iranchembook.ir/edu

251F

251

F

نام:
نام خانوادگی:
محل امضا:

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

صبح جمعه
۱۳۹۵/۱۲/۶
دفترچه شماره (۱)

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

آزمون ورودی
دورهٔ دکتری (نیمه‌متمرکز) داخل ـ سال ۱۳۹۶

رشتهٔ امتحانی شیمی ـ شیمی معدنی (کد ۲۲۱۴)

تعداد سؤال: ۴۵ — مدت پاسخگویی: ۱۵۰ دقیقه

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

ردیف	مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره
۱	مجموعهٔ دروس تخصصی (شیمی معدنی پیشرفته ـ سینتیک ـ ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی ـ طیف سنجی در شیمی معدنی)	۴۵	۱	۴۵

این آزمون نمرهٔ منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

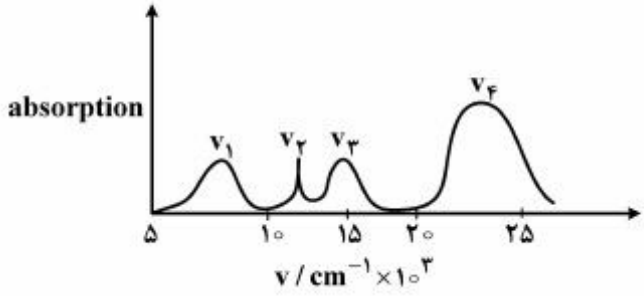
اسفندماه ـ سال ۱۳۹۵

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 با متخلفین برابر مقررات رفتار می‌شود.

iranchembook.ir/edu

شیمی معدنی پیشرفته ـ سینتیک ـ ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی ـ طیف سنجی در شیمی معدنی:

۱- با توجه به شکل زیر که طیف الکترونی یک کمپلکس هشت وجهی Ni(II) را نشان می‌دهد، کدام عبارت، صحیح است؟

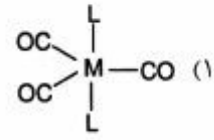


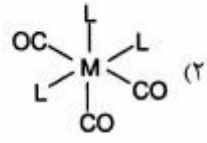
۱) ν_3 مقدار Δ_o را نشان می‌دهد.
۲) اختلاف انرژی ν_3 و ν_1 برابر Δ_o است.
۳) ν_2 مربوط به یک جهش تغییر اسپین است.
۴) همه جهش‌ها از لحاظ اسپین مجاز هستند.

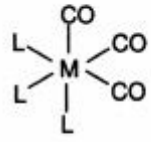
۲- اولین جهش الکترونی در کدام مورد دارای بیشترین شدت است؟

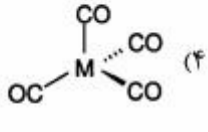
۱) d^1 هشت‌وجهی
۲) d^2 هشت‌وجهی
۳) d^5 چهاروجهی
۴) d^7 چهاروجهی

۳- کمپلکس $M(CO)_n L_x$ دو نوار کششی در طیف IR نشان می‌دهد، کدام ساختار برای این ترکیب محتمل‌تر است؟

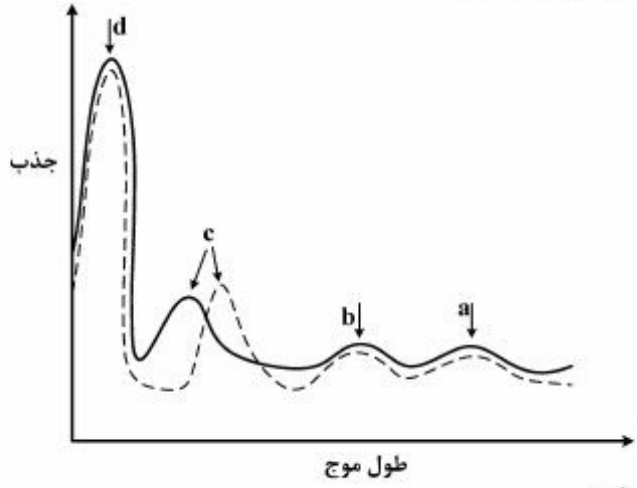
۱) 

۲) 

۳) 

۴) 

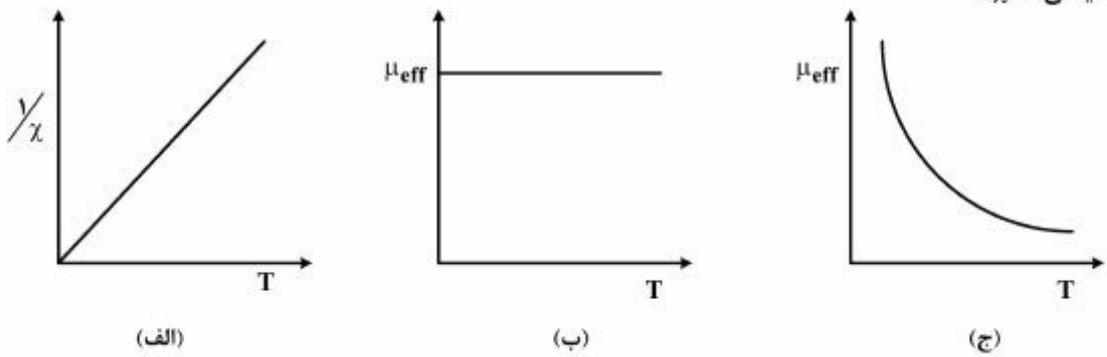
۴- طیف‌های جذبی الکترونی برای یک کمپلکس در دو حلال با قطبیت بالا و قطبیت کم در شکل زیر نشان داده شده است. کدام عبارت در مورد این طیف‌ها صحیح است؟



