

251

F

نام:

نام خانوادگی:

محل امضا:

بانک مقالات ایران

مرکز دانش و مقالات

علمی و پژوهشی و

سئوالات آزمونها

www.edub.ir

صبح جمعه

۱۳۹۵/۱۲/۶

دفترچه شماره (۱)



جمهوری اسلامی ایران

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

سازمان سنجش آموزش کشور

«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می شود.»

امام خمینی (ره)

آزمون ورودی

دوره دکتری (نیمه متمرکز) داخل - سال ۱۳۹۶

رشته امتحانی 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 واکنش های معدنی - طیف سنجی در شیمی معدنی)	۴۵	۱	۴۵

این آزمون نمره منفی دارد.

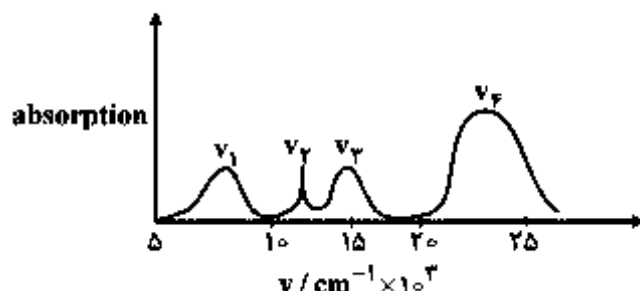
استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

اسفندماه - 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 می باشد و یا متغییر نماید. مقررات و فشار می شود.

شیمی معدنی پیشرفته – سینتیک – ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی – طیف‌سنجی 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؟

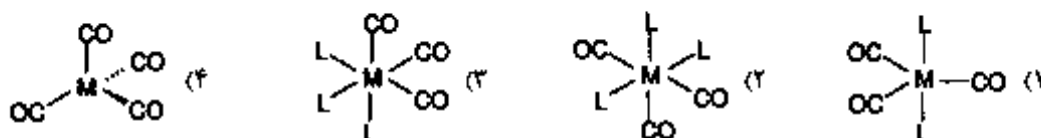


- (۱) مقدار Δ_o را نشان می‌دهد.
 (۲) اختلاف انرژی ν_1 و ν_4 برابر Δ_o است.
 (۳) ν_4 مربوط به یک جهش تغییر اسپین است.
 (۴) همه جهش‌ها از لحاظ اسپین مجاز هستند.

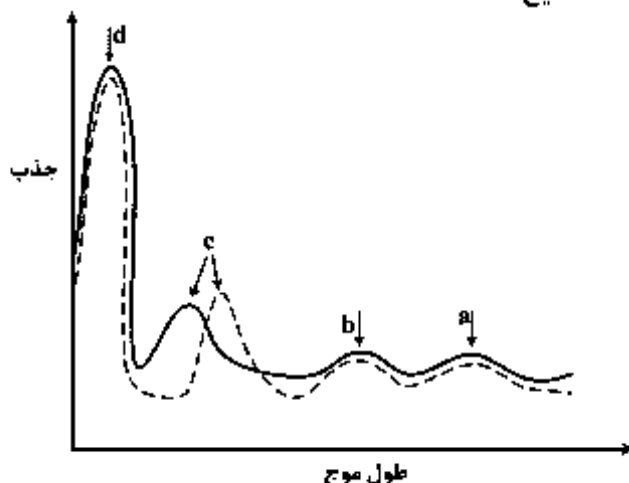
۲- اولین جهش الکترونی در کدام مورد دارای بیشترین شدت است؟

- (۱) d^1 هشت‌وجهی
 (۲) d^7 هشت‌وجهی
 (۳) d^5 چهاروجهی
 (۴) d^9 چهاروجهی

۳- کمپلکس $\text{M(CO)}_n\text{L}_x$ دو نوار کششی در طیف IR نشان می‌دهد، کدام ساختار برای این ترکیب محتمل‌تر است؟

