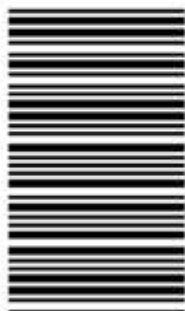


کد کنترل

652

A



652A

صبح جمعه

۹۷/۱۲/۳

دفترچه شماره (۱)



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 ۱۳۹۸

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 مکانیزم واکنش‌های معدنی - طیف‌سنجی در شیمی معدنی	۴۵	۱	۴۵

استفاده از ماشین‌حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

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.

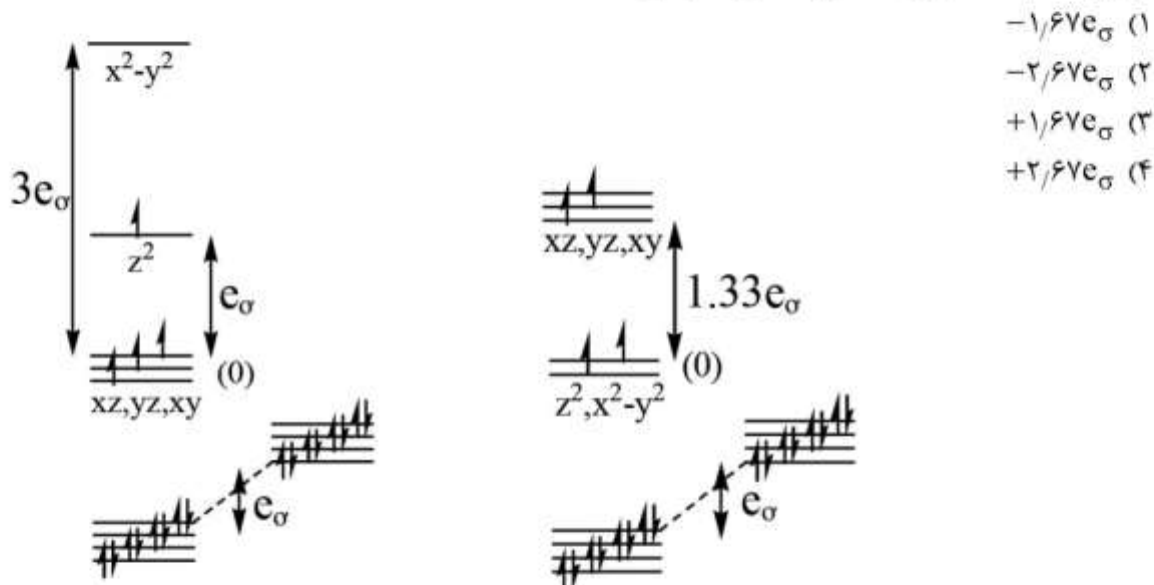
۱۳۹۸

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

اینجانب ..... با شماره داوطلبی ..... در جلسه این آزمون شرکت می‌نمایم.

امضا:

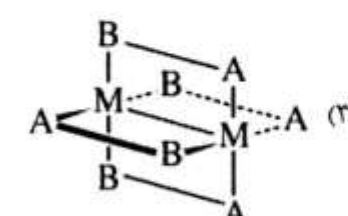
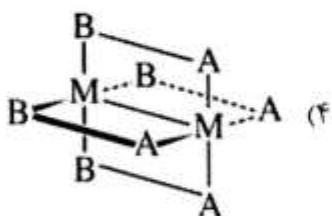
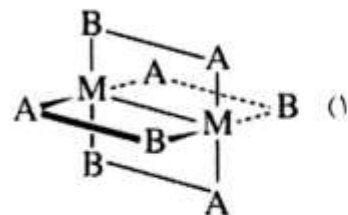
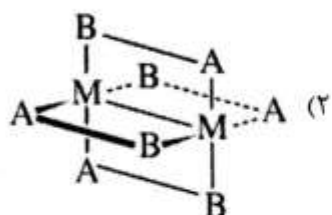
۱- با توجه به انرژی اوربیتال‌های d و اوربیتال‌های لیگاند، تفاوت انرژی ساختار مسطح مربعی و چهار وجهی ((چهار وجهی) E- (مسطح مربعی) E) بر اساس مدل همپوشانی زاویه‌ای در کمپلکس  $ML_4$  با آرایش  $d^4$  برای فلز مرکزی کدام است؟ (از هر همکنش  $\pi$  صرف نظر شود).



۲- در شکل زیر، الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d مربوط به یک کمپلکس هشت وجهی بر اساس مدل همپوشانی زاویه‌ای رسم شده است. این الگو دقیقاً مربوط به کدام کمپلکس است؟



