

311

F

نام:

نام خانوادگی:

محل امضا:

 جمهوری اسلامی ایران وزارت علوم، تحقیقات و فناوری سازمان سنجش آموزش کشور	اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می‌شود. امام خمینی (ره)			
صبح جمعه ۹۳/۱۲/۱۵ دفترچه شماره ۱ از ۲				
<b>آزمون ورودی</b> <b>دوره‌های دکتری (نیمه متمرکز) داخل - سال ۱۳۹۴</b>				
<b>شیمی - شیمی معدنی (کد ۲۲۱۴)</b>				
تعداد سؤال: ۴۵ مدت پاسخگویی: ۱۵۰ دقیقه				
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 مکانیزم واکنش‌های معدنی + طیف‌سنجی در شیمی معدنی)	۴۵	۱	۴۵
این آزمون نمره منفی دارد. استفاده از ماشین حساب مجاز نیست. اسفند ماه - سال ۱۳۹۳				
حق چاپ، تکثیر و انتشار سوالات به هر روش (الکترونیکی و ...) پس از برگزاری آزمون، برای تمامی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و با متخلفین برابر مقررات رفتار می‌شود.				

۱- کدام گروه، زیرگروه  $C_{2h}$  نیست؟

(۱)  $C_{2h}$

(۲)  $S_6$

(۳)  $C_2$

(۴)  $C_{2h}$

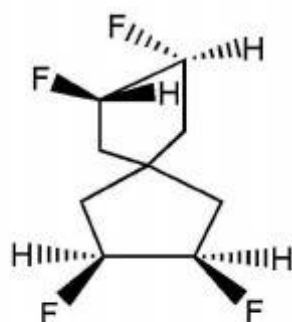
۲- مولکول زیر به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارد؟

(۱)  $C_1$

(۲)  $C_2$

(۳)  $C_s$

(۴)  $S_6$



۳- مقادیر  $a$  و  $b$  در جدول کاراکتر گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  چیست؟

(۱)  $a=1, b=1$

(۲)  $a=-1, b=1$

(۳)  $a=-1, b=-1$

(۴)  $a=1, b=-1$

$C_{2v}$	E	$2C_2$	$2\sigma_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	a	b
$\Gamma_3$	2	-1	0

۴- در کمپلکس‌های هشت وجهی با لیگاندهای  $\sigma$ -donor,  $\pi$ -donor شکافتگی میدان بلور با فاصله بین

کدام اوربیتال‌های مولکولی مطابقت دارد؟

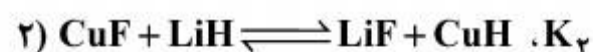
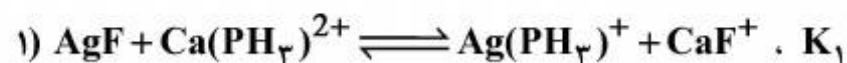
(۱)  $\pi^*, e^*$

(۲)  $\pi, e^*$

(۳)  $\pi^*, e$

(۴)  $\pi, e$

۵- کدام گزینه در مورد ثابت تعادل دو واکنش زیر صحیح است؟



(۱)  $K_2 > 1, K_1 < 1$

(۲)  $K_2 < 1, K_1 < 1$

(۳)  $K_2 > 1, K_1 > 1$

(۴)  $K_2 < 1, K_1 > 1$

۶- در گروه نقطه‌ای  $C_{\infty}$ ،  $\epsilon^2$  برابر کدام یک از موارد زیر است؟

$$\epsilon = \cos\left(\gamma \frac{k\pi}{n}\right) + i \sin\left(\gamma \frac{k\pi}{n}\right)$$

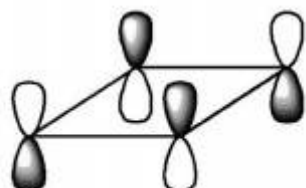
(۱)  $i$

(۲)  $1$

(۳)  $-1$

(۴)  $\epsilon^*$

۷- اوربیتال مولکولی  $\pi$  نشان داده شده سیکلوتادی ان در شکل زیر به کدام نمایش گروه نقطه‌ای  $D_{4h}$  متعلق است؟



(۱)  $B_{2u}$

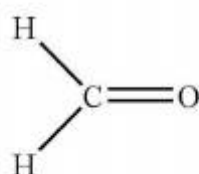
(۲)  $B_{2g}$

(۳)  $A_{2u}$

(۴)  $A_{2g}$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_d$	$2\sigma_d'$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

۸- نمایش کاهش ناپذیر حالت برانگیخته ( $\pi, \pi^*$ ) مولکول فرمالدئید کدام است؟



(۱)  $B_2$

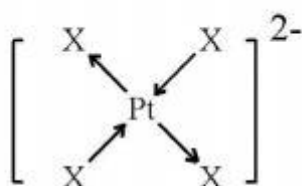
(۲)  $B_1$

(۳)  $A_2$

(۴)  $A_1$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

۹- شیوه ارتعاشی زیر به کدام نمایش کاهش ناپذیر تعلق دارد؟



(۱)  $A_{1g}$

(۲)  $B_{1g}$

(۳)  $A_{2g}$

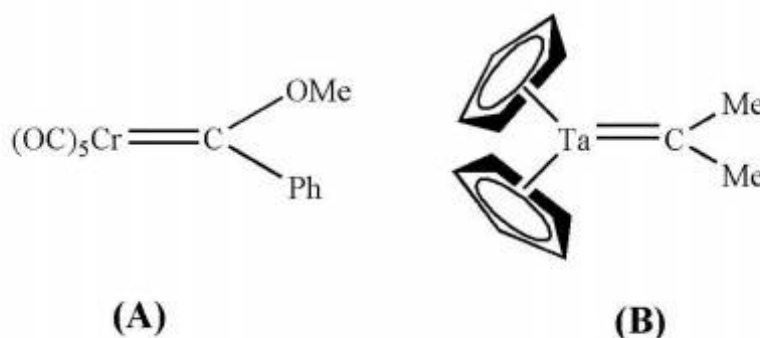
(۴)  $B_{2u}$

- ۱۰- در مورد کمپلکس  $[\text{CdCl}_5]^{3-}$  کدام گزینه صحیح است؟
- (۱) به صورت دو هرمی مثلثی است و طول پیوند محوری برابر استوایی است.
  - (۲) به صورت هرم مربع القاعده است.
  - (۳) به صورت دو هرمی مثلثی است و طول پیوند محوری بیشتر از استوایی است.
  - (۴) به صورت دو هرمی مثلثی است و طول پیوند استوایی بیشتر از محوری است.
- ۱۱- مولکول  $\text{H}_2$  با کمپلکس  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$  واکنش می‌دهد و ترکیب  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{H}_2)(\text{PR}_3)_2$  را نتیجه می‌دهد. اگر به جای  $\text{H}_2$  از  $\text{HD}$  و یا  $\text{D}_2$  استفاده شود کمپلکس‌های مطابق با  $\text{HD}$  و  $\text{D}_2$  بوجود می‌آیند. ترتیب فرکانس کششی برای دی‌هیدروژن در این ترکیبات به صورت ... بوده و در هر سه کمپلکس فرکانس کششی دی‌هیدروژن ... از فرکانس کششی دی‌هیدروژن آزاد مطابق با آنهاست.