۱) نوار c مربوط به یک جهش d-d است.
۲) نوارهای جذبی a و b از نوع جهش انتقال بار (charge transfer) هستند.
۳) نوار جذبی d یک جهش d-d در کمپلکس را نشان می‌دهد.
۴) نوار جذبی c مربوط به یک جهش انتقال بار (charge transfer) است.

iranchembook.ir/edu

۵- کدام گزینه در مورد شکل‌های زیر صحیح نیست؟ (دما = T ، ممان مغناطیسی موثر = μ_{eff} ، قطبش‌پذیری مغناطیسی = χ)



(الف) (ب) (ج)

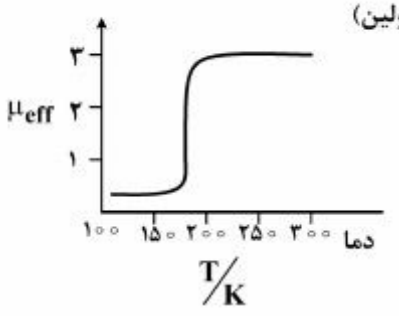
۱) منحنی (الف) با قانون کوری مطابقت دارد.

۲) منحنی (ب) با قانون کوری مطابقت دارد.

۳) هردو منحنی (الف) و (ب) با قانون کوری مطابقت دارند.

۴) منحنی (ج) با قانون کوری مطابقت دارد چون μ_{eff} وابستگی دمایی دارد.

۶- رفتار ممان مغناطیسی مؤثر (μ_{eff}) کمپلکس $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ نسبت به تغییر دما به صورت زیر است. علت مشاهده این رفتار وقوع کدام پدیده است؟(phen= ۱ و ۱۰- فنانترولین)



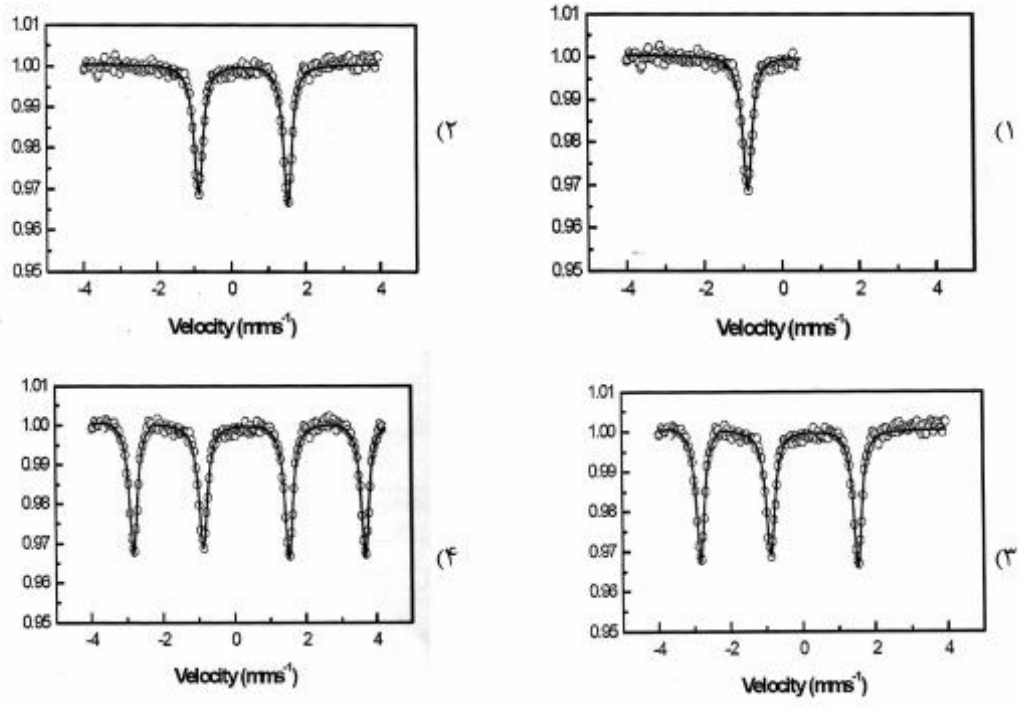
۱) تقاطع اسپین در یون آهن(II)

۲) ایزومری اتصال $Fe-NCS$ به $Fe-SCN$

۳) اکسایش یون آهن(II) به آهن(III)

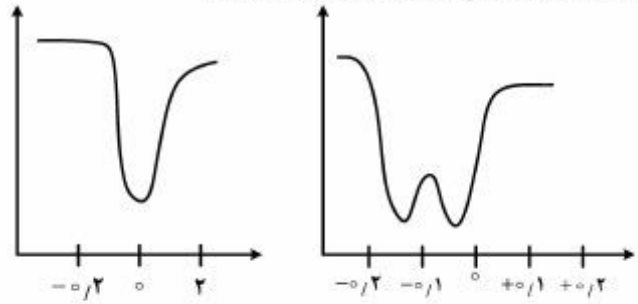
۴) تبدیل ایزومر cis به trans

۷- طیف موسباور فروسن $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$ ، کدام است؟



iranchembook.ir/edu

۸- یون Fe(III) در یک بیوملکول که در یک میدان هشت‌وجهی قوی قرار دارد به Fe(II) کاهش می‌یابد. کدام عبارت دربارهٔ تغییر طیف‌های موسباور در طی این فرایند، درست است؟



(الف) (ب)

۱) از حالت (ب) به حالت (الف) تبدیل می‌شود.

