

10

F

نام :

نام خانوادگی :

محل امضاء :



104F

صبح جمعه

۹۲/۱۲/۱۶

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
دوره‌های دکتری (نیمه متمرکز) داخل
سال ۱۳۹۳

مجموعه 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

اسفندماه سال ۱۳۹۲

این آزمون نمره منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نمی‌باشد.

۱- کدام کمپلکس دارای تقارن C_3 است؟



۲- مجموعه عمل‌های تقارنی $\{E, C_4, \sigma_h\}$ را در نظر بگیرید. برای تشکیل گروه نقطه‌ای کامل، کدام عمل‌های تقارنی دیگر باید وجود داشته باشند؟



۳- چرخش حول محور z در مولکول آب معادل با کدام گونه تقارنی است؟

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	A_1 (۱)
A_1	۱	۱	۱	۱	A_2 (۲)
A_2	۱	۱	-۱	-۱	B_1 (۳)
B_1	۱	-۱	۱	-۱	B_2 (۴)
B_2	۱	-۱	-۱	۱	

۴- در جدول شناسایی T_d به جای شناسه‌های مربوط به E و S_6 علامت سؤال گذاشته شده است. این شناسه‌ها از راست به چپ کدام‌اند؟

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_6$	$6\sigma_d$	(۱) -۱, -۲
A_1	۱	۱	۱	۱	۱	(۲) +۲, -۲
A_2	۱	۱	۱	?	-۱	(۳) -۱, ۲
E	?	-۱	۲	۰	۰	(۴) ۰, ۲
T_1	۳	۰	-۱	۱	-۱	
T_2	۳	۰	-۱	-۱	۱	

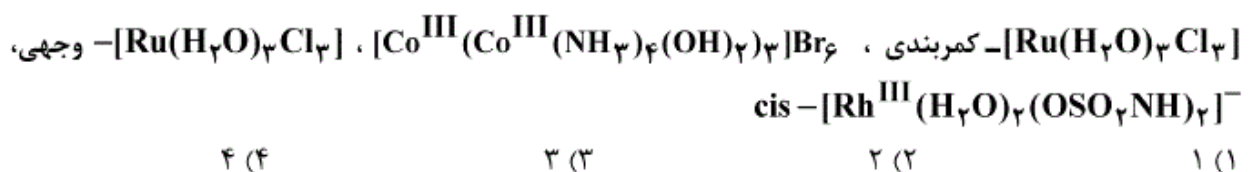
۵- کدام گزینه از راست به چپ به درستی مرتبه گروه، تعداد نمایش‌های کاهش‌ناپذیر و تعداد طبقه‌های تقارن را در گروه نقطه‌ای D_{2d} نشان می‌دهد؟

D_{2d}	E	$2S_6$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	(۱) ۵, ۵, ۵
						(۲) ۵, ۸, ۵
						(۳) ۵, ۵, ۸
						(۴) ۵, ۸, ۸

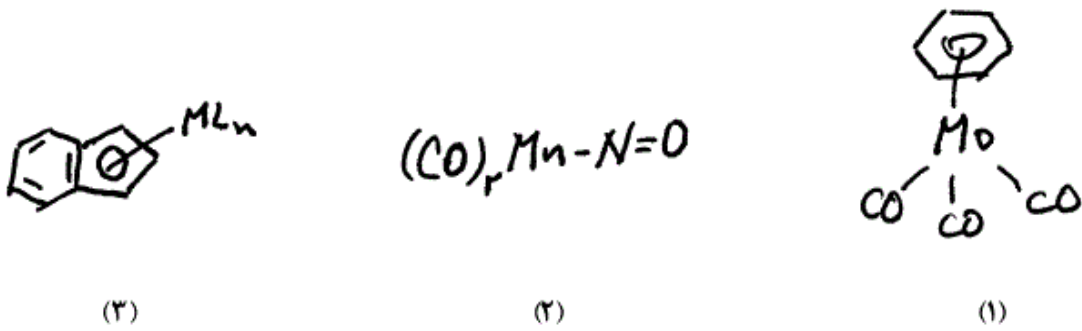
۶- کدام ترکیب دارای پیوند چهارگانه فلز - فلز است؟