- (a)  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{H}_2)(\text{PR}_3)_2$
- (b)  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{HD})(\text{PR}_3)_2$
- (c)  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{D}_2)(\text{PR}_3)_2$

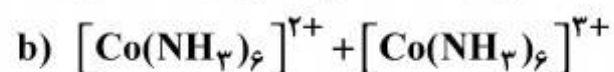
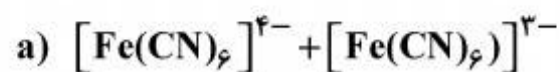
- (۱)  $(a) < (b) < (c)$  - بیشتر
- (۲)  $(c) < (b) < (a)$  - کمتر
- (۳)  $(a) < (b) < (c)$  - کمتر
- (۴)  $(c) < (b) < (a)$  - بیشتر

- ۱۲- در دو کمپلکس زیر کدام یک تمایل دارند با  $\text{PMe}_3$  و  $\text{H}^+$  واکنش دهند؟



- (۱) کمپلکس (A) با  $\text{PMe}_3$  و کمپلکس (B) با  $\text{H}^+$
- (۲) کمپلکس (A) با  $\text{H}^+$  و کمپلکس (B) با  $\text{PMe}_3$
- (۳) هر دو کمپلکس با  $\text{PMe}_3$  واکنش می‌دهند ولی فقط کمپلکس (B) با  $\text{H}^+$  واکنش می‌دهد.
- (۴) هر دو کمپلکس با  $\text{H}^+$  واکنش داده ولی فقط کمپلکس (A) با  $\text{PMe}_3$  واکنش می‌دهد.

۱۳- انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های انتقال الکترون زیر برابر  $56/5$  و  $19/6$  کیلوژول بر مول است. مکانیسم مربوط به این واکنش‌ها کدام است؟



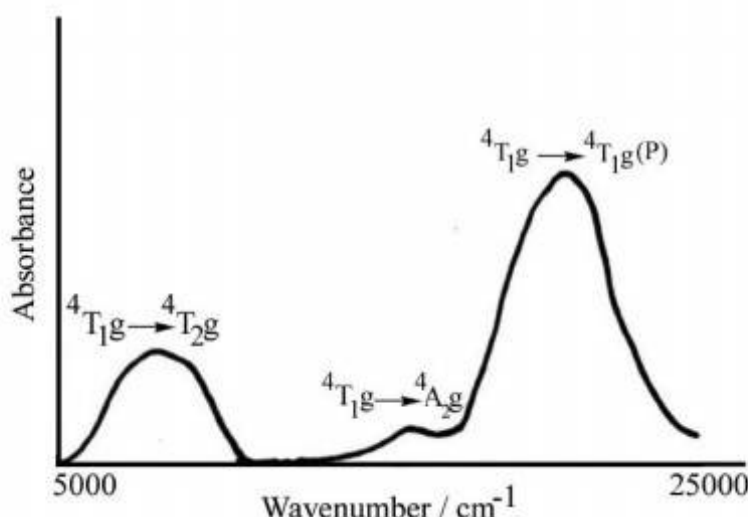
(۱)  $a = 19/6$ : مکانیسم قشر داخلی و  $b = 56/5$ : مکانیسم قشر خارجی

(۲)  $a = 19/6$ : مکانیسم قشر خارجی و  $b = 56/5$ : مکانیسم قشر داخلی

(۳)  $a = 19/6$  و  $b = 56/5$ : هر دو مکانیسم قشر خارجی

(۴)  $a = 56/5$  و  $b = 19/6$ : هر دو مکانیسم قشر خارجی

۱۴- شکل زیر طیف جذبی کمپلکس هشت وجهی  $\text{Co}(\text{II})$  با آرایش  $d^7$  را نشان می‌دهد. این طیف ۳ نوار جذبی مربوط به جهش‌ها را نشان می‌دهد. علت ضعیف بودن غیرعادی جهش  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$  چیست؟



(۱) چون این جهش، یک جهش دو الکترونی است و نسبت به جهش تک الکترونی احتمال بسیار کمتری دارد، شدت آن ضعیف است.

(۲) چون برای این جهش  $\Delta \ell = 0$  است، این جهش غیرمجاز بوده و شدت آن ضعیف است.

(۳) ضعیف بودن این نوار جذبی به علت قاعده لاپورت است.

(۴) هر دو گزینه (۲) و (۳) دلیل ضعیف بودن این جهش الکترونی است.

۱۵- کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$  مسطح مربعی است در صورتیکه کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{I}_2]$  چهار

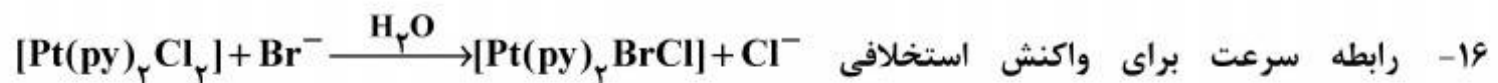
وجهی است. ساختار دو کمپلکس  $(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{NiBr}_2$  و  $(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{PdCl}_2$  چیست؟

(۱)  $[\text{Ni}(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{Br}_2]$  چهار وجهی انحراف یافته و  $[\text{Pd}(\text{EtPh}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$  مسطح مربعی است.

(۲) هر دو کمپلکس دارای ساختار چهار وجهی هستند.

(۳) هر دو کمپلکس دارای ساختار مسطح مربعی هستند.

(۴) هر دو کمپلکس دارای ساختار چهار وجهی انحراف یافته هستند.



