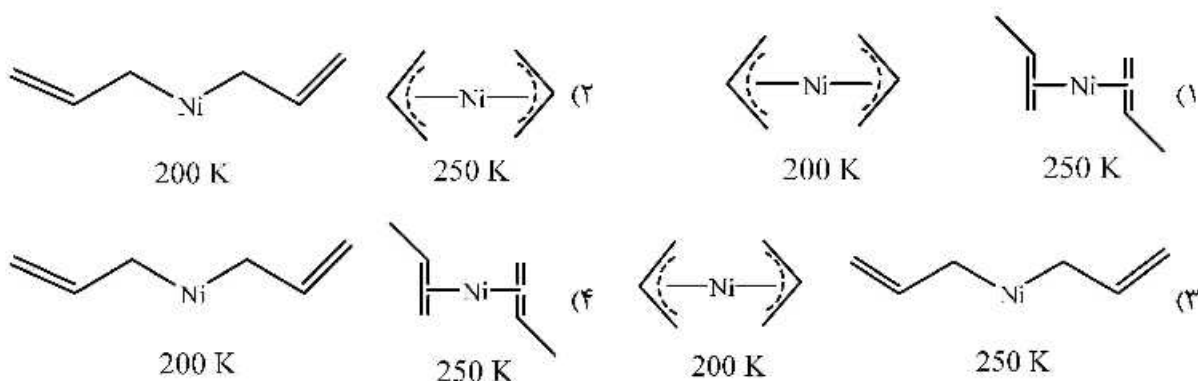
$$^{127}\text{I}; \%100; I = \frac{5}{2}$$

$$^{121}\text{Sb}; \%57; I = \frac{5}{2}$$

$$^{123}\text{Sb}; \%43; I = \frac{7}{2}$$



۴۲- طیف  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR بیس (آلیل) نیکل در  $200\text{ K}$  سه خط رزونانس نشان می‌دهد. در  $250\text{ K}$  فقط دو رزونانس مشاهده می‌شود. ساختار ترکیب در هر دما به چه صورت است؟



۴۳- طیف  ${}^7\text{Li} - \{^1\text{H}\}\text{NMR}$  متیل لیتیم صد در صد غنی شده با  ${}^{13}\text{C}$  یک پیک چهارتایی را نشان می‌دهد. این طیف بیانگر چیست؟

$$I({}^{13}\text{C}) = \frac{1}{4} \quad I({}^7\text{Li}) = \frac{1}{4}$$

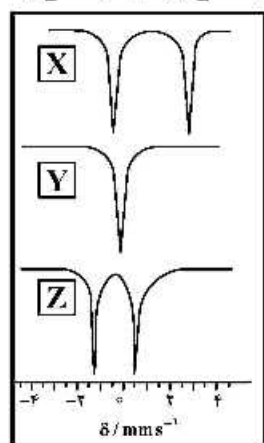
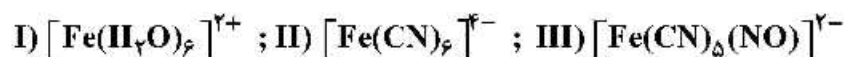
(۱) ساختار متیل لیتیم به صورت تترامر است که در آن اتم‌های لیتیم در گوشه‌های یک چهار وجهی قرار گرفته‌اند و به هر اتم لیتیم یک گروه متیل به صورت انتهایی متصل است.

(۲) ساختار متیل لیتیم به صورت مونمر است و در مجاورت هر اتم لیتیم یک گروه متیل قرار دارد.

(۳) ساختار متیل لیتیم به صورت مسطح مثلثی از اتم‌های لیتیم است که گروه‌های متیل به صورت پل بین هر دو اتم لیتیم قرار گرفته‌اند.

(۴) ساختار متیل لیتیم به صورت تترامر است که در آن اتم‌های لیتیم در گوشه‌های یک چهار وجهی قرار گرفته‌اند و در وسط هر کدام از وجه‌های مثلثی یک گروه متیل قرار گرفته است.

۴۴- کدام گزینه طیف موزبائر گونه‌های زیر را به درستی نشان می‌دهد؟



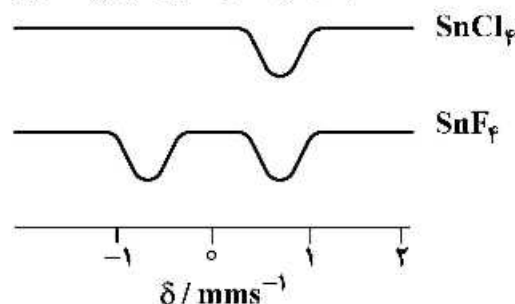
X = III ; Y = I ; Z = II (۱)

X = II ; Y = I ; Z = III (۲)

X = I ; Y = II ; Z = III (۳)

X = I ; Y = III ; Z = II (۴)

۴۵- طیف موزبائر برای دو ترکیب  $\text{SnCl}_4$  و  $\text{SnF}_4$  در زیر نشان داده شده است. کدام عبارت در مورد این نتایج صحیح است؟



(۱)  $\text{SnCl}_4$  به صورت مونومر با تقارن  $T_d$  است در حالی که  $\text{SnF}_4$  دارای ساختاری با واحدهای  $\text{SnF}_6$  هشت وجهی است.  $O_h$

(۲)  $\text{SnCl}_4$  دارای ساختاری با واحدهای  $\text{SnCl}_6$  هشت وجهی بوده در حالی که  $\text{SnF}_4$  به صورت مونومر با تقارن  $T_d$  است.

(۳)  $\text{SnCl}_4$  به صورت مونومر با تقارن  $T_d$  است در حالی که  $\text{SnF}_4$  دارای ساختار لایه‌ای با واحدهای  $\text{SnF}_6$  تتراگونال است.

(۴)  $\text{SnCl}_4$  دارای ساختاری لایه‌ای با واحدهای  $\text{SnCl}_6$  تتراگونال است در حالی که  $\text{SnF}_4$  به صورت مونومر با تقارن  $T_d$  است.