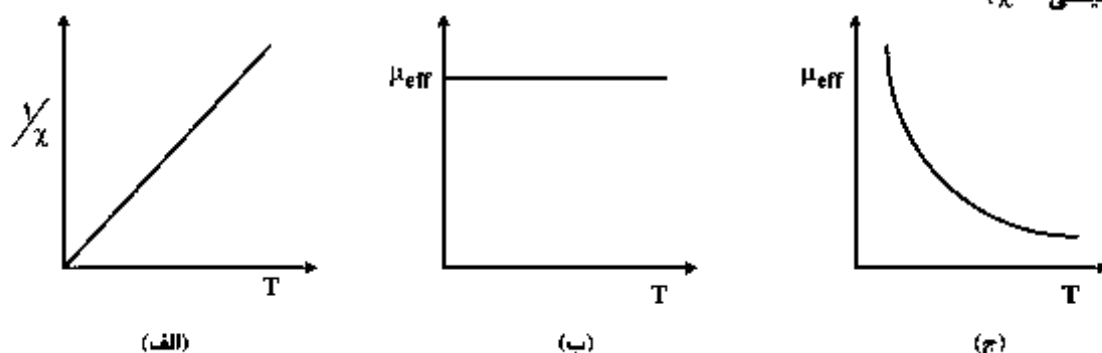


۴- طیف‌های جذبی الکترونی برای یک کمپلکس در دو حلال با قطبیت بالا و قطبیت کم در شکل زیر نشان داده شده است. کدام عبارت در مورد این طیف‌ها صحیح است؟

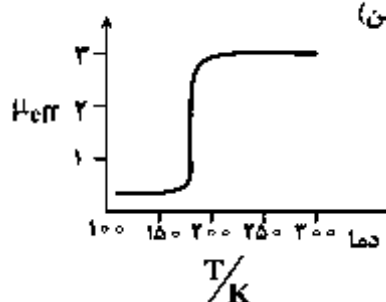


- (۱) نوار c مربوط به یک جهش d-d است.
 (۲) نوارهای جذبی a و b از نوع جهش انتقال بار (charge transfer) هستند.
 (۳) نوار جذبی d یک جهش d-d در کمپلکس را نشان می‌دهد.
 (۴) نوار جذبی c مربوط به یک جهش انتقال بار (charge transfer) است.

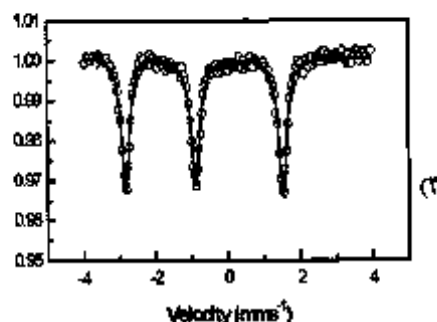
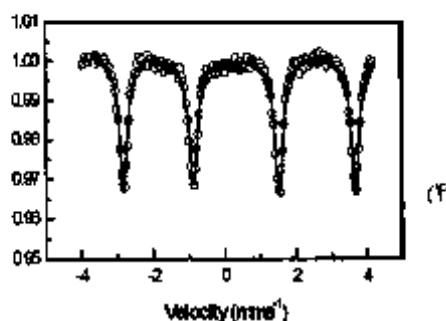
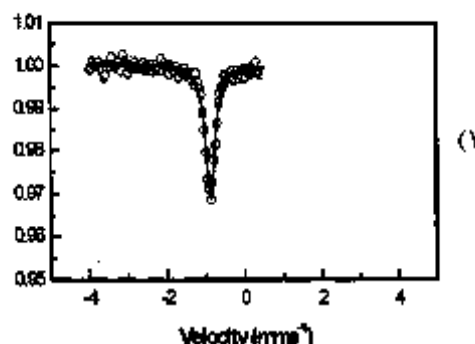
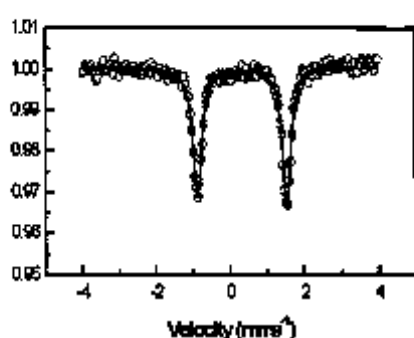
- ۵- کدام گزینه در مورد شکل‌های زیر صحیح نیست؟ (دما = T ، ممان مغناطیسی مؤثر = μ_{eff} ، قطبش‌پذیری مغناطیسی = χ)



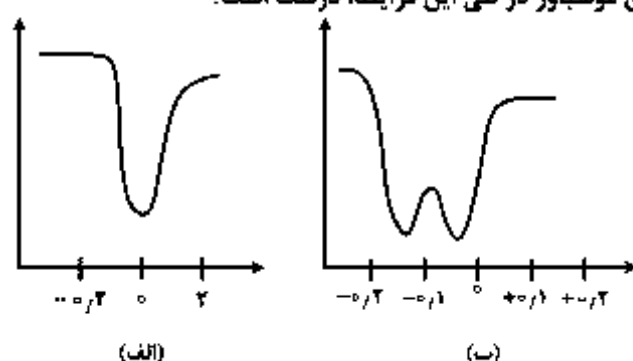
- ۱) منحنی (الف) با قانون کوری مطابقت دارد.
 ۲) منحنی (ب) با قانون کوری مطابقت دارد.
 ۳) هر دو منحنی (الف) و (ب) با قانون کوری مطابقت دارند.
 ۴) منحنی (ج) با قانون کوری مطابقت دارد چون μ_{eff} وابستگی دمای دارد.
 ۶- رفتار ممان مغناطیسی مؤثر (μ_{eff}) کمپلکس $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NCS})_3]$ نسبت به تغییر دما به صورت زیر است. علت مشاهده این رفتار وقوع کدام پدیده است؟ ($\text{phen} = 1$ و -10 فنانترولین)