عبارتست از:

$$(1) R = k_p [\text{کمپلکس}]$$

$$(2) R = k_p [\text{کمپلکس}] [Br^-]$$

$$(3) R = k_p [\text{کمپلکس}] [OH^-] + k_1 [\text{کمپلکس}]$$

$$(4) R = k_1 [\text{کمپلکس}] + k_p [Br^-] [\text{کمپلکس}]$$

۱۷- سرعت مبادله کلرید بین  $Pt(en)_4Cl_2^{2+}$  و  $Cl^-$  بسیار کم است، اما در حضور  $Pt(en)_4^{2+}$  به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. قانون سرعت زیر برای این واکنش مرتبه سوم به دست آمده است.

$$V = k [Pt(en)_4Cl_2^{2+}] [Pt(en)_4^{2+}] [Cl^-]$$

پیش‌بینی ترکیب عنصری و بار برای حالت‌گذار، کدام یک می‌باشد؟

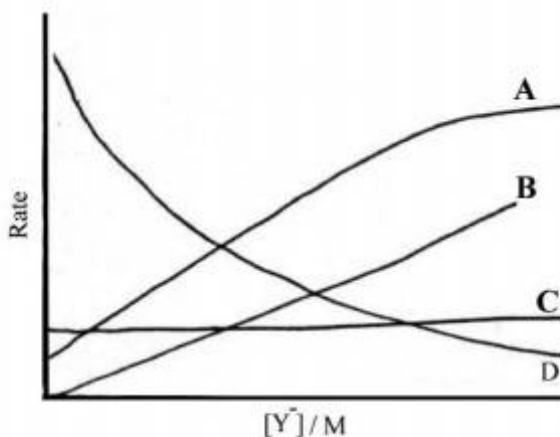
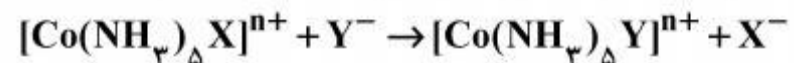
(۱) محصول واکنش بین دو مولکول، با مولکول سوم واکنش داده است، ترکیب و بار حالت‌گذار  $[Pt(en)_4Cl_3^{3+}]^\ddagger$  است.

(۲) محصول واکنش بین دو مولکول، با مولکول سوم واکنش داده است، ترکیب و بار حالت‌گذار  $[Pt(en)_4Cl_4^{4+}]^\ddagger$  است.

(۳) واکنش حاصل یک مرحله سه مولکولی است، ترکیب و بار حالت‌گذار  $[Pt(en)_4Cl_3^{3+}]^\ddagger$  است.

(۴) واکنش حاصل یک مرحله سه مولکولی است، ترکیب و بار حالت‌گذار  $[Pt(en)_4Cl_4^{4+}]^\ddagger$  است.

۱۸- کدام یک از نمودارهای شکل زیر نشانگر مکانیسم D در واکنش استخلافی زیر می‌باشد؟



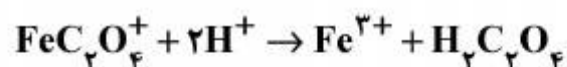
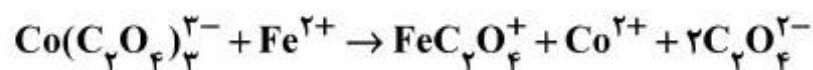
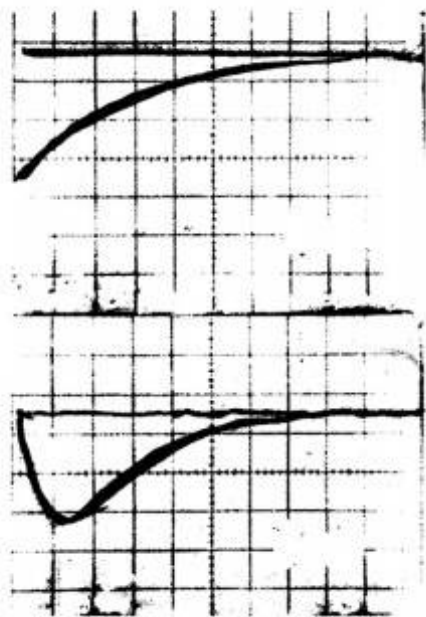
(۱) نمودار A

(۲) نمودار B

(۳) نمودار C

(۴) نمودار D

۱۹- واکنش اکسایش - کاهش کمپلکس  $\text{Co}^{3+}$  با  $\text{Fe}^{2+}$  بررسی و براساس نتایج به دست آمده مکانیسم زیر پیشنهاد شده است. طیف عبور نسبت به زمان برای  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  (نمودار بالا) و  $\text{FeC}_2\text{O}_4^+$  (نمودار پایین) نشان داده شده است. براساس این اطلاعات حد واسط پایدار ..... و این تأییدی است بر اینکه واکنش انتقال الکترون از مکانیسم فضای ..... پیش می‌رود.



(۱) نیست - داخلی

(۲) است - داخلی

(۳) است - خارجی

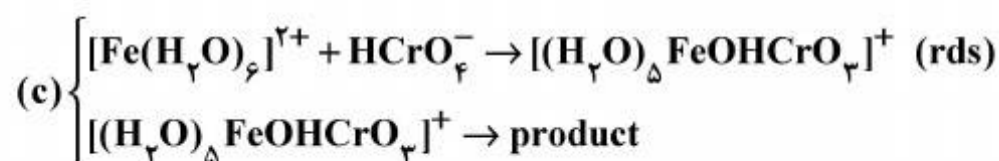
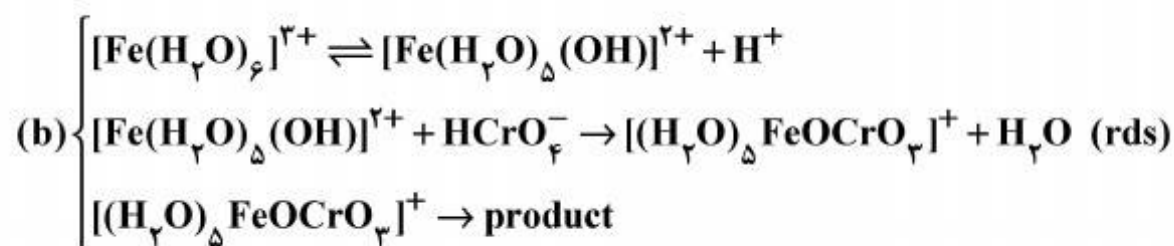
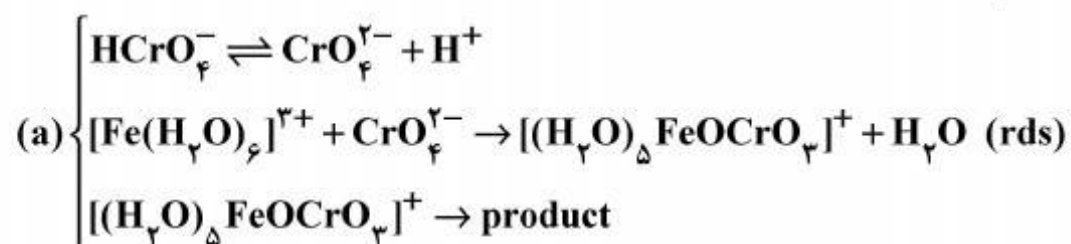
(۴) نیست - خارجی