۲) از حالت (الف) به حالت (ب) تبدیل می‌شود.

۳) حالت (الف) بدون تغییر الگو فقط جابه‌جایی ایزومری انجام می‌دهد.

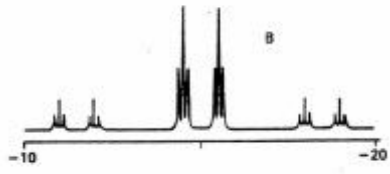
۴) حالت (ب) بدون تغییر الگو فقط جابه‌جایی ایزومری انجام می‌دهد.

۹- الگوی طیف $^{1}H - NMR$ ناحیهٔ هیدرید کدام گزینه شکل زیر می‌باشد؟

$I_P = \frac{1}{2}$, ۱۰۰٪

$\begin{cases} I(Pt) = \frac{1}{2} \text{ , } ۳۴٪ \\ I(Pt) = ۰ \text{ , } ۶۶٪ \end{cases}$

$I(Pd) = ۰$, ۱۰۰٪



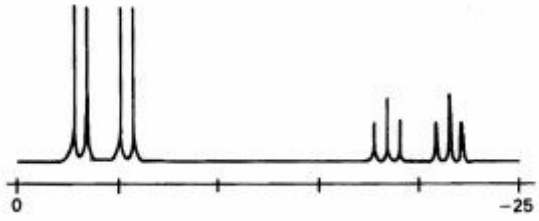
۱) $trans - [Pd(H)(Cl)(PEt_3)_2]$

۲) $[Pt(H)(PEt_3)_3](ClO_4)$

۳) $[Pt(H)(CN)(dppe)]$

۴) $trans - [Pt(H)(Br)(PEt_3)_2]$

۱۰- طیف $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR زیر، مربوط به کدام کمپلکس است؟



$I(Rh) = \frac{1}{2}$, ۱۰۰٪

۱) $fac - [RhCl_3(PEt_3)_3]$

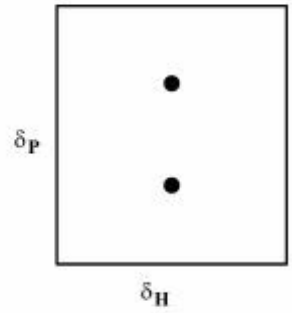
۲) $cis - [RhCl_4(PEt_3)_2]^-$

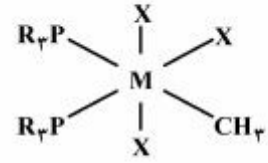
۳) $mer - [RhCl_3(PEt_3)_3]$

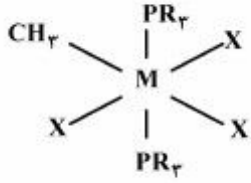
۴) $trans - [RhCl_4(PEt_3)_2]^-$

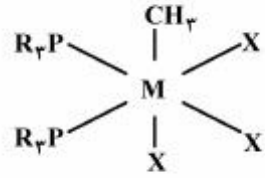
iranchembook.ir/edu

۱۱- طیف دو بعدی ارتباطی $^{1}H, ^{31}P$ NMR زیر به کدام یک از ترکیبات داده شده مربوط است؟ $(R = C_6Cl_5)$



۱)


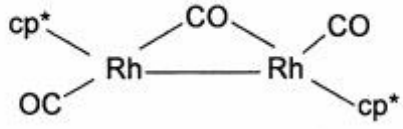
۲)


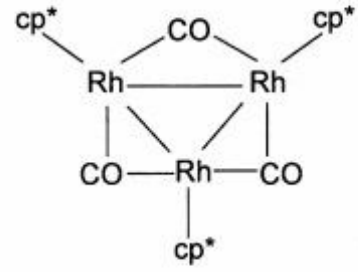
۳)


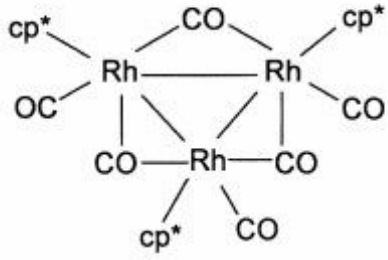
۴) برای هردو ترکیب ۲ و ۳ ممکن است.