- ۱) تقاطع اسپین در یون آهن (II)
 ۲) ایزومری اتصال $\text{Fe}-\text{NCS}$ به $\text{Fe}-\text{SCN}$
 ۳) اکسایش یون آهن (II) به آهن (III)
 ۴) تبدیل ایزومر cis به trans
 ۷- طیف موسباور فروسن $\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$ کدام است؟



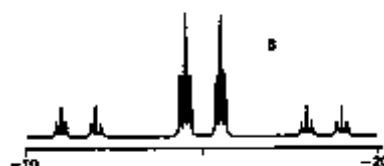
۸- یون Fe(III) در یک پیوملکول که در یک میدان هشت‌وجهی قوی قرار دارد به Fe(II) کاهش می‌یابد. کدام عبارت درباره تغییر طیف‌های موسباور در طی این فرایند، درست است؟



- 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 $^1\text{H-NMR}$ ناحیه هیدرید کدام گزینه شکل زیر می‌باشد؟

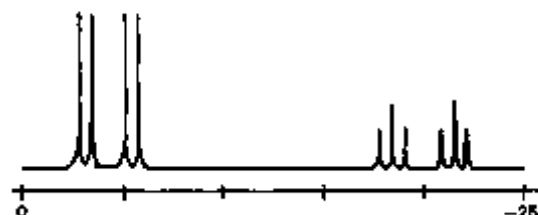
$$I_P = \frac{1}{3}, 100\%$$

$$\begin{cases} I(\text{Pt}) = \frac{1}{3}, 33\% \\ I(\text{Pt}) = 0, 66\% \\ I(\text{Pd}) = 0, 100\% \end{cases}$$



- ۱) $\text{trans} - [\text{Pd}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$
- ۲) $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PEt}_3)_2](\text{ClO}_4)$
- ۳) $[\text{Pt}(\text{H})(\text{CN})(\text{dppe})]$
- ۴) $\text{trans} - [\text{Pt}(\text{H})(\text{Br})(\text{PEt}_3)_2]$

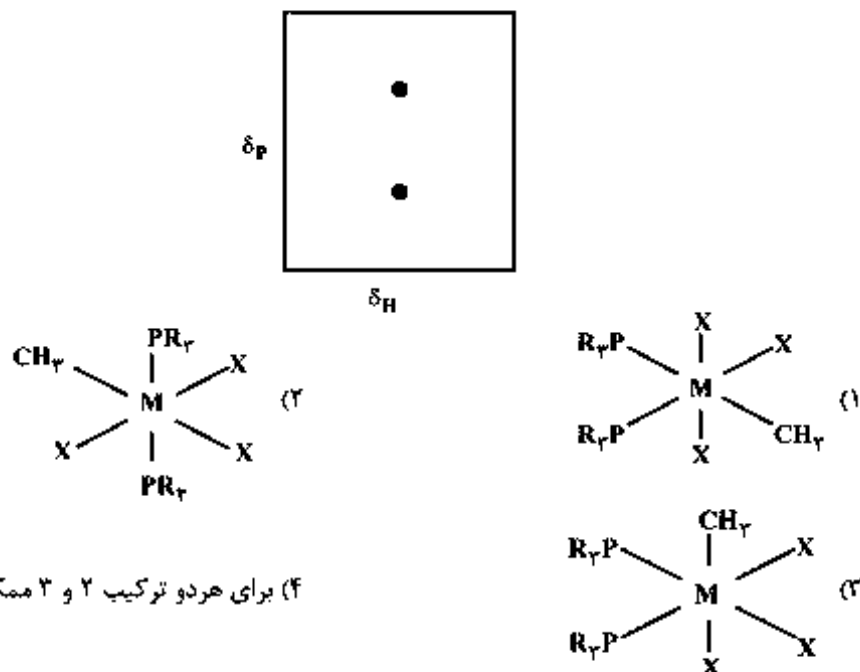
۱۰- طیف $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ زیر، مربوط به کدام کمپلکس است؟