۲۰- واکنش  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{HCrO}_4^- \rightarrow \text{product}$  دارای معادله سرعت

$$\text{Rate} = k[\text{HCrO}_4^-][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{H}^+]^{-1}$$

می‌باشد. مکانیسم قابل قبول برای آن کدام یک از مکانیسم‌های (a)، (b) و (c) است؟

(rds = مرحله تعیین کننده سرعت)



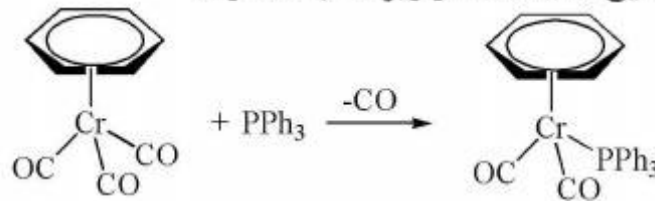
(۲) تلفیق مکانیسم c و b

(۴) تلفیق مکانیسم a و c

(۱) مکانیسم c

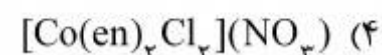
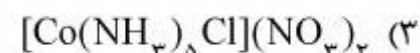
(۳) تلفیق مکانیسم a و b

- ۲۱- واکنش جایگزینی لیگاند کربن مونوکسید CO به وسیله لیگاند PPh<sub>3</sub> در کمپلکس زیر، سینتیک مرتبه ۲ (نسبت به کمپلکس از مرتبه یک و نسبت به PPh<sub>3</sub> نیز از مرتبه یک) را نشان می‌دهد. مکانیسم واکنش با کدام یک از مسیرهای توضیح داده شده در زیر مطابقت دارد؟

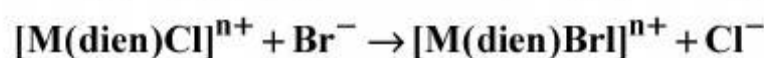


- (۱) ابتدا لیگاند CO از کمپلکس خارج شده و یک حد واسط با عدد کوئوردیناسیون کمتر تشکیل می‌شود و سپس لیگاند PPh<sub>3</sub> وارد شده و به فلز متصل می‌شود.  
 (۲) مکانیسم واکنش شامل شکل‌گیری حد واسط نبوده و از یک حالت گذار عبور می‌کند که در آن شکل‌گیری پیوند فلز با فسفین بیشتر از شکستن پیوند فلز با CO انجام گرفته است.  
 (۳) ابتدا لیگاند PPh<sub>3</sub> وارد کمپلکس شده و به فلز متصل می‌شود و یک حد واسط با عدد کوئوردیناسیون بالاتر تشکیل می‌شود و سپس یک لیگاند کربن مونوکسید از کمپلکس خارج می‌شود.  
 (۴) ابتدا لیگاند آریل به فرم η<sup>۴</sup> تبدیل شده و لیگاند PPh<sub>3</sub> وارد کمپلکس می‌شود (به فلز متصل می‌شود). سپس لیگاند کربن مونوکسید از کمپلکس خارج شده و دوباره لیگاند آریل به فرم η<sup>۴</sup> بر می‌گردد.

- ۲۲- در کدام یک از ترکیبات زیر مکانیسم S<sub>N</sub>1CB در هیدرولیز بازی توسط OH<sup>-</sup> امکان ندارد؟



- ۲۳- در واکنش زیر کمپلکس‌های Au(III) که d<sup>۸</sup> هستند حدود ۱۰<sup>۴</sup> بار سریعتر از Pt(II) واکنش می‌دهند. (داده‌های جدول را ببینید) کدام گزینه درست است؟ (دی اتیلن تری آمین = dien)



M	n	k <sub>۱</sub> (sec <sup>-۱</sup> )	k <sub>۲</sub> (M <sup>-۱</sup> sec <sup>-۱</sup> )
Pt	۱	۸,۰ × ۱۰ <sup>-۵</sup>	۳,۳ × ۱۰ <sup>-۳</sup>
Au	۲	۰,۵	۱۵۴

- (۱) مکانیسم واکنش از نوع تفکیکی است و تغییر لیگاند وارد شونده تأثیری در سرعت واکنش ندارد.  
 (۲) مکانیسم واکنش از نوع تجمعی است و تغییر لیگاند وارد شونده تأثیری در سرعت واکنش ندارد.  
 (۳) واکنش‌پذیری [Au(dien)Cl]<sup>۲+</sup> و [Pt(dien)Cl]<sup>+</sup> در مقابل آنیون‌ها به ترتیب OH<sup>-</sup> << Br<sup>-</sup> < SCN<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> افزایش می‌یابد.  
 (۴) مکانیسم واکنش از نوع تفکیکی است و واکنش‌پذیری [Au(dien)Cl]<sup>۲+</sup> و [Pt(dien)Cl]<sup>+</sup> در مقابل آنیون‌ها به ترتیب OH<sup>-</sup> << Br<sup>-</sup> < SCN<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> افزایش می‌یابد.



۲۴- با توجه به اینکه سرعت هیدرولیز اسیدی  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  حدود ۲۳ مرتبه سریع تر از هیدرولیز اسیدی  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  صورت می‌گیرد و هیدرولیز اسیدی  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  حدود ۳۳ مرتبه آهسته‌تر از هیدرولیز اسیدی  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  صورت می‌گیرد، کدام گزینه در مورد مکانیسم واکنش صحیح است؟

- (۱) کمپلکس کبالت مکانیسم تفکیکی و کمپلکس کروم مکانیسم تجمعی را نشان می‌دهند.
- (۲) کمپلکس کبالت مکانیسم تجمعی و کمپلکس کروم مکانیسم تفکیکی را نشان می‌دهند.
- (۳) هر دو نوع کمپلکس مکانیسم تفکیکی دارند.
- (۴) هر دو نوع کمپلکس مکانیسم تجمعی دارند.