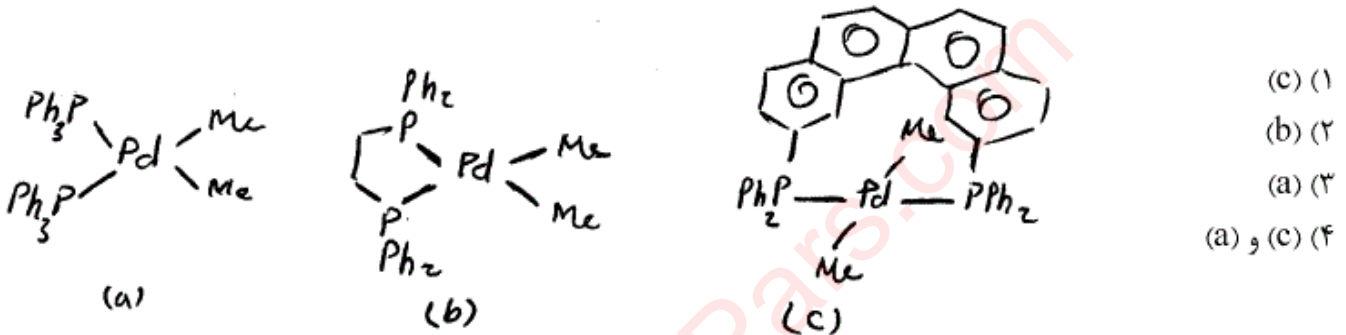
۷- چه تعداد از ترکیبات کمپلکس زیر از نظر نوری فعال است؟



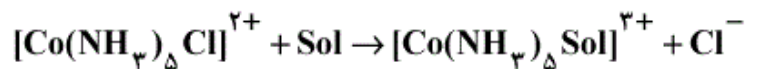
۱۴- کدام کمپلکس‌های زیر می‌توانند بالیگاند L' در واکنش تجمعی شرکت داشته باشند؟



۱۵- کدام یک از کمپلکس‌های زیر نسبت به واکنش حذف کاهشی اتان مقاوم‌تر است؟
 (۱) فقط ۱ و ۲ (۲) فقط ۱ و ۳ (۳) فقط ۲ و ۳ (۴) هر سه کمپلکس



۱۶- برای فرایند زیر حلال مناسب کدام است؟



(۱) H_2O (۲) THF
 (۳) MeOH (۴) DMSO

۱۷- کدام گزینه در مورد سرعت آنیون‌دار کردن (anation) یون‌های $[M(H_2O)_6]^{3+}$ ($M = Co, Rh, Ir$) صحیح است؟

(۱) $Co > Ir > Rh$ (۲) $Ir > Rh > Co$
 (۳) $Co > Rh > Ir$ (۴) $Rh > Co > Ir$

۱۸- کدام یون به احتمال زیاد برای تبادل مولکول H_2O دارای دو سرعت متفاوت است؟

(۱) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (۲) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$
 (۳) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (۴) $[Na(H_2O)_6]^+$

۱۹- بر اساس داده‌های تجربی زیر مرتبه واکنش $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به H_2O_2 ، I^- و H^+ به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

آزمایش	غلظت‌های اولیه (mol/L)			سرعت اولیه
	H_2O_2	I^-	H^+	[mol/(L.s)]
اول	0,010	0,010	0,00050	$1,15 \times 10^{-6}$
دوم	0,020	0,010	0,00050	$2,3 \times 10^{-6}$
سوم	0,010	0,020	0,00050	$2,3 \times 10^{-6}$
چهارم	0,010	0,010	0,00100	$1,15 \times 10^{-6}$

0,2,2 (2)

2,3,1 (4)

0,1,1 (1)

1,2,2 (3)