۳- گروه نقطه‌ای کدام شکل  $D_{2d}$  است؟



۴- کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) لیگاند  $PF_6^-$ ,  $\sigma$ -دهنده‌تر از  $P(CH_3)_3$  است.  
 (۲) لیگاند  $P(CH_3)_3$ ,  $\pi$  پذیرتر از لیگاند  $PF_6^-$  است.  
 (۳) لیگاند ایزونیتریل:  $R-N \equiv C$  خاصیت  $\pi$  پذیری بیشتری از لیگاند نیتریل:  $R-C \equiv N$  دارد.  
 (۴) لیگاند ایزونیتریل:  $R-N \equiv C$  خاصیت  $\pi$  پذیری کمتری از لیگاند نیتریل:  $R-C \equiv N$  دارد.  
 ۵- با حذف  $S_6$  از گروه نقطه‌ای  $D_{3d}$  چه گروه‌های نقطه‌ای ایجاد خواهند شد؟  
 (۱)  $C_{3v}, D_{3h}$   
 (۲)  $C_{3v}, D_3$   
 (۳)  $C_{2h}, D_{2h}$   
 (۴)  $C_{2h}, D_2$   
 ۶- اوربیتال  $f_{xyz}$  در گروه نقطه‌ای  $D_2$  چه نمادی دارد؟

$D_2$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	۱	۱	۱	۱		$x^2, y^2, z^2$
$B_1$	۱	۱	-۱	-۱	$z, R_z$	$xy$
$B_2$	۱	-۱	۱	-۱	$y, R_y$	$xz$
$B_3$	۱	-۱	-۱	۱	$x, R_x$	$yz$

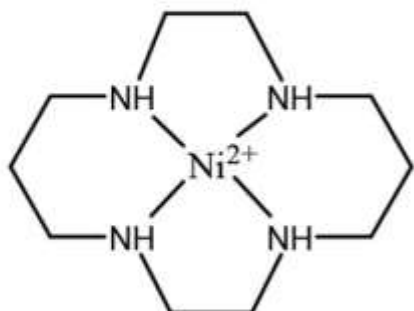
$B_2$  (۲)

A (۴)

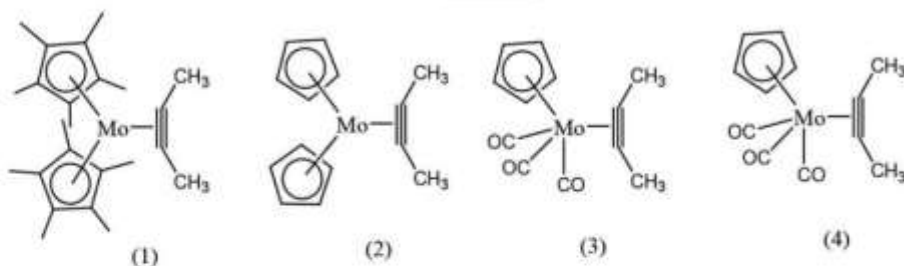
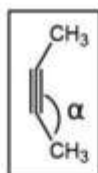
$B_1$  (۱)

$B_3$  (۳)

۷- کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$  دیامغناطیس و ساختار کاتیون آن به صورت زیر است. اگر به جای یون همراه پرکلرات  $(\text{ClO}_4^-)$  در این کمپلکس از یون تیوسیانات  $(\text{SCN}^-)$  استفاده کنیم، رنگ قرمز کمپلکس به بنفش تغییر کرده و پارامغناطیس می‌شود. دلیل این تغییر، کدام است؟

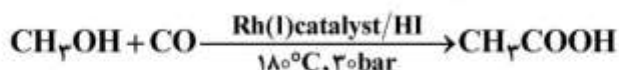


- (۱) ساختار کاتیون از مسطح مربعی به چهار وجهی تبدیل می‌شود.  
 (۲) یون نیکل (II) به کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$  تبدیل می‌شود و لیگاند cyclam خارج می‌شود.  
 (۳) ساختار کمپلکس از مسطح مربعی به هشت وجهی تبدیل می‌شود و دو آنیون  $\text{SCN}^-$  به یون  $\text{Ni}^{2+}$  در کمپلکس کوئوردینه می‌شود.  
 (۴) واکنش تبادل پیوندی بین یون  $\text{SCN}^-$  و یون  $\text{ClO}_4^-$  صورت می‌گیرد و کمپلکس مسطح مربعی  $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{SCN})_2$  تشکیل می‌شود.
- ۸- ترتیب کاهش زاویه پیوندی ( $\alpha$ ) (مطابق شکل زیر) در کمپلکس‌های داده شده کدام است؟ (از عوامل فضایی صرف نظر شود).



- (۱)  $4 < 3 < 2 < 1$   
 (۲)  $1 < 2 < 3 < 4$   
 (۳)  $2 < 1 < 4 < 3$   
 (۴)  $3 < 4 < 1 < 2$

۹- در فرایند تهیه استیک اسید مونسانتو که در زیر نشان داده شده، نقش HI کدام است؟



(۱) تبدیل  $\text{CH}_3\text{OH}$  به  $\text{CH}_3\text{I}$

(۲) کاهش کاتالیزگر  $\text{Rh(I)}$  به  $\text{Rh(0)}$

(۳) تبدیل  $\text{CH}_3\text{OH}$  به یک هسته دوست قوی تر ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ )

(۴) کاهش کاتالیزگر فعال  $\text{Rh(III)}$  به گونه  $\text{Rh(I)}$  در چرخه کاتالیزی

۱۰- مقادیر x و y در  $[\text{C}_x\text{H}_y\text{W}(\text{CO})_4]$  و  $[\text{C}_x\text{H}_y\text{Mo}(\text{CO})_4]$  کدام است؟