۲۵- کدام یک از موارد زیر نادرست است؟

- (۱) واکنش  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  با  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  عمدتاً از مسیر قشر خارجی انجام می‌شود.
- (۲) واکنش  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  با  $\text{Cr}(\text{II})$  در محیط نسبتاً قلیایی بسیار سریع‌تر از محیط اسیدی انجام می‌شود.
- (۳) در واکنش اکسایش - کاهش با مکانیسم قشر داخلی، به استثناء لیگاند پل‌ساز، سایر لیگاندهای متصل به فلز تأثیری در سرعت واکنش ندارند.
- (۴) مشاهده ایزومری اتصال در محصول واکنش  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$  با  $\text{Cr}(\text{II})$  در محیط آبی شاهد محکمی بر مکانیسم قشر داخلی است.

۲۶- ثابت سرعت واکنش  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O}$

برابر  $k_p (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 10^{-2}$  است. علت پایین بودن سرعت واکنش کدام مورد است؟

- (۱) چون استخلاف آب به وسیله  $\text{Cl}^-$  دو مرحله‌ای است.
  - (۲) چون  $\text{Ru}^{2+}$  از فلزات واسطه سری دوم با حالت پراسپین است.
  - (۳) چون استخلاف آب به وسیله  $\text{Cl}^-$  از طریق زوج یون انجام می‌پذیرد.
  - (۴) چون  $\text{Ru}^{2+}$  از فلزات واسطه سری دوم با حالت کم اسپین و بی اثر است.
- ۲۷- در جدول زیر پارامترهای سینتیکی کدام مکانیسم را برای واکنش زیر نشان می‌دهد؟



کمپلکس	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/k.mol)	$\Delta V^\ddagger$ (cm <sup>3</sup> /mol)
trans - $[\text{Pt}(\text{Py})_p\text{Cl}(\text{NO}_p)]$	۴۹٫۳	-۹۴	-۸٫۸
cis - $[\text{Pt}(\text{Py})_p\text{Cl}(\text{NO}_p)]$	۵۵٫۲	-۱۱۰	-۱۹٫۸
trans - $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_p\text{Cl}_p]$	۵۳٫۹	-۱۰۰	-۱۳٫۶

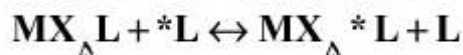
(۱) مکانیسم  $I_d$

(۲) مکانیسم A

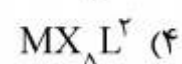
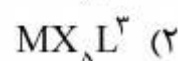
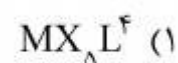
(۳) مکانیسم D

(۴) مکانیسم  $I_d$  و D

۲۸- داده‌های زیر در مورد واکنش تعویض لیگاند موجود است. کمپلکسی که سریعتر با مکانیسم تفکیکی واکنش را انجام می‌دهد، کدام است؟



	$\Delta H^{\ddagger} (\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta S^{\ddagger} (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	$\Delta V^{\ddagger} (\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$
$MX_{\delta}L^1 + *L^1$	۸۳	+۵۹	+۲۸
$MX_{\delta}L^2 + *L^2$	۷۴	+۶۲	+۳۱
$MX_{\delta}L^3 + *L^3$	۲۲	-۱۰۸	-۲۰
$MX_{\delta}L^4 + *L^4$	۲۹	-۱۰۲	-۱۳



۲۹- دو کمپلکس  $TaCp^*(OMe)_4$  و  $TaCp^*(C_2H_5)_4$  را در نظر بگیرید که در آن  $Cp^*$  لیگاند پنتامتیل سیکلوپنتادی انیل است. برای فرایند حذف هیدروژن  $\beta$  کدام عبارت صحیح است؟

(۱) حذف هیدروژن  $\beta$  از کمپلکس حاوی لیگاند اتیل سخت‌تر از حذف هیدروژن  $\beta$  از کمپلکس حاوی لیگاند الکوکی است.

(۲) حذف هیدروژن  $\beta$  در کمپلکس الکوکی امکان‌پذیر نیست و در کمپلکس اتیل براحتی انجام می‌گیرد.

(۳) حذف هیدروژن  $\beta$  از کمپلکس حاوی لیگاند الکوکی سخت‌تر از حذف هیدروژن  $\beta$  از کمپلکس حاوی لیگاند اتیل است.

(۴) حذف هیدروژن  $\beta$  در دو کمپلکس با یکدیگر تفاوتی ندارد.

۳۰- کمپلکس‌های فعال نوری  $[M(A-A)_3]^q$  در محیط اسیدی پس از مدتی راسمیک شده و فعالیت نوری خود را از طریق مکانیسم تفکیکی کی‌لیت و اتصال مجدد و یا پیچش درون مولکولی از دست می‌دهند. با توجه به اطلاعات زیر کدام مکانیسم موجب راسمیک شدن کمپلکس‌های A و B می‌شود؟

		$k$ تفکیکی ( $s^{-1}$ )	$k$ راسمیک شدن ( $s^{-1}$ )
A	$Ni(\text{phen})_3^{2+}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-9}$
B	$Cr(\text{phen})_3^{3+}$	$5.0 \times 10^{-10}$	$6.7 \times 10^{-5}$