۲۰- کمپلکس‌های هشت وجهی چه تعداد از آرایش‌های الکترونی زیر از نظر سینتیکی، بی‌اثر یا نسبتاً بی‌اثرند؟

d^1, d^2, d^3, d^4 (کم اسپین)، d^5, d^6 (کم اسپین)

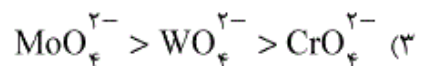
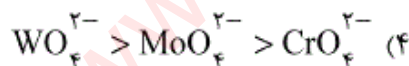
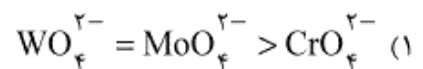
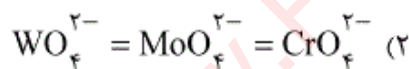
2 (2)

4 (4)

1 (1)

3 (3)

۲۱- کدام گزینه ترتیب پایداری را نسبت به کاهش، به درستی نشان می‌دهد؟



۲۲- چه تعداد از کمپلکس‌های زیر از نظر سینتیکی تغییر پذیر (labile) هستند؟



3 (2)

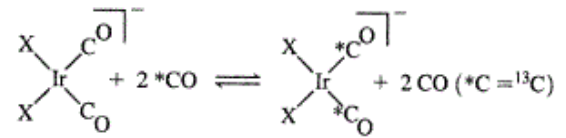
2 (4)

1 (1)

4 (3)

۲۳- سرعت‌های تبادل CO در کمپلکس مسطح مربعی Ir برای واکنش زیر در ۲۹۸K مشاهده شده است. ترتیب اثر ترانس در این واکنش چگونه است؟

X	k(L/mol.s)
Cl	۱۰۸۰
Br	۱۲۷۰۰
I	۸۹۹۰۰



Cl < Br < I (۲)
I < Cl < Br (۴)

I < Br < Cl (۱)
Br < Cl < I (۳)

۲۴- عبارت کدام گزینه در مورد واکنش جانشینی Cl^- توسط پیریدین در محلول اتانولی $\text{trans} - [\text{M}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ که در آن M یکی از یون‌های Ni^{2+} ، Pd^{2+} یا Pt^{2+} است، درست است؟

- ترتیب سرعت واکنش جانشینی Cl^- توسط پیریدین به صورت $\text{Pt}^{2+} \gg \text{Pd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ است.
- مکانیسم واکنش از نوع تجمعی (A) است و سرعت آن برای هر سه یون یکسان است.
- مکانیسم واکنش از نوع تفکیکی (D) و سرعت آن برای Ni^{2+} از همه بیشتر است.
- مکانیسم واکنش از نوع تجمعی (A) و سرعت آن برای Pt^{2+} از همه کمتر است.

۲۵- در واکنش $[\text{PtL}_2\text{ClX}] + \text{py} \rightarrow [\text{PtL}_2\text{Cl}(\text{py})] + \text{X}^-$ از پارامترهای فعال سازی و ثابت‌های سرعت کدام مکانیسم بدست می‌آید؟

کمپلکس	k_2 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	ΔH_2^\ddagger (kJ/mol)	ΔS_2^\ddagger (J/K.mol)	ΔV^\ddagger (cm^3/mol)
$\text{trans} - [\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]$	$7,35 \times 10^{-3}$	۴۹,۳	-۹۴	-۸,۸
$\text{cis} - [\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]$	$0,15 \times 10^{-3}$	۵۵,۲	-۱۱۰	-۱۹,۸
$\text{trans} - [\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$	$0,53 \times 10^{-3}$	۵۳,۹	-۱۰۰	-۱۳,۶

- مقادیر وابستگی زیاد ΔH_2^\ddagger به گروه ترک کننده X^- مکانیسم تجمعی (A) را نشان می‌دهد.
- مقادیر منفی ΔS_2^\ddagger ، ΔV^\ddagger و مقادیر کم ΔH_2^\ddagger و اختلاف زیاد k_2 نشانگر مکانیسم تجمعی (A) می‌باشد.
- مقادیر منفی ΔV^\ddagger و تفاوت کم آنها مکانیسم I_a را نشان می‌دهد.
- تفاوت کم مقادیر k_2 نشانگر مکانیسم تفکیکی (D) است.