( $\text{C}_x\text{H}_y$ : سیکلوهپتاتری ان،  $\text{C}_5\text{H}_5$ : سیکلوپنتا دی ان،  $Z_{\text{Mo}} = 42$ ;  $Z_{\text{W}} = 74$ )

(۱)  $x = 5, y = 3$

(۲)  $x = 4, y = 3$

(۳)  $x = 7, y = 3$

(۴)  $x = 4, y = 4$

۱۱- کدام یک از عوامل زیر معمولاً باعث پایداری اعداد کوئوردیناسیون پایین می شود؟

(۱) لیگاندهای کوچک

(۲) لیگاندهای سخت

(۳) فلز در درجه اکسایش پایین

(۴) حضور یون همراه با قدرت کوئوردینه شونده بالا

۱۲- در کمپلکس  $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ ، فلز M کدام یک از عناصر ردیف اول جدول تناوبی است که دارای سه الکترون منفرد است؟ (عددهای اتمی:  $\text{Cr} = 24, \text{Fe} = 26, \text{Co} = 27, \text{Ni} = 28$ )

(۱) Cr (۲) Fe (۳) Co (۴) Ni

۱۳- کدام عبارت در مورد ایزومرهای کمپلکسی با فرمول کلی  $[\text{M}(\text{AA})(\text{BB})\text{CD}]$  صحیح است؟ (AA) و (BB) لیگاندهای دو دندانه ای کی لیت هستند و لیگاندهای C و D تک دندانه ای هستند.

(۱) ۵ ایزومر دارد که ۴ ایزومر به صورت ۲ جفت انانتیومر هستند و یک ایزومر دیگر، ایزومر هندسی است.

(۲) ۵ ایزومر دارد که یک جفت آن انانتیومر و ۳ ایزومر دیگر هندسی است.

(۳) ۳ ایزومر دارد که همه هندسی هستند.

(۴) ۳ ایزومر دارد که یک جفت آن انانتیومر و ایزومر دیگر هندسی است.

۱۴- کدام گزینه در مورد شکافتگی اوربیتال های d در یک میدان مکعبی ( $\Delta_c$ ) و میدان چهاروجهی ( $\Delta_t$ ) صحیح است؟

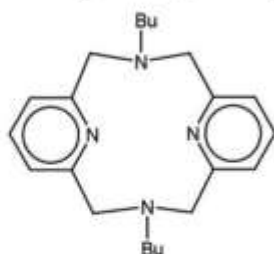
$$\Delta_t = \frac{1}{2} \Delta_c \quad (1)$$

$$\Delta_t = \frac{2}{3} \Delta_c \quad (2)$$

$$\Delta_t = \frac{4}{5} \Delta_c \quad (3)$$

$$\Delta_t = \frac{1}{3} \Delta_c \quad (4)$$

- ۱۵- لیگاند زیر که با فرم اختصاری  $N_4$  نشان داده شده است می تواند با یون  $Pd(II)$  کمپلکس مسطح مربعی با فرمول کلی  $[Pd(N_4)(CH_3)X]$  تشکیل دهد. کدام گزینه در مورد اتصال این لیگاند صحیح است؟ (۴۶ = pd)



- ۱) از طریق یک اتم نیتروژن پیریدینی و یک اتم نیتروژن آمینی به یون پالادیم (II) به صورت سیس کوئوردینه می شود.  
 ۲) از طریق دو اتم نیتروژن آمینی به یون پالادیم (II) به صورت ترانس کوئوردینه می شود.  
 ۳) از طریق دو اتم نیتروژن آمینی به یون پالادیم (II) به صورت سیس کوئوردینه می شود.  
 ۴) از طریق دو نیتروژن پیریدینی به یون پالادیم (II) به صورت سیس کوئوردینه می شود.  
 ۱۶- واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای خارجی در کدام زوج سریعتر صورت می گیرد؟

$Fe = 26, Co = 27, Ru = 44$



- ۱۷- عبارت سرعت واکنش:  $[Cr(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + [Fe(H_2O)_6]^{2+}$  به صورت  $rate = k [Cr(H_2O)_6]^{2+} [Fe(H_2O)_6]^{2+}$  است. واحد k کدام است؟

- ۱)  $M^{-1} S^{-1}$   
 ۲)  $M^{-1} S^{-2}$   
 ۳)  $M^{-2} S^{-1}$   
 ۴)  $M^{-1}$

- ۱۸- برای واکنش  $[MA_5X]^{n+} + H_2O \rightleftharpoons [MA_5(H_2O)]^{(n+1)} + X^-$  مشخص شده است که سرعت واکنش رفت با تغییر لیگاند X تغییر می کند ولی سرعت واکنش برگشت مستقل از غلظت و ماهیت X است، بنابراین مکانیسم واکنش های رفت و برگشت به ترتیب از راست به چپ، کدام است؟

- ۱) تفکیکی - تجمعی  
 ۲) تفکیکی - تفکیکی  
 ۳) تجمعی - تجمعی  
 ۴) تجمعی - تفکیکی

۱۹- کدام یک از موارد زیر صحیح است؟

- (۱) هیدرولیز کمپلکس کی لیت تترا آمین کربناتو کبالت (III) در محیط اسیدی سریع تر از محیط خنثی است.
- (۲) واکنش های جانشینی لیگاند در کمپلکس های نیکل (+۲) آهسته تر از کمپلکس های پلاتین مشابه است.
- (۳) واکنش هیدرولیز کمپلکس  $[Co(NH_2Me)_5Cl]^{2+}$  کندتر از کمپلکس  $[Co(NH_2)_5Cl]^{2+}$  است.
- (۴) واکنش های جانشینی کمپلکس های پلاتین (II) معمولاً دارای مکانیسم تفکیکی هستند.