(۱) A: تفکیکی کی‌لیت و اتصال مجدد و B: پیچش درون مولکولی

(۲) A: پیچش درون مولکولی و B: تفکیکی کی‌لیت و اتصال مجدد

(۳) هر دو تفکیکی کی‌لیت و اتصال مجدد

(۴) هر دو پیچش درون مولکولی

۳۱- تابش استوکس چیست؟

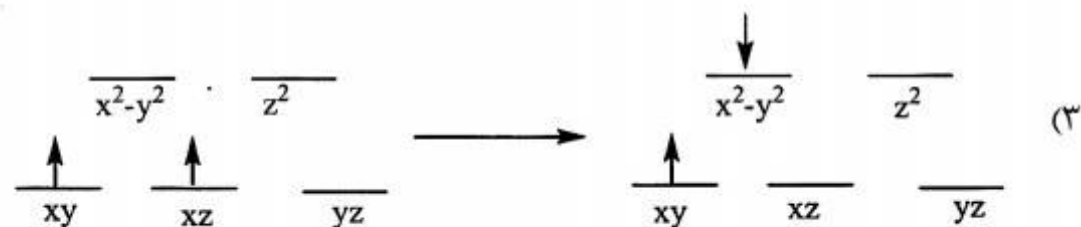
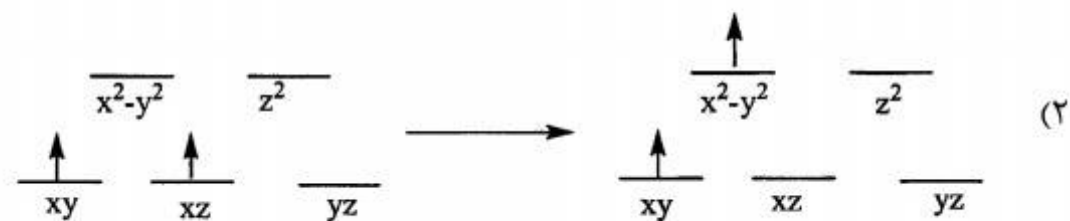
- (۱) تابشی که پس از برخورد کشسان، بدون تغییر فرکانس از مولکول خارج می‌شود.
- (۲) تابشی که پس از برخورد غیرکشسان، بدون تغییر فرکانس از مولکول خارج می‌شود.
- (۳) تابشی که پس از برخورد غیرکشسان، با فرکانس کمتر از نور تابنده از مولکول خارج می‌شود.
- (۴) تابشی که پس از برخورد کشسان، با فرکانس بالاتر از نور تابنده از مولکول خارج می‌شود.

۳۲- کمپلکس  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$  ساختار دو هرمی با قاعده مثلثی و تقارن  $D_{3h}$  دارد. چند نوار کششی برای کربونیل در IR نشان می‌دهد؟

- (۱) ۱      (۲) ۲      (۳) ۳      (۴) ۴

۳۳- در کدام جهش الکترونی در کمپلکس هشت وجهی  $\text{ML}_8$  ( $L = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) که آرایش الکترونی فلز در آن  $d^2$  می‌باشد با تغییر لیگاند L تغییری در موقعیت نوار جذبی مشاهده نمی‌گردد؟

(۱) جهش انتقال بار از لیگاند به فلز

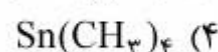
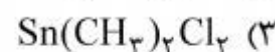
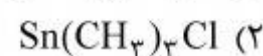
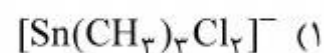


۳۴- کدام یک از آرایش‌های زیر در کمپلکس‌های مسطح مربع کم اسپین دارای سهم اوربیتالی در گشتاور مغناطیسی است؟

- (۱)  $d^2$
- (۲)  $d^3$
- (۳)  $d^4$
- (۴)  $d^5$

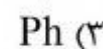
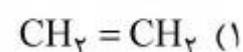
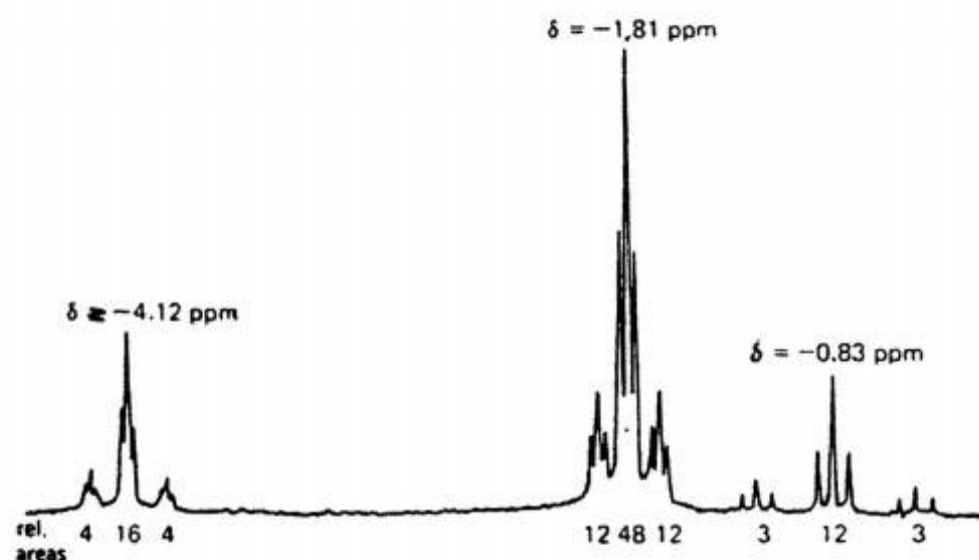
۳۵- در ترکیبات قلع با فرمول  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SnX}_n$  رابطه بین ثابت جفت شدن  ${}^2J_{\text{Sn-H}}$  و خصالت s اوربیتال هیبریدی قلع ( $\rho_{\text{Sn}}$ ) به صورت  ${}^2J_{\text{Sn-H}} = 216\rho_{\text{Sn}}$  است. طبق این رابطه مقدار  ${}^2J_{\text{Sn-H}}$  کدام یک از

$$\text{ترکیبات زیر بیشتر است؟ } (I_{119\text{Sn}} = \frac{1}{4}), (I_{117\text{Sn}} = \frac{1}{4})$$

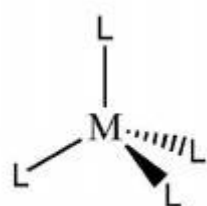


۳۶- طیف  ${}^1\text{H-NMR}$  زیر مربوط به ترکیب  ${}^{\text{trans}}\text{-Pt}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH}_2)[\text{PPh}(\text{CH}_3)_2]_2$  است. پیک ناحیه  $-4/12\text{ppm}$  مربوط به کدام پروتون‌هاست؟

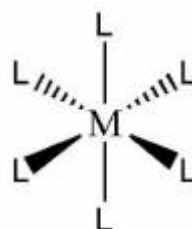
$$(I_{\text{Pt}} = \frac{1}{4}, \%33/3), (I_{\text{Pt}} = 0, \%66/6), (I_{\text{P}} = \frac{1}{4})$$



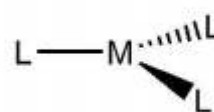
۳۷- کمپلکسهای زیر را در نظر بگیرید. در صورتی که مرکز فلز M و لیگاند L هر دو در طیف بینی NMR فعال باشند برای ثابت جفت شدن بین این دو اتم ( ${}^1J_{\text{ML}}$ )، کدام عبارت صحیح می‌باشد؟



(A)



(B)



(C)

(۱) مقدار ثابت جفت شدن برای هر سه کمپلکس یکسان است.