۲۶- برای واکنش $\text{cis-MO(CO)}_4(\text{PR}_3)_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MO(CO)}_5(\text{PR}_3) + \text{PR}_3$ نتایج زیر به دست آمده است.

لیگاند فسفین	زاویه مخروط (°)	$k(\text{sec}^{-1})$
A	۱۲۲	$< 1 \times 10^{-6}$
B	۱۴۵	3.16×10^{-3}

در این مورد، گزینه صحیح کدام است؟

- (۱) مکانیسم واکنش تفکیکی است و با افزایش ازدحام فضایی لیگاند سرعت کاهش یافته است.
- (۲) مکانیسم واکنش تجمعی است و با افزایش ازدحام فضایی لیگاند سرعت افزایش یافته است.
- (۳) مکانیسم واکنش تفکیکی است و با افزایش ازدحام فضایی لیگاند سرعت افزایش یافته است.
- (۴) مکانیسم واکنش تجمعی است و با افزایش ازدحام فضایی لیگاند سرعت کاهش یافته است.

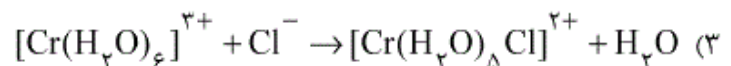
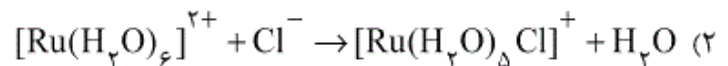
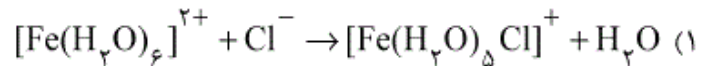
۲۷- واکنش زیر برای استخلاف NCS^- توسط حلال‌های زیر بررسی و ثابت‌های سرعت زیر به دست آمده است. با توجه به مقادیر k کدام یک از مکانیسم‌ها درست است؟



حلال	$k(\text{s}^{-1})$
DMA	9.5×10^{-5}
DMF	12.4×10^{-5}
DMSO	6.2×10^{-5}

- (۱) مکانیسم تجمعی A
- (۲) مکانیسم تبدیلی تجمعی I_a
- (۳) مکانیسم تفکیکی D
- (۴) هیچ‌یک از مکانیسم‌های تفکیکی و تجمعی با داده‌های جدول همخوانی ندارد.

۲۸- کدام یک از واکنش‌های زیر سریع‌تر انجام می‌شود؟



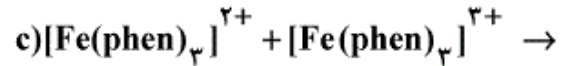
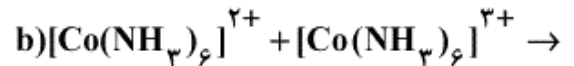
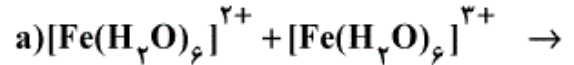
۲۹- مکانیسم اکسایش دو الکترونی U^{IV} بوسیله PtCl_6^{2-} در محلول آبی از نوع فضای خارجی است. مرتبه سرعت این واکنش

نسبت به U^{IV} و PtCl_6^{2-} به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(۱) و (۲)

(۱) و (۱)

۳۰- کدام گزینه ترتیب درست سرعت واکنش انتقال الکترون را در واکنش‌های زیر نشان می‌دهد؟



$$a > c > b \quad (2)$$

$$a > b > c \quad (1)$$

$$c > a > b \quad (4)$$

$$c > b > a \quad (3)$$

۳۱- طیف فوتو الکترون پرتو ایکس N(1s) برای نمک $[Pt(NH_3)_4][Pt(NO_2)(CN)_5]$ چند نوار نشان می‌دهد و انرژی یونش اتم نیتروژن مربوط به کدام گونه شیمیایی از همه کمتر است؟

$$CN^-, 3 \quad (1)$$

$$NH_3, 2 \quad (2)$$

$$NO_2^-, 3 \quad (3)$$

$$NH_3, 3 \quad (4)$$

۳۲- در UPS (طیف بینی فوتو الکترون فرابنفش) برای N_2 ، نوار یونش با کمترین مقدار انرژی نسبت به نوار مشابه برای O_2 در سطح بالاتری قرار دارد زیرا:

(۱) اوربیتال 1s اتم نیتروژن نسبت به اتم اکسیژن پایدارتر است.