۲۰- کمپلکس های زیر واکنش های جانشینی لیگاند با  $PPh_3$  را به ترتیب از طریق چه مکانیسمی انجام می دهند؟



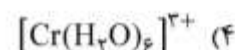
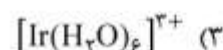
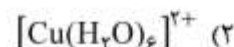
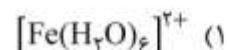
$V = 23$  ,  $Fe = 26$  ,  $Mo = 42$

(۱) همگی A (a) D, (b) A, (c) D (۲)

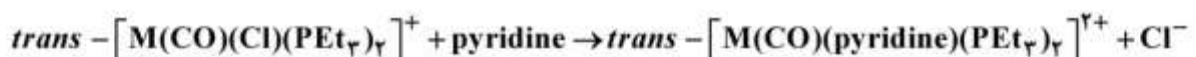
(۳) (a) A, (b) A, (c) D (۴) همگی D

۲۱- کدام یک از کمپلکس های زیر واکنش جانشینی لیگاند را سریعتر انجام می دهند؟

( $Cr = 24$  ,  $Fe = 26$  ,  $Cu = 29$  ,  $Ir = 77$ )



۲۲- در واکنش زیر، سرعت واکنش با تغییر اتم مرکزی M، چگونه تغییر می کند؟



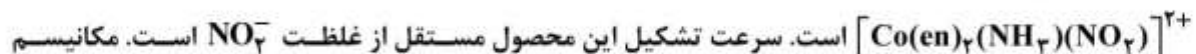
(۱)  $Pt > Pd > Ni$

(۲)  $Pd > Pt > Ni$

(۳)  $Ni > Pt > Pd$

(۴)  $Ni > Pd > Pt$

۲۳- در واکنش  $trans - [Co(en)_2(NH_3)(Cl)]^{2+}$  با  $NO_2^-$  در مجاورت  $OH^-$ ، یکی از محصولات واکنش



واکنش و رابطه سرعت کدام است؟

(۱)  $سرعت = k[complex][OH^-]$  ,  $S_N1CB$

(۲)  $سرعت = k[complex][H_2O]$  ,  $S_N1$

(۳)  $سرعت = k[complex][OH^-]$  ,  $S_N2$

(۴)  $سرعت = k[complex]$  ,  $S_N1$

۲۴- براساس جدول زیر که مربوط به ثابت سرعت انتقال الکترون است، کدام یک از گزینه‌ها برای مکانیسم انتقال الکترون در کمپلکس‌های  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$  و  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  می‌تواند صحیح باشد؟

کاهنده \ اکسنده	$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6.9 \times 10^2$	$1.1 \times 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$	$3 \times 10^4$	$4 \times 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$5 \times 10^4$	$3.0$

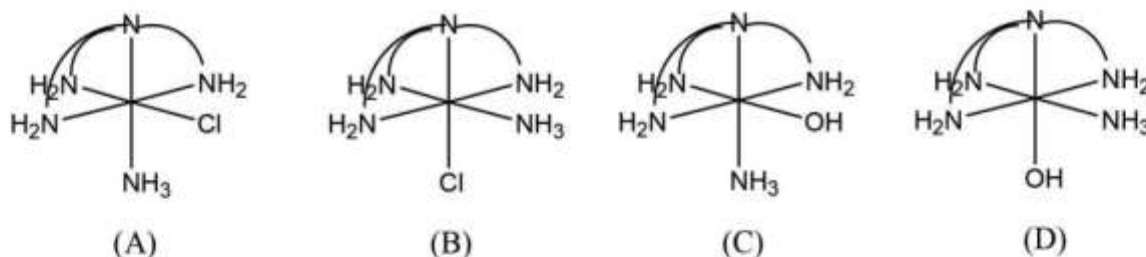
(۱) هر دو از مکانیسم فضای خارجی تبعیت می‌کنند.

(۲) فقط کمپلکس  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  به دلیل سرعت کمتر، از مکانیسم فضای خارجی تبعیت می‌کند.

(۳) هر دو از مکانیسم فضای داخلی تبعیت می‌کنند.

(۴) فقط کمپلکس  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$  به دلیل اثر لیگاند کی‌لیت از مکانیسم فضای داخلی تبعیت می‌کند.

۲۵- واکنش جانشینی دو کمپلکس (A) و (B) در محیط بازی را در نظر بگیرید که محصولات (C) و (D) را تشکیل می‌دهند. کدام عبارت در مورد واکنش‌های جایگزینی (A) و (B) در این شرایط صحیح است؟



(۱) فقط کمپلکس (D) از کمپلکس (B) تشکیل می‌شود.