۱۲- زمانی که $\left[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)_2\right]$ در فشار پایین حرارت داده شود، یک گاز آزاد شده و یک محصول دیگر تولید می‌کند که دارای یک پیک یکتایی در طیف ^{1}H NMR و یک نوار IR در ناحیه $1850\ cm^{-1}$ است. ساختار این محصول کدام است؟ $(cp^* = C_5Me_5)$

۱) $\left[(\eta^3-cp^*)(\eta^1-cp^*)Rh(CO)_2\right]$

۲)


۳)


۴)


iranchembook.ir/edu

۱۳- در طیف NMR $^{119}Sn\{^1H\}$ ترکیب Me_3SnF در حالت جامد، سه ردیف خط طیفی با شدت ۱:۲:۱ مشاهده می‌شود. ساختار صحیح این ترکیب کدام است؟ $(I_{Sn} = \frac{1}{2})(\% 100 , I_F = \frac{1}{2})$

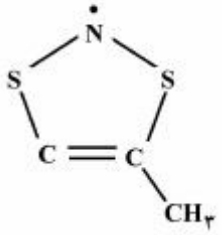
۱) مسطح مربع ۲) پلی‌مری ۳) هرم با قاعده مربع ۴) چهاروجهی

۱۴- پودر KPF_6 بر اثر تابش دهی گاما، رادیکال PF_4^- تولید می‌کند. طیف esr این رادیکال به کدام صورت مشاهده می‌شود؟

۱) یک پنج‌تایی ۲) سه‌تایی از سه‌تایی

۳) یک دوتایی از پنج‌تایی‌ها ۴) یک دوتایی از سه‌تایی

۱۵- طیف esr رادیکال زیر، کدام است؟



۱)

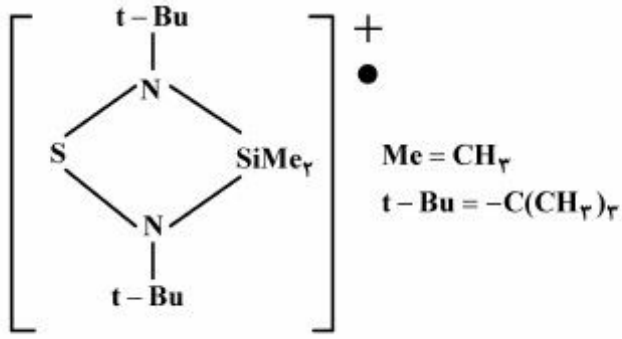
۲)

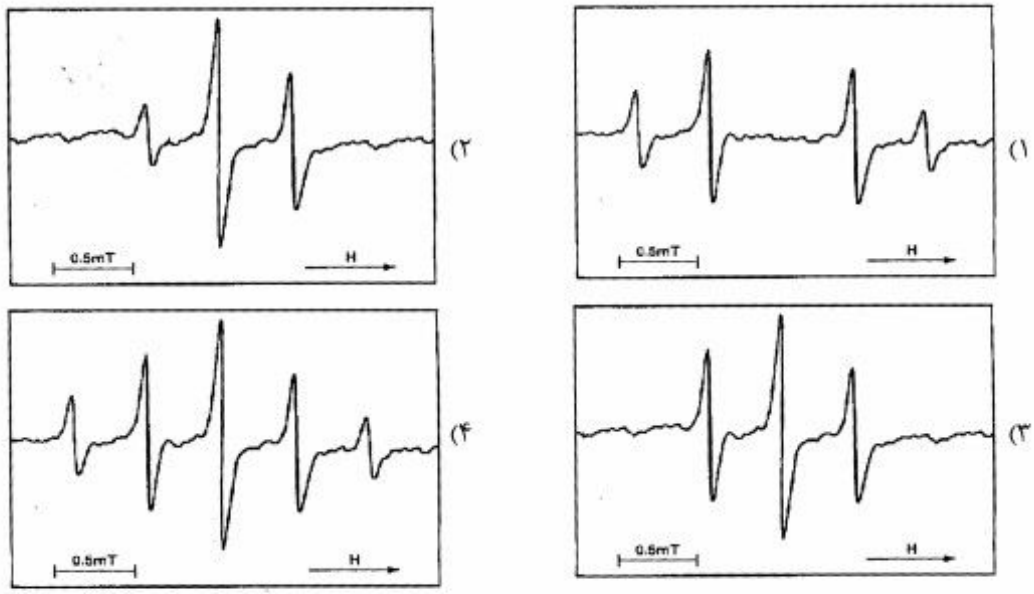
۳)

۴)

iranchembook.ir/edu

۱۶- طیف esr رادیکال کاتیون زیر، کدام است؟ $(I_{^{14}N} = 1)$





۱۷- با توجه به اشکال هندسی متداول برای یون مس، کدام گزینه نادرست است؟

۱) یون مس در کاتیون $[Cu(py)_4]^{+}$ دارای شکل هندسی چهاروجهی است.

۲) یون مس در کاتیون دارای شکل هندسی هرم مثلثی است.

۳) مولکول‌های آمونیاک در $[Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$ در یک آرایش مسطح مربعی قرار دارند اما هر یون مس به مولکول‌های آب دورتر در بالا و پایین صفحه متصل شده است.

۴) یون مس در $(NH_4)_2[CuCl_4]$ در یک صفحه مسطح مربعی است که دو یون کلر در بالا و پایین صفحه قرار دارند و شکل هندسی هشت‌وجهی انحراف یافته در اطراف مس را ایجاد می‌کند.

۱۸- کدام ترکیب، محصول کاهش الکتروشیمیایی کمپلکس $[Cr(phen)_3]^{3+}$ در محلول آبی است؟
(phen = ۱،۱۰- فنانترولین)

۱) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$

۲) $[Cr(phen)_3]^{2+}$

۳) $[Cr(phen)_2(H_2O)_2]^{3+}$

۴) $[Cr(phen)(H_2O)_4]^{2+}$

iranchembook.ir/edu

۱۹- همه عبارت‌های زیر صحیح‌اند، به‌جز:

۱) یون NCS^- یک معرف خوب رنگ سنجی برای Fe(II) است.