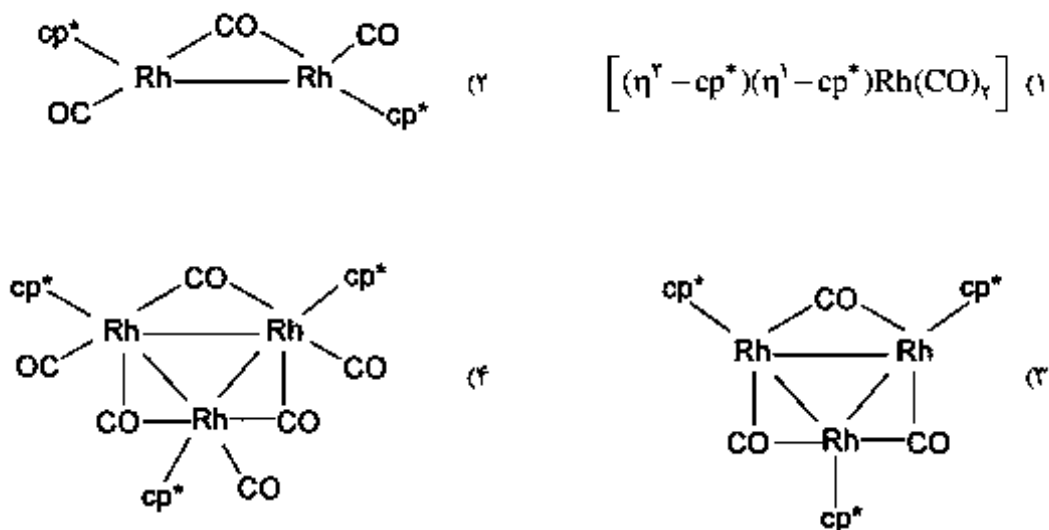
$$I(\text{Rh}) = \frac{1}{3}, 100\%$$

- ۱) $\text{fac} - [\text{RhCl}_3(\text{PEt}_3)_3]$
- ۲) $\text{cis} - [\text{RhCl}_2(\text{PEt}_3)_4]^+$
- ۳) $\text{mer} - [\text{RhCl}_2(\text{PEt}_3)_4]^+$
- ۴) $\text{trans} - [\text{RhCl}_2(\text{PEt}_3)_4]^+$

۱۱- طیف دو بعدی ارتباطی ^1H , ^{31}P NMR زیر به کدام یک از ترکیبات داده شده مربوط است؟ ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$)



۱۲- زمانی که $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ در فشار پایین حرارت داده شود، یک گاز آزاد شده و یک محصول دیگر تولید می‌کند که دارای یک پیک یکتایی در طیف ^1H NMR و یک نوار IR در ناحیه 1850 cm^{-1} است. ساختار این محصول کدام است؟ ($\text{cp}^* = \text{C}_6\text{Me}_5$)



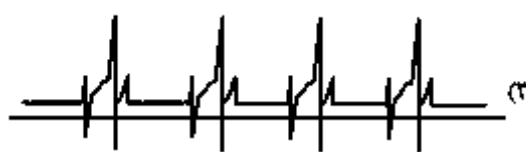
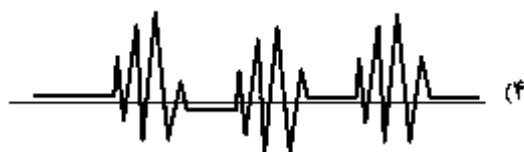
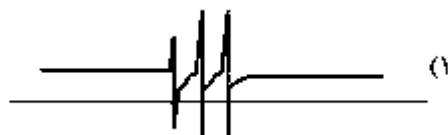
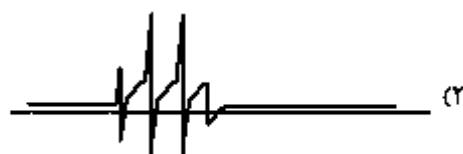
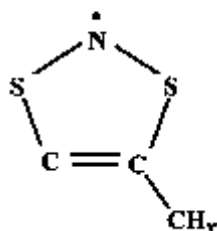
۱۳- در طیف $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR ترکیب Me_3SnF در حالت جامد، سه ردیف خط طیفی با شدت ۱:۲:۱ مشاهده می‌شود. ساختار صحیح این ترکیب کدام است؟ ($I_{\text{Sn}} = \frac{1}{2}$) ($I_{\text{F}} = \frac{1}{2}$, ۱۰۰٪)

- (۱) سطح مربع (۲) پلی‌مری (۳) هرم با