(۲)  ${}^1J_{\text{ML}}$  برای کمپلکس A بیشتر از  ${}^1J_{\text{ML}}$  برای دو کمپلکس B و C است.

(۳)  ${}^1J_{\text{ML}}$  برای کمپلکس B بیشتر از  ${}^1J_{\text{ML}}$  برای دو کمپلکس A و C است.

(۴)  ${}^1J_{\text{ML}}$  برای کمپلکس C بیشتر از  ${}^1J_{\text{ML}}$  برای دو کمپلکس A و B است.

۳۸- طیف  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$  ترکیب بیس (آلیل) نیکل در ۲۰۰ کلوین سه پیک را با شدت یکسان نشان می‌دهد، اما در ۲۵ درجه کلوین دو پیک با شدت ۲:۱ مشاهده می‌شود، علت کدام است؟  
 (۱) در دمای بالا، یکی از لیگاندهای آلیل حذف می‌شود.

(۲) در دمای پایین، هر سه اتم کربن و در دمای بالا یک اتم کربن به نیکل اتصال دارند.

(۳) در دمای پایین، شیوه پیوندی  $\sigma$  و در دمای بالا شیوه پیوندی  $\pi$  است.

(۴) در دمای پایین، مولکول خطی است اما در دمای بالا مولکول خمیده است.

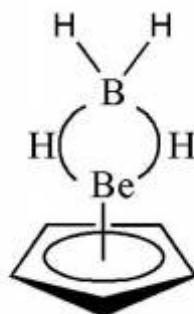
۳۹- باتوجه به اطلاعات زیر، الگوی طیف  $^9\text{Be}-\text{NMR}$  در ساختار داده شده چگونه است؟ (در این ساختار هیدروژن‌های پل و انتهایی به هم تبدیل می‌شوند).

$$J(^9\text{Be}-\text{H}) = 10,2 \text{ Hz}$$

$$J(^9\text{Be}-^{11}\text{B}) = 3,6 \text{ Hz}$$

$$^9\text{Be}, I = \frac{1}{2}$$

$$^{11}\text{Be}, I = 3$$



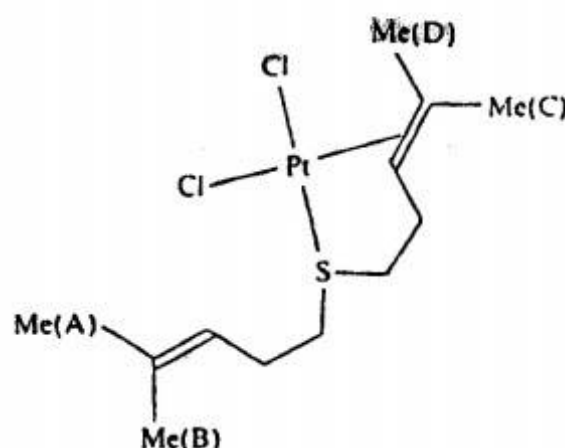
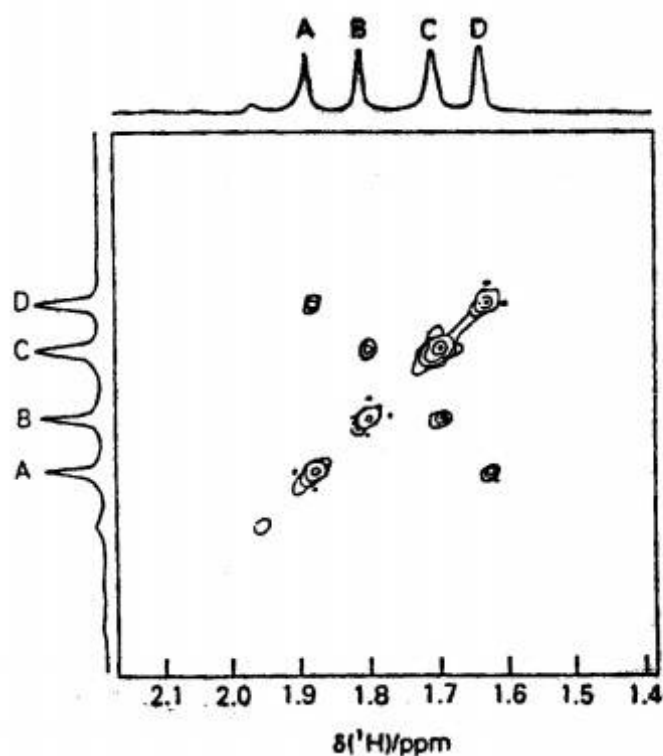
(۱) هفت تایی از پنج تایی‌ها

(۲) چهار تایی از پنج تایی‌ها

(۳) پنج تایی از هفت تایی‌ها

(۴) پنج تایی از چهار تایی‌ها

۴۰- کدام گزینه در مورد تفسیر NMR دوبعدی کمپلکس زیر صحیح است؟



(۱) پروتون‌های A با C و پروتون‌های B با D ارتباط دارند.

(۲) پروتون‌های C با D و پروتون‌های A با B ارتباط دارند.

(۳) پروتون‌های A با D و پروتون‌های B با C ارتباط دارند.

(۴) هیچ‌گونه پروتونی قابل ارتباط نمی‌باشد.