(۲) اتم نیتروژن نسبت به اتم اکسیژن تعداد الکترون‌های ظرفیت کمتری دارد.

(۳) HOMO مولکول N_2 از نوع پیوندی و از آن O_2 از نوع پاد پیوندی است.

(۴) اوربیتال 1s اکسیژن به علت داشتن بار بیشتر هسته، پایدارتر است.

۳۳- یونش الکترون‌های 1s نیتروژن در یون آزید با تابش 1487eV دو پیک می‌دهد که با انرژی جنبشی الکترون برابر با 1079eV و 1084eV مطابقت دارند. عبارت کدام گزینه درست است؟

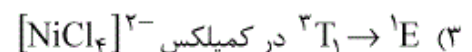
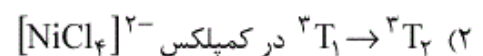
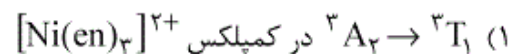
(۱) 1084eV مربوط به نیتروژن میانی و 1079eV مربوط به نیتروژن‌های انتهایی است.

(۲) 1084eV مربوط به نیتروژنی است که بار منفی دارد و 1079eV مربوط به نیتروژن با بار قراردادی مثبت است.

(۳) از آنجا که یون آزید دارای سه اتم نیتروژن است قاعدتاً باید سه پیک داشته باشد.

(۴) هر دو پیک مربوط به اتم‌های نیتروژن انتهایی است که بار منفی دارند.

۳۴- کدام یک از جهش‌های الکترونی زیر شدت بیشتری دارد؟



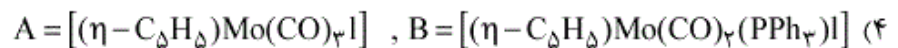
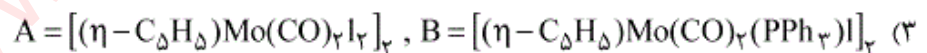
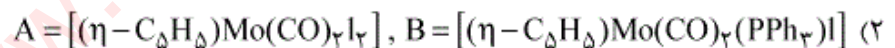
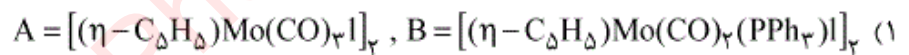
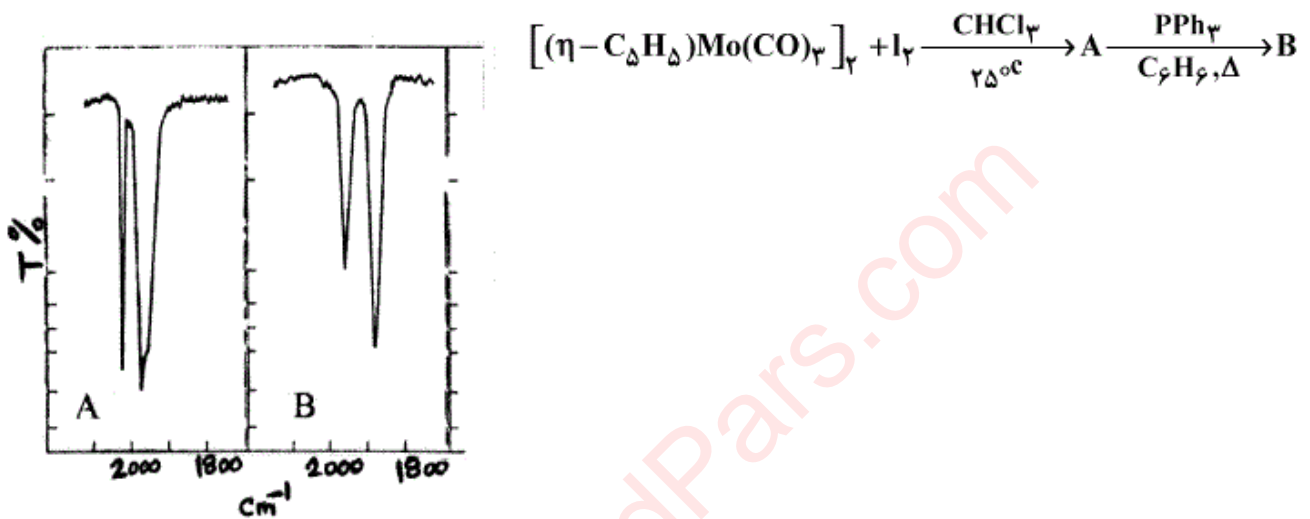
۳۵- طیف‌های IR و Raman یک کربنیل فلزی تک هسته‌ای از ردیف اول عناصر واسطه دارای نوارهای زیر است. این ترکیب کدام است؟

IR : $1978, 2018, 2200 \text{ cm}^{-1}$

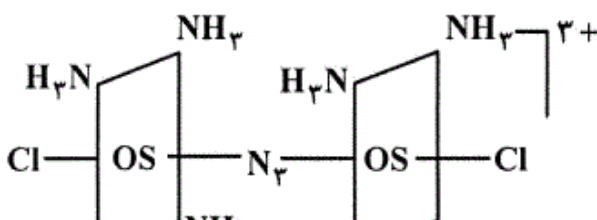
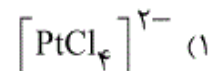
Raman : $1980, 2020 \text{ cm}^{-1}$



۳۶- با استفاده از طیف‌های IR داده شده محصول را برای هر یک از واکنش‌های زیر تعیین کنید:



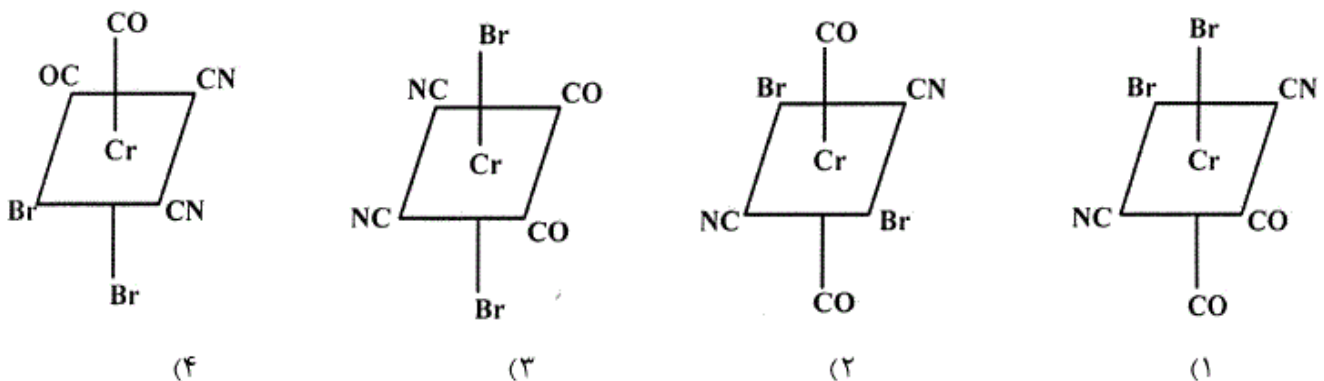
۳۷- در کدام گونه شیمیایی پاره‌ای از نوارهای جذبی فعال آن در زیر قرمز در طیف رامان هم فعال است؟



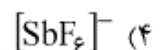
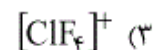
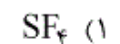
(۴)