۲) جامدهای بدون آب $CuCl_2$ ، $CuBr_2$ و CuI_2 سبز و یا سیاه هستند.

۳) بسیاری از کمپلکس‌هایی که نوارهای انتقال بار آن‌ها در ناحیهٔ مرئی قرار دارند، در حضور نور خورشید ناپایدارند.

۴) در کمپلکس‌هایی که در آن دو فلز با درجه اکسایش مختلف در نزدیکی یکدیگر قرار دارند، غالباً جهش‌های الکترونی بین ظرفیتی صورت می‌گیرد.

۲۰- کدام گزینه در مورد ماهیت اوربیتال p_z اتم بور در مولکول BH_3 صحیح است؟

۱) این اوربیتال پیوندی است زیرا تقارن a_1 دارد.

۲) این اوربیتال غیرپیوندی است زیرا تقارن a_2' دارد.

۳) این اوربیتال غیرپیوندی است زیرا سطح انرژی آن بسیار بالا است.

۴) این اوربیتال غیر پیوندی است زیرا تقارن a_2'' دارد و در بین LGO های هیدروژن‌ها چنین تقارنی وجود ندارد.

۲۱- کدام یک از عوامل زیر در پایداری اعداد کوئوردیناسیون بالای کمپلکس‌ها تأثیر کمتری دارد؟

۱) اثر ترانس لیگاند ۲) اندازه یون مرکزی ۳) دافعه بین لیگاندها ۴) شکل هندسی ذاتی لیگاند

۲۲- همه لیگاندهای زیر منجر به تشکیل ایزومری اتصال می‌شوند، به‌جز:

۱) نیتریت ۲) سولفیت ۳) استونیتریل ۴) ایزوتیوسیانات

۲۳- جدول شناسایی گروه نقطه‌ای D_2 به‌صورت زیر است. R_z به کدام نمایش تعلق دارد؟ (محور z محور اصلی است)

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A_1	۱	۱	۱	۱
B_1	۱	۱	−۱	−۱
B_2	۱	−۱	۱	−۱
B_3	۱	−۱	−۱	۱

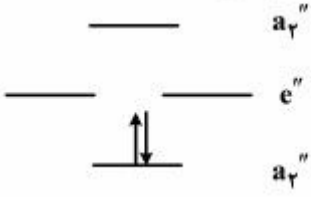
۱) A_1

۲) B_1

۳) B_2

۴) B_3

۲۴- نمودار اوربیتال مولکولی π ناشی از اوربیتال‌های p_z در NO_3^- به‌صورت زیر است. کدام گزینه در مورد مجاز و یا غیرمجاز بودن جهش‌ها درست است؟ ((x و y) به نمایش E′ و Z به نمایش A_2'' تعلق دارند.)



D_{3h}	E_1	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	۱	۱	۱	۱	۱	۱
A_2'	۱	۱	−۱	۱	۱	−۱
E'	۲	−۱	۰	۲	−۱	۰
A_1''	۱	۱	۱	−۱	−۱	−۱
A_2''	۱	۱	−۱	−۱	−۱	۱
E''	۲	−۱	۰	−۲	۱	۰

۱) هر دو جهش $a_2'' \rightarrow e''$ و $a_2'' \rightarrow a_2''$ مجاز است.

۲) جهش $a_2'' \rightarrow e''$ غیرمجاز و جهش $a_2'' \rightarrow a_2''$ مجاز است.

۳) جهش $a_2'' \rightarrow e''$ مجاز و جهش $a_2'' \rightarrow a_2''$ غیر مجاز است.

۴) هر دو جهش $a_2'' \rightarrow e''$ و $a_2'' \rightarrow a_2''$ غیر مجاز است.

iranchembook.ir/edu

۲۵- **همه گزینه‌ها در مورد جدول زیر صحیح‌اند، به‌جز:**

	۱	−۱	i	−i
۱	۱	−۱	i	−i
−۱	−۱	۱	−i	i
i	i	−i	−۱	۱
−i	−i	i	۱	−۱

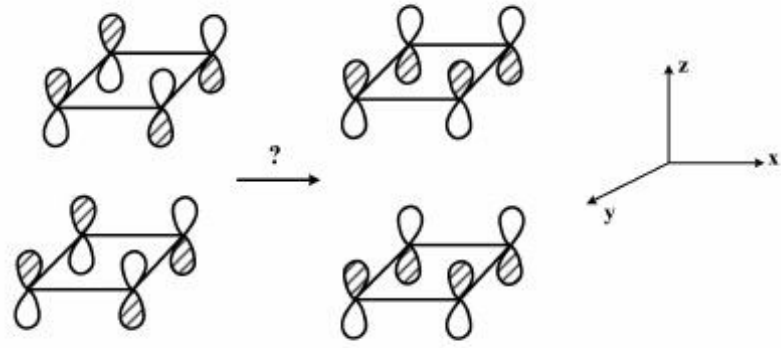
۱) این گروه یک گروه آبلی است.

۲) زیر گروه‌ها عبارتند از: $\{1\}$، $\{1,-1\}$، $\{-i,i\}$

۳) وارونه ۱، i، ۱−، و i− به ترتیب ۱، i−، ۱−، i است.

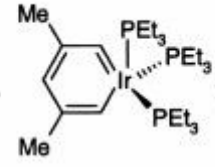
۴) هر عنصر در این گروه طبقه جداگانه‌ای را تشکیل می‌دهد.