۴۱- طیف EPR رادیکال آنیون  $B_2H_7^-$  (کلیه اتم‌های  $^{11}B$  غنی شده‌اند) به چه صورت است؟  $(I_{11}B = \frac{3}{2})$

- (۱) هفت‌تایی از سه‌تایی از پنج‌تایی‌ها  
 (۲) چهارتایی از سه‌تایی از سه‌تایی‌ها  
 (۳) چهارتایی از سه‌تایی‌ها  
 (۴) هفت‌تایی از هفت‌تایی‌ها

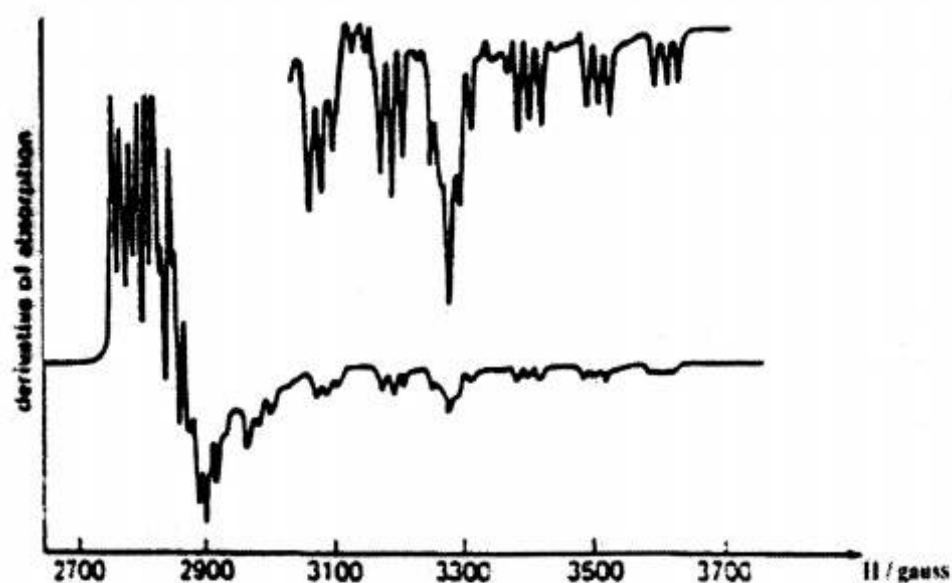
۴۲- طیف EPR کمپلکس  $[Mo(CN)_x]^{3-}$  حاوی یک سیگنال یکتایی است. در صورتی که همین کمپلکس

غنی شده با  $^{13}C$  حاوی ۹ سیگنال می‌باشد. مقدار x کدام است؟  $I_{Mo} = 0, I_{^{13}C} = \frac{1}{2}$

- (۱) ۶ (۲) ۷ (۳) ۸ (۴) ۹

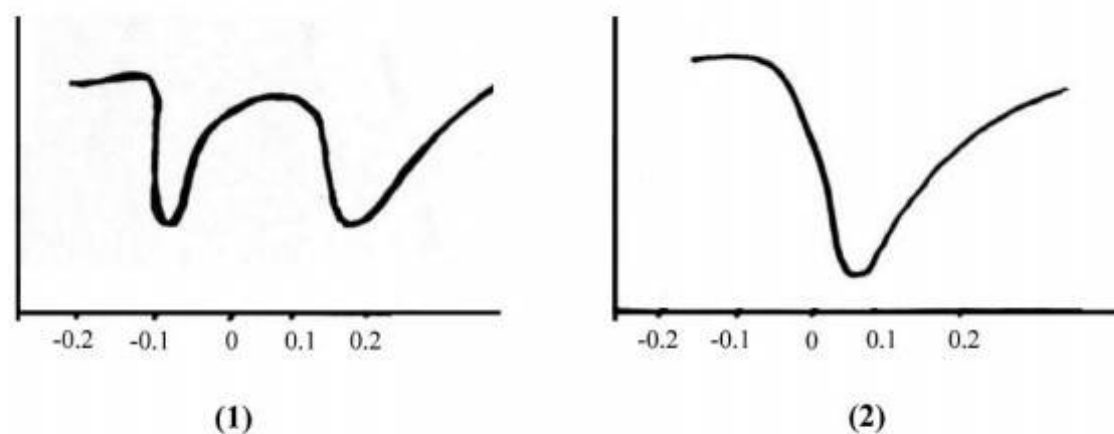
۴۳- طیف EPR کمپلکس کبالت (II) فتالوسیانین در ۴- متیل پیریدین به صورت زیر است. تک الکترون در

کدام اوربیتال قرار گرفته است و منشأ شکافتگی فوق ظریف چیست؟  $I_N = 1, I_{Co} = \frac{7}{2}$



- (۱) تک الکترون در اوربیتال  $d_{xy}$  قرار دارد و شکافتگی به وسیله نیتروژن‌های فتالوسیانین صورت می‌گیرد.  
 (۲) تک الکترون در اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  قرار دارد و شکافتگی به وسیله نیتروژن‌های فتالوسیانین صورت می‌گیرد.  
 (۳) تک الکترون در اوربیتال  $d_{xz}$  یا  $d_{yz}$  قرار دارد و شکافتگی به وسیله نیتروژن ۴- متیل پیریدین صورت می‌گیرد.  
 (۴) تک الکترون در اوربیتال  $d_z^2$  قرار دارد و شکافتگی به وسیله نیتروژن ۴- متیل پیریدین صورت می‌گیرد.
- ۴۴- از کدام تکنیک می‌توان وجود  $Fe(II)$  و  $Fe(III)$  را به‌طور مجزا در گونه  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  تشخیص داد؟
- (۱) طیف‌سنجی زیر قرمز و رامان  
 (۲) طیف‌سنجی EPR و موسباور  
 (۳) طیف‌سنجی جذبی و نشری UV-Vis  
 (۴) اندازه‌گیری گشتاور مغناطیسی

۴۵- دو طیف موسباور از بعضی ترکیبات آهن (II) و آهن (III) در زیر نشان داده شده است. کدام عبارت با طیف‌های داده شده مطابقت دارد؟ کمپلکس‌های آهن را در حالت هشت وجهی فرض کنید.



(۱) طیف (۱) می‌تواند برای یک کمپلکس Fe(II) در حالت پراسپین و یا Fe(III) در حالت کم اسپین باشد و طیف (۲) می‌تواند برای یک کمپلکس Fe(III) در حالت پراسپین و یا Fe(II) در حالت کم اسپین باشد.

(۲) طیف (۲) می‌تواند برای یک کمپلکس Fe(II) در حالت پراسپین و یا Fe(III) در حالت کم اسپین باشد و طیف (۱) می‌تواند برای یک کمپلکس Fe(III) در حالت پراسپین و یا Fe(II) در حالت کم اسپین باشد.

(۳) طیف (۱) برای Fe(II) و Fe(III) در حالت پراسپین و طیف (۲) برای Fe(II) و Fe(III) در حالت کم اسپین نتیجه می‌شود.

(۴) طیف‌های (۱) و (۲) می‌توانند برای Fe(II) در هر دو حالت پراسپین و کم اسپین و همچنین برای Fe(III) در هر دو حالت پراسپین و کم اسپین مشاهده شوند.