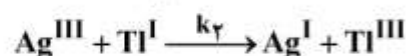
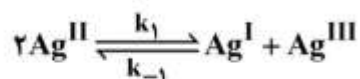
(۲) فقط کمپلکس (C) از کمپلکس (B) تشکیل می‌شود.

(۳) فقط کمپلکس (C) از کمپلکس (A) تهیه می‌شود.

(۴) مخلوط کمپلکس‌های (C) و (D) از کمپلکس (A) تشکیل می‌شود.



۲۶- واکنش کلی  $2Ag^{II} + Tl^I \rightarrow 2Ag^I + Tl^{III}$  که در حضور مقدار زیادی از  $Ag^I$  انجام می‌گیرد، دارای مکانیسم زیر است. عبارت سرعت آن کدام است؟



$$\frac{k_{obs} [Ag^{II}]}{[Tl^I] + [Ag^I]} \quad (1)$$

$$\frac{k_{obs} [Ag^{II}]^2 [Tl^I]}{[Ag^I]} \quad (2)$$

$$\frac{k_{obs} [Ag^{II}] [Tl^I]}{[Ag^I] + [Tl^I]} \quad (3)$$

$$\frac{k_{obs} [Tl^I] [Ag^I]}{[Ag^{II}]} \quad (4)$$

۲۷- زمانی که کمپلکس  $trans - [PtCl_2(Bu_3P)_2]^+$  در حضور مقدار کمی از  $Bu_3P$  در محلول قرار گیرد، مخلوطی از ایزومرهای سیس و ترانس به دست می‌آید. کدام عبارت در مورد مکانیسم این واکنش صحیح است؟

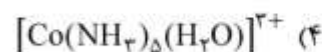
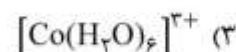
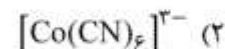
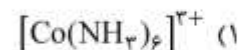
(۱) این واکنش از طریق تشکیل حد واسط  $[Pt(Bu_3P)_3Cl]^+$  صورت می‌گیرد.

(۲) این واکنش از طریق تشکیل یک حد واسط دایمر مسطح مربعی با پل‌های کلرید صورت می‌گیرد.

(۳) واکنش تفکیکی رخ داده و سپس کوئوردیناسیون  $Bu_3P$  به پلاتین انجام می‌شود.

(۴) در حضور لیگاند فسفین، ایزومریزاسیون کمپلکس‌های هرم با قاعده مربعی به دو هرم با قاعده مثلثی و بالعکس صورت می‌گیرد.

۲۸- کدام یک از کمپلکس‌های زیر اکسندۀ قوی‌تری است؟



۲۹- همه موارد زیر درباره واکنش هیدرولیز  $[\text{Co(en)}_2\text{F}_2]\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  صحیح اند، به جز:

(۱) در محیط بازی مکانیسم واکنش  $S_N1CB$  است.

(۲) سرعت واکنش چه در محیط اسیدی و چه در محیط بازی افزایش می یابد.

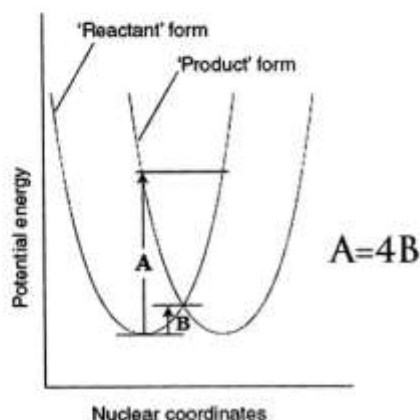
(۳) سرعت واکنش بستگی به pH محیط ندارد.

(۴) در محیط اسیدی پروتون دار شدن زوج الکترون های فلئورید صورت می گیرد.

۳۰- یک واکنش انتقال الکترون خود تبادلی (self-exchange) دارای منحنی انرژی پتانسیل بر حسب پیشرفت

واکنش به صورت زیر است. با توجه به معادله مارکوس کدام عبارت صحیح است؟ ( $\lambda$  انرژی بازآیی

reorganization است.)



(۱)  $A = \lambda$  ,  $B = \Delta G^\ddagger$

(۲)  $A = \Delta G^\ddagger$  ,  $B = \lambda$

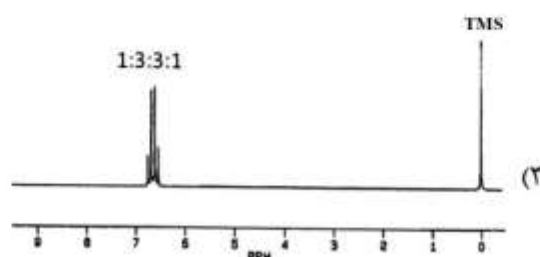
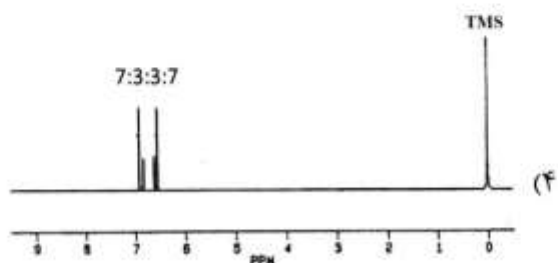
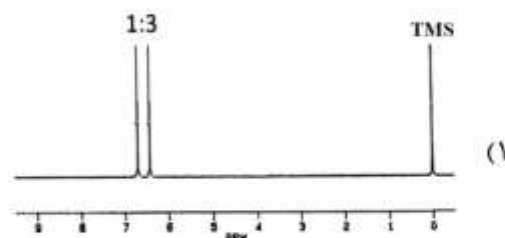
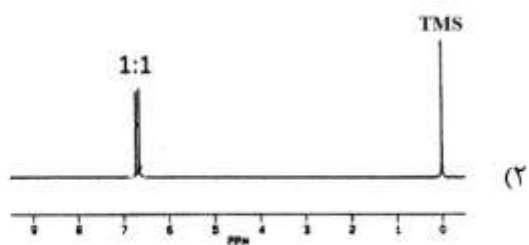
(۳)  $A = \Delta G^\ddagger$  ,  $B = 4\lambda$

(۴)  $A = 4\lambda$  ,  $B = \Delta G^\ddagger$

۳۱- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  با تغییر دما از  $170^\circ\text{C}$  تا  $320^\circ\text{K}$  تغییر نمی کند. کدام یک از الگوهای زیر

برای این ترکیب صحیح است؟ (ثابت زیرومغناطیس  $^{203}\text{Ti}$  و  $^{205}\text{Ti}$  متفاوت است.)

$^{205}\text{Ti}$	$^{203}\text{Ti}$	نوع ایزوتوپ
۷۰٫۵	۲۹٫۵	درصد فراوانی
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	I



۳۲- چهار محلول زیر، (به ترتیب از راست به چپ a, b, c و d) با کدام ضریب جذب مولی ( $\epsilon$ ) ارائه شده مطابقت دارند؟

- |   |  |
|---|--|
| I) $\epsilon < 1 \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | H <sub>2</sub> O در MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (a)        |
| II) $\epsilon = 10$   | HClO <sub>4</sub> در محلول ۱ مولار Fe <sup>3+</sup> (aq) (b) |
| III) $\epsilon = 100$   | HClO <sub>4</sub> در محلول ۱ مولار Co <sup>2+</sup> (aq) (c) |
| IV) $\epsilon \geq 10^4$  | HCl در محلول ۱۰ مولار [CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> (d) |

(۱) I, II, III و IV (۲) I, II, III و IV

(۳) I, II, III و IV (۴) I, II, III و IV

۳۳- طیف NMR <sup>31</sup>P کمپلکس [RhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl] دارای دو دوتایی با ثابت‌های جفت شدن متفاوت است. کدام گزینه ساختار این کمپلکس را نشان می‌دهد؟ (از جفت شدن بین فسفرها صرف‌نظر شود.)

$$I_{Rh} = \frac{1}{2} (100\%)$$

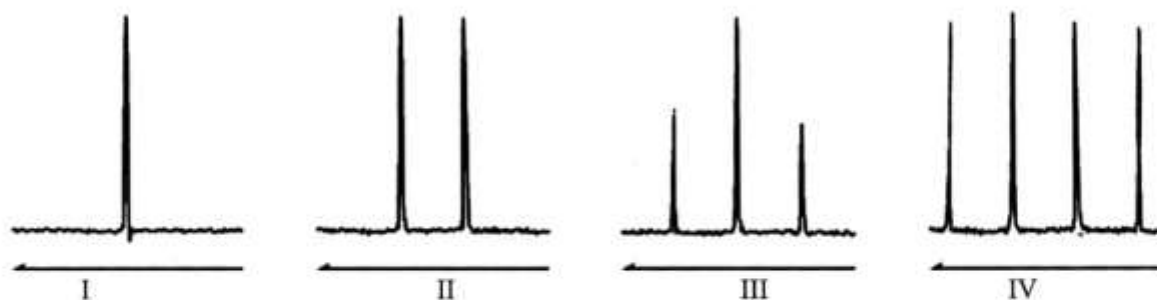
- |                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| (۱) مسطح مربعی        | (۲) دو هرم با قاعده مثلثی  |
| (۳) هرم با قاعده مربع | (۴) چهار وجهی انحراف یافته |

۳۴- چه تعداد نوار در طیف ESR ترکیب [(CN)<sub>5</sub>Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] مورد انتظار است و الکترون منفرد مربوط به کدام گونه است؟ ( $I(^{59}\text{Co}) = \frac{5}{2}$ )

- |                                      |                           |                           |                                      |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| (۱) O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ۶۴ | (۲) Co <sup>3+</sup> , ۶۴ | (۳) Co <sup>3+</sup> , ۱۵ | (۴) O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ۱۵ |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|

۳۵- الگوی طیفی <sup>31</sup>P NMR و <sup>19</sup>F NMR ترکیب PCIF<sub>3</sub> (به ترتیب از راست به چپ) کدام است؟

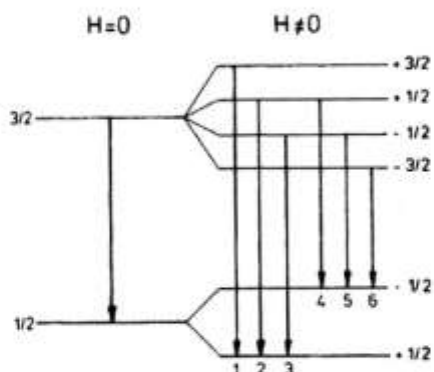
$$I(\text{Cl}) = 0, I(^{31}\text{P}) = I(^{19}\text{F}) = \frac{1}{2}$$



- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| (۱) (I) و (IV)   | (۲) (I) و (II)   |
| (۳) (II) و (III) | (۴) (III) و (II) |

۳۶- نوع شکافتگی ایجاد شده در طیف موسباور  $^{57}\text{Fe}$  در شکل زیر مربوط به کدام عامل است؟

(میدان مغناطیسی خارجی  $H$ )

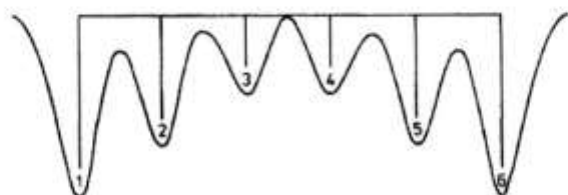


(۱) چهار قطبی (Quadrupole)

(۲) میدان بلور (Crystal field)

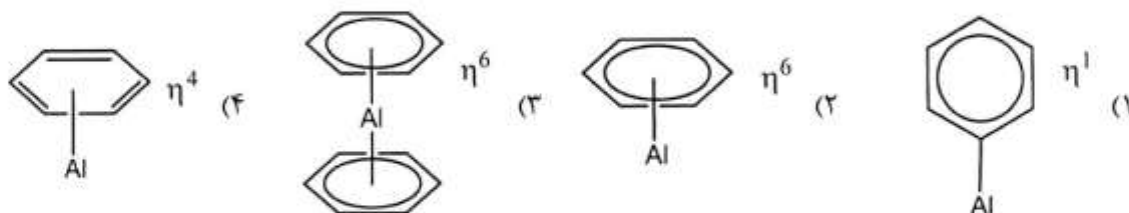
(۳) زیمان (Zeeman)

(۴) داپلری (Doppler)

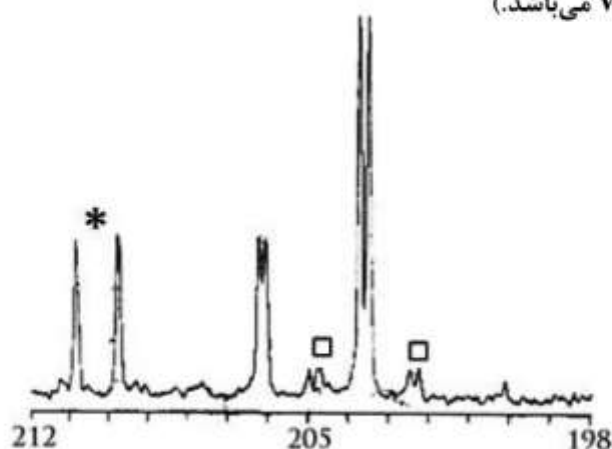


۳۷- از واکنش اتم آلومینیوم با بنزن در دمای  $77\text{K}$  محصول پارامغناطیسی حاصل می‌شود که طیف ESR آن به صورت زیر است. ساختار این محصول چیست؟

$$|A_{Al}| = \frac{5}{2}$$



۳۸- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR گروه‌های کربونیل یکی از ایزومرهای  $[\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{SPh})]^-$  در شکل زیر دیده می‌شود. با توجه به طیف، نوع ایزومر و سیگنال مشخص شده با علامت \* به ترتیب کدام است؟ (سیگنال مشخص شده با علامت □ سیگنال اقماری (satellite) عنصر W می‌باشد.)

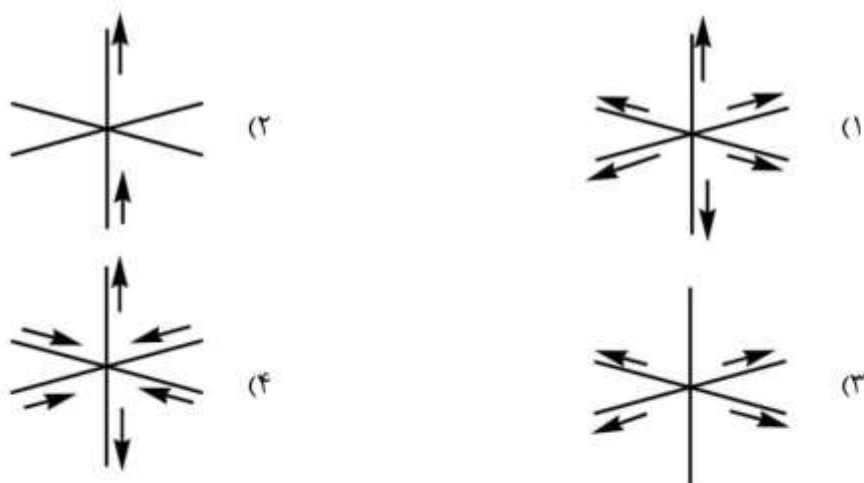


- (۱) سیس - گروه‌های CO ترانس به هم
- (۲) سیس - گروه CO ترانس به  $\text{P}(\text{OMe})_3$
- (۳) سیس - گروه CO ترانس به SPh
- (۴) ترانس - گروه‌های CO سیس نسبت به هم

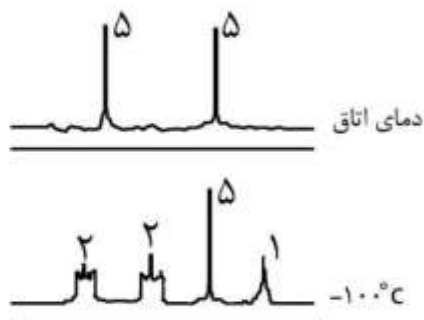
۳۹- کدام یک از گونه‌های زیر در طیف موسباور شکافتگی ناشی از ایجاد چهارقطبی الکتریکی (Quadrupole splitting) را نشان می‌دهد؟ (هسته‌های  $^{119}\text{Sn}$  و  $^{129}\text{I}$  در موسباور فعال هستند.)



۴۰- کدام یک از ارتعاش‌های زیر باعث مجاز شدن جهش‌های  $d-d$  در یک کمپلکس هشت‌وجهی می‌شود؟



۴۱- طیف  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس  $[(\eta^{\text{m}}-\text{Cp})(\eta^{\text{n}}-\text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2]$  در دمای اتاق و در دمای  $-100^\circ\text{C}$  در زیر نشان داده شده است. کدام گزینه درست است؟ ( $\text{Cp} =$  آنیون سیکلوپنتادی انیل)



- (۱) هر دو آنیون  $\text{Cp}^-$  در دمای اتاق به صورت  $\eta^5$  متصل هستند ولی در دمای پایین یکی به صورت  $\eta^5$  و دیگری به صورت  $\eta^3$  به آهن متصل هستند.
- (۲) هر دو آنیون  $\text{Cp}^-$  در دمای اتاق به صورت  $\eta^5$  متصل هستند ولی در دمای پایین یکی به صورت  $\eta^1$  و دیگری به صورت  $\eta^5$  متصل هستند.
- (۳) در دمای اتاق یکی از آنیون‌های  $\text{Cp}^-$  به صورت  $\eta^5$  و دیگری به صورت  $\eta^3$  متصل است ولی در دمای پایین یکی از آنیون‌های  $\text{Cp}^-$  به صورت  $\eta^5$  و دیگری به صورت  $\eta^1$  متصل هستند.
- (۴) در دمای اتاق یکی از حلقه‌های  $\text{Cp}^-$  به صورت  $\eta^5$  و دیگری به صورت  $\eta^1$  متصل است و آهن می‌تواند در حلقه‌ای که به صورت  $\eta^1$  متصل است جایگاهی ۱، ۲ بین اتم‌های کربن  $\text{Cp}^-$  انجام دهد.
- ۴۲- کدام یک از عبارات‌های زیر در مورد دو ارتعاش مولکولی  $\text{CO}_2$ ، صحیح است؟



- (۱) چون تغییر دو قطبی الکتریکی در (a) بیشتر است، این ارتعاش در رامان فعال است.
- (۲) چون تغییر دو قطبی الکتریکی در (b) بیشتر است، این ارتعاش در رامان فعال است.
- (۳) (b) در IR فعال است زیرا تغییر در قطبش‌پذیری (b) بیشتر از (a) است.
- (۴) (a) در رامان فعال است زیرا تغییر در قطبش‌پذیری (a) بیشتر از (b) است.
- ۴۳- انتقال الکترون بین اوربیتال‌های  $b_{1g}$  و  $b_{2g}$  در کمپلکس  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  را در نظر بگیرید، (این دو اوربیتال خصلت اوربیتال‌های d فلز را دارند). کدام گزینه در مورد این انتقال الکترونی صحیح است؟
- (۱) این انتقال با توجه به قاعده لاپورت مجاز است.
- (۲) چون انتقال بین اوربیتال‌های d فلز انجام می‌گیرد، مجاز است.
- (۳) این انتقال در صورتی که حالت پایه یکتایی و حالت برانگیخته سه‌تایی باشد، مجاز است.
- (۴) این انتقال در صورتی که حالت پایه سه‌تایی و حالت برانگیخته یکتایی باشد، مجاز است.

۴۴- طول موج کدام یک از جهش‌های الکترونی زیر با تغییر قطبیت حلال، بیشتر جابه‌جا می‌شود؟

(۱) جهش الکترونی بین اوربیتال‌های d و p فلز

(۲) جهش الکترونی بین اوربیتال  $\pi$  یک لیگاند و  $\pi^*$  همان لیگاند

(۳) جهش الکترونی بین اوربیتال  $\pi$  یک لیگاند و  $\pi^*$  لیگاند دیگر

(۴) جهش الکترونی بین اوربیتال‌های d در یک کمپلکس فلز واسطه

۴۵- اگر گشتاور مغناطیسی مؤثر برای یک کمپلکس فلز واسطه از رابطه  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$  به دست

آید،  $\mu_{\text{eff}}$  برای یک کمپلکس Ni(II) در یک آرایش هشت‌وجهی چه مقدار است؟ (Ni = ۲۸)

$\sqrt{8}$  (۴)

$\sqrt{10}$  (۳)

$\sqrt{48}$  (۲)

$\sqrt{96}$  (۱)