۲۶- **ماتریس توصیف کنندهٔ تبدیل زیر،کدام است؟**



۱) $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ ۲) $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ ۳) $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ ۴) $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

۲۷- **توصیف بیان شده برای کدام کمپلکس، نادرست است؟**

۱) 

، Ir^{III}، ۷۷، هرم با قاعده مربع، دیامغناطیس

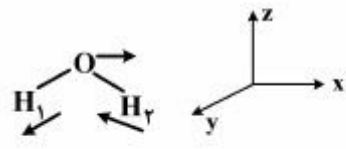
۲) $[Rh(H_2O)_6]Cl_3$ ، Rh^{III}، هشت‌وجهی، پارامغناطیس

۳) $PdBr_2[P(CH_2C_6H_5)(C_6H_5)_2]_2$، Pd^{II}، مسطح مربعی ، دیامغناطیس

۴) $NiBr_2[P(CH_2C_6H_5)(C_6H_5)_2]_2$ ، Ni^{II}، چهاروجهی، پارامغناطیس

۲۸- **شیوه ارتعاشی زیر در مولکول آب به کدام نمایش کاهش‌ناپذیر در گروه نقطه‌ای C_{2v}، مربوط است؟**

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma'(yz)$
A_1	۱	۱	۱	۱
A_2	۱	۱	−۱	−۱
B_1	۱	−۱	۱	−۱
B_2	۱	−۱	−۱	۱



۱) A_1

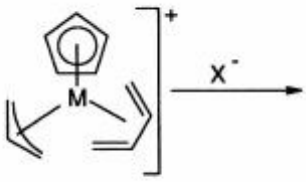
۲) A_2

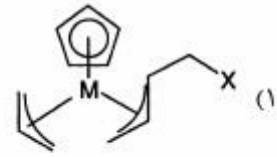
۳) B_1

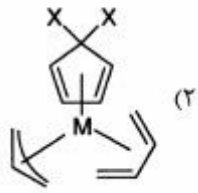
۴) B_2

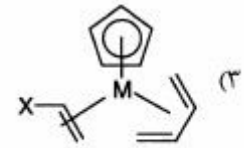
iranchembook.ir/edu

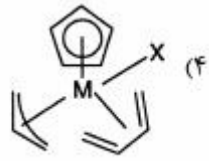
۲۹- محصول واکنش زیر، کدام است؟



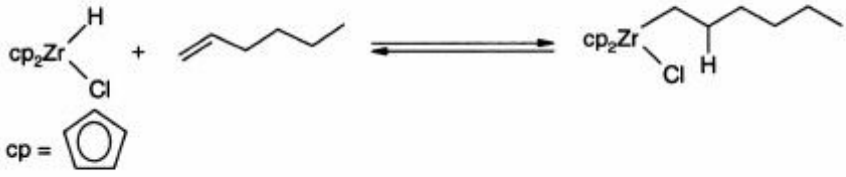
۱)


۲)


۳)


۴)


۳۰- با توجه به فرایند زیر که واکنش مستقیم، واکنش جایگیری اولفین در داخل پیوند $Zr-H$ و واکنش معکوس واکنش حذف هیدروژن بتا است، کدام گزینه صحیح است؟



۱) واکنش جایگیری انجام‌پذیر نیست و واکنش معکوس انجام‌پذیر است.

۲) هر دو واکنش رفت و برگشت انجام‌پذیر است و شرایط سینتیکی کنترل می‌کند که واکنش در کدام جهت پیش رود.

۳) هیچ کدام از واکنش‌ها قابل انجام نیستند چون موقعیت کوئوردیناسیون خالی روی اتم Zr وجود ندارد.

۴) واکنش جایگیری اولفین انجام‌پذیر و معکوس آن به دلیل عدم وجود الکترون‌ها در اوربیتال d اتم Zr انجام‌پذیر نمی‌باشد.

۳۱- با درنظر گرفتن این که ۱، ۱۰- فنافترولین (phen) یک لیگاند دو دندانه‌ای است، کدام مورد صحیح است؟

۱) $[Fe(phen)_3]^{2+}$ و $[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$ هر دو دیامغناطیس هستند.

۲) $[Fe(phen)_3]^{2+}$ و $[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$ هر دو پارامغناطیس هستند.

۳) $[Fe(phen)_3]^{2+}$ دیامغناطیس است در صورتی که $[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$ پارا مغناطیس است.

۴) $[Fe(phen)_3]^{2+}$ پارامغناطیس است در صورتی که $[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$ دیا مغناطیس است.

۳۲- محصول واکنش $[Rh(SCN)_6]^{3-}$ با پیریدین و اتانول، کدام است؟

۱) $[Rh(Py)_2(NCS)_4]^-$

۲) $[Rh(Py)_3(SCN)_3]$

۳) $[Rh(Py)_3(NCS)_3]$

۴) $[Rh(C_2H_5OH)(Py)_2(SCN)_3]$

iranchembook.ir/edu

۳۳- همه عبارات زیر درباره واکنش‌های انتقال الکترون درستند، به‌جز:

۱) انتقال لیگاند یکی از شرایط ضروری در واکنش‌های انتقال الکترون فضای داخلی است.