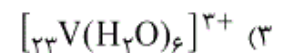
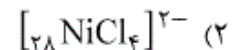
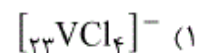
۳۸- مولکولی به فرمول $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})_2\text{Br}$ در زیر قرمز دو نوار کششی برای C-O و تنها یک نوار کششی برای C-N نشان می‌دهد. محتمل‌ترین ساختار برای این مولکول کدام است؟



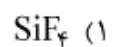
۳۹- کدام گونه شیمیایی دارای گشتاور دو قطبی است و طیف $^{19}\text{F NMR}$ آن به صورت یک دوتایی و یک پنج‌تایی ظاهر می‌شود؟



۴۰- در کدام یک از کمپلکس‌های زیر گشتاور مغناطیسی از رابطه اسپین تنها پیروی می‌کند؟

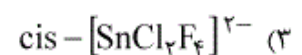


۴۱- طیف $^{29}\text{Si NMR}$ کدام گونه شیمیایی تعداد رزونانس‌های بیشتری را نشان می‌دهد؟



۴۲- ^{19}F و ^{119}Sn هر دو اسپین هسته‌ای $I = \frac{1}{2}$ دارند. طیف $^{119}\text{Sn NMR}$ کدام آنیون به صورت سه تایی از سه تایی‌ها

مشاهده می‌شود؟



۴۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{HNi}(\text{OP}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)_4]^+$ در ناحیه هیدرید به صورت یک پنج تایی با نسبت ۱:۴:۶:۴:۱ است. ساختار این کمپلکس کدام است؟

(۱) دو هرمی با قاعده مثلث

(۲) مسطح مربعی

(۳) هرم با قاعده مربع

(۴) دوپار با ساختار هشت وجهی اطراف نیکل

۴۴- به طوری که مشاهده شده است، مقدار ثابت جفت شدگی در طیف بینی NMR به خصلت S اوربیتال های هیبریدی ارتباط دهنده دو اتم جفت شونده بستگی دارد. در ترکیباتی از نوع $\text{CH}_3 - \text{Hg} - \text{X}$ ثابت جفت شدگی $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ بستگی زیادی به ماهیت گروه X دارد. عبارت کدام گزینه با افزایش الکترونگاتیوی گروه X درست است؟

X	$^2J_{\text{Hg-H}}(\text{Hz})$
CH_3	۱۰۴
I	۲۰۰
Br	۲۱۲
Cl	۲۱۵
ClO_4	۲۳۳

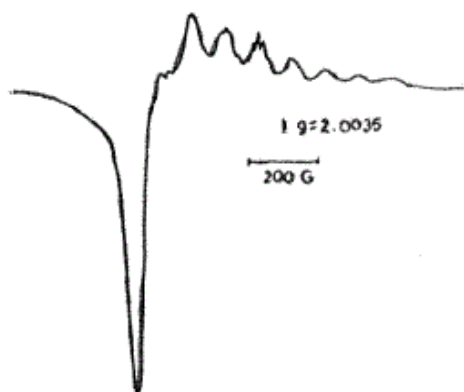
(۱) خصلت S پیوند C-H و در نتیجه ثابت جفت شدگی $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ افزایش می یابد.

(۲) خصلت S پیوند C-H کاهش و در نتیجه ثابت جفت شدگی $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ افزایش می یابد.

(۳) خصلت p پیوند C-H کاهش و در نتیجه ثابت جفت شدگی $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ افزایش می یابد.

(۴) خصلت p پیوند C-H و در نتیجه ثابت جفت شدگی $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ افزایش می یابد.

۴۵- طیف ESR یک کمپلکس کبالت ($2+$) بالیگاندماکروسیکلی چهار دندانه در استونیتریل (CH_3CN) در شکل زیر نشان داده شده است. تک الکترون در کدام اوربیتال قرار گرفته است؟ ($I_{\text{N}} = 1, I_{\text{Co}} = \frac{7}{2}$)



(۱) d_{z^2}

(۲) d_{xy}

(۳) $d_{x^2-y^2}$

(۴) d_{xz} یا d_{yz}