۲) زمانی که هر دو اوربیتال مولکولی دهنده و یا پذیرنده الکترون از نوع π^* باشند، واکنش‌های انتقال الکترون فضای خارجی سریعتر هستند

۳) واکنش‌های انتقال الکترون فضای داخلی زمانی که لیگاند پل، یون N_3^- باشد نسبت به زمانی که لیگاند پل یون NCS^- است، سریع‌ترند.

۴) مهم‌ترین نکته در واکنش‌های انتقال الکترون فضای داخلی یا خارجی، ماهیت σ^* یا π^* اوربیتال‌های مولکولی دهنده و یا پذیرنده الکترون است.

۳۴- با توجه به واکنش: $Ph_2CHCl + H_2O \rightleftharpoons Ph_2CHOH + H^+ + Cl^-$

که دارای عبارت قانون سرعت: $\frac{d[Ph_2CHOH]}{dt} = \frac{a[Ph_2CHCl]}{b + [Cl^-]}$ است، با درنظر گرفتن مکانیسم زیر برای این واکنش، عبارت‌های a و b کدامند؟

$$Ph_2CHCl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ph_2CH^+ + Cl^-$$

$$Ph_2CH^+ + H_2O \xrightarrow{k_3} Ph_2CHOH + H^+$$

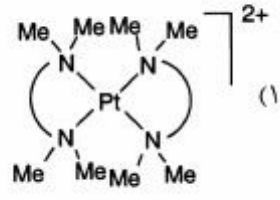
۱) $a = k_1k_3[H_2O]$ و $b = k_3$

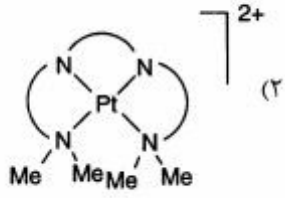
۲) $a = \frac{k_1}{k_2}[H_2O]$ و $b = \frac{[H_2O]}{k_2}$

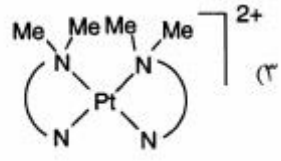
۳) $a = k_1k_2$ و $b = k_2k_3[H_2O]$

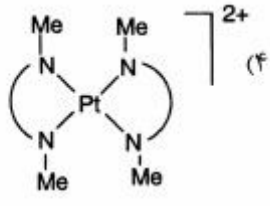
۴) $a = \frac{k_1k_3[H_2O]}{k_2}$ و $b = \frac{k_3}{k_2}[H_2O]$

۳۵- سرعت واکنش جانشینی یون Cl^- با کدام یک از کمپلکس‌های Pt(II) زیر، کندتر است؟

۱)


۲)


۳)


۴)


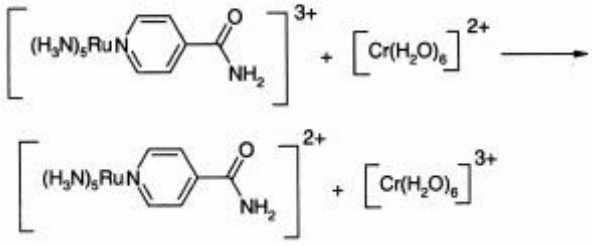
iranchembook.ir/edu

۳۶- در مورد واکنش جانشینی زیر، کدام گزینه نادرست است؟

$$[W(CO)_4(PR_3)(PhCl)] + py \rightarrow \text{محصول}$$

۱) حجم فعالسازی واکنش مقداری مثبت دارد.
۲) سرعت واکنش مستقل از غلظت پیریدین است.
۳) مکانیسم واکنش تجمعی است و در مرحله تعیین کننده سرعت لیگاند Py حمله می‌کند.
۴) سرعت از دست دادن کلروبنزن با افزایش زاویه مخروطی PR_3 افزایش می‌یابد.

۳۷- سرعت واکنش انتقال الکترون زیر، در کدام مورد سریعتر است؟



۱) در حضور یون OH^- و $Cr(II)$
۲) در حضور $Cr(III)$
۳) در حضور OH^-
۴) در غیاب یون‌های دیگر

۳۸- آنتالپی فعالسازی برای کاهش یون کمپلکس $cis-[CoCl_2(en)_2]^+$ با $V^{2+}(aq)$ برابر با $-24\ kJ/mol$ است. در کدام مورد مکانیسم این واکنش، صحیح است؟

۱) واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای خارجی رخ می‌دهد و سپس Cl^- به Cr^{2+} کوئوردینه می‌شود.
۲) واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای خارجی رخ می‌دهد زیرا کمپلکس $cis-[CoCl_2(en)_2]^+$ بی اثر است.
۳) واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای داخلی رخ می‌دهد و مرحله تعیین کننده سرعت تشکیل پل است.
۴) واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای داخلی رخ می‌دهد و مرحله تعیین کننده سرعت، تفکیک آب از V^{2+} است.

۳۹- از واکنش $[Pt(Ph)_2(SMe_2)_2]$ با لیگاند دو دندانه‌ای ۱، ۱۰-فنانترولین (phen) محصول $[Pt(Ph)_2phen]$ به‌دست می‌آید. برای این واکنش مسیر سینتیکی با پارامترهای فعالسازی $\Delta H^{\neq} = 101\ kJ/mol$ و $\Delta S^{\neq} = 42 kJ/mol$ وجود دارد. کدام گزینه در مورد این واکنش درست است؟

۱) مکانیسم واکنش I_d است.
۲) مکانیسم واکنش I_a است.
۳) در مرحله تعیین کننده سرعت ۱،۱۰- فنانترولین به کمپلکس اولیه حمله می‌کند.
۴) سرعت واکنش بستگی به توانایی، ۱،۱۰- فنانترولین برای تشکیل پل دارد.

iranchembook.ir/edu

۴۰- واکنش: $3I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons I_3^- + 2H_2O$ دارای معادلهٔ سرعت زیر است. کدام عبارت در مورد مکانیسم این واکنش صحیح است؟

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[H_2O_2][I^-] + k'[H_2O_2][H^+][I^-]$$

۱) مکانیسم این واکنش تفکیکی است.

۲) مکانیسم این واکنش تجمعی است.

۳) این واکنش دارای رقابت برای یک حد واسط است و به صورت دو مرحله‌ای انجام می‌شود.

۴) این واکنش به وسیله دو مسیر موازی انجام می‌شود که شامل حالت‌های گذار با ترکیب مختلف است.

۴۱- با درنظر گرفتن مکانیسم کلی زیر برای واکنش‌های انتقال الکترون فضای داخلی، معادلهٔ سرعت کدام است؟

$$OX - X + Red \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [OX - X - Red] \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} OX^- + Red - X^+$$

۱) $\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}[OX - X][red]$

۲) $\frac{[OX - X][red]}{k_2 + k_3}$

۳) $k_1 k_3 [OX - X - red]$

۴) $k_1[OX - X] - k_2[OX - X - red]$

۴۲- دلیل اختلاف ثابت سرعت در دو واکنش زیر، کدام است؟

a) $\left[Ru(NH_3)_6\right]^{2+} + \left[Ru(NH_3)_6\right]^{3+}$ $\quad k = 8/2 \times 10^2$

b) $\left[Co(NH_3)_6\right]^{2+} + \left[Co(NH_3)_6\right]^{3+}$ $\quad k \leq 10^{-9}$

مکانیسم هر واکنش از نوع قشر خارجی است ولی در a .....

۱) مواد تغییرپذیر و در b مواد بی‌اثرند.

۲) شکافتگی میدان بلور، بیشتر است.

۳) انتقال الکترون $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ و در b انتقال الکترون $\pi^* \rightarrow \pi^*$ است.

۴) انتقال الکترون $\pi^* \rightarrow \pi^*$ و در b انتقال الکترون $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ است.

۴۳- ترتیب ثابت سرعت واکنش جانشینی لیگاند در کمپلکس زیر با تغییر لیگاند X کدام است؟

$$\left[Pt(dien)X\right]^+ + Py \rightarrow \left[Pt(dien)Py\right]^{2+} + X^-$$

۱) $SCN^- > CN^- > NO_3^- > Cl^- > Br^-$

۲) $NO_3^- > Cl^- > Br^- > SCN^- > CN^-$

۳) $Cl^- > Br^- > NO_3^- > SCN^- > CN^-$

۴) $CN^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > NO_3^-$

iranchembook.ir/edu

۴۴- ترتیب ثابت سرعت تبادل الکترون برای زوج یون‌های زیر، کدام است؟
(تغییر در طول پیوند لیگاند و فلز بر حسب پیکومتر در هر مورد بیان شده است.)

الف) $\left[Co(NH_3)_6\right]^{3+/2+}$ ۲۲pm

ب) $\left[Cr(H_2O)_6\right]^{3+/2+}$ ۲۰۰pm

ج) $\left[Fe(H_2O)_6\right]^{3+/2+}$ ۱۳pm

د) $\left[Ru(H_2O)_6\right]^{3+/2+}$ ۹pm

۱) د > ج > ب > الف

۲) ج > د > ب > الف

۳) سرعت تبادل الکترون به تغییر در آرایش الکترونی بستگی دارد ولی به طول پیوند بستگی ندارد.

۴) سرعت تبادل الکترون به تغییر در طول پیوند فلز لیگاند بستگی ندارد چون این تغییر ترمودینامیکی است.

۴۵- در مورد واکنش کاهش کمپلکس $A=\left[Co(NH_3)_5(OH_2)\right]^{3+}$ و باز مزدوج آن $B=\left[Co(NH_3)_5(OH)\right]^{2+}$ توسط دو معرف کاهندهٔ Cr(II) و $\left[Ru(NH_3)_6\right]^{2+}$، کدام عبارت صحیح است؟

۱) سرعت کاهش B توسط Cr(II) کندتر از A است ولی سرعت کاهش B توسط $\left[Ru(NH_3)_6\right]^{2+}$ خیلی سریع‌تر از A است.

۲) سرعت کاهش A توسط Cr(II) کندتر از B است در حالی که سرعت کاهش هر دو کمپلکس A و B با استفاده از معرف $\left[Ru(NH_3)_6\right]^{2+}$ تفاوت زیادی ندارد.

۳) سرعت کاهش B توسط $\left[Ru(NH_3)_6\right]^{2+}$ کندتر از A است در حالی‌که سرعت کاهش هر دو گونه A و B توسط Cr(II) تفاوت زیادی با یکدیگر ندارند.

۴) سرعت کاهش A توسط $\left[Ru(NH_3)_6\right]^{2+}$ خیلی‌کندتر از B است در حالی‌که سرعت کاهش هر دو کمپلکس A و B توسط Cr^{II} تفاوت زیادی ندارند.

iranchembook.ir/edu

iranchembook.ir/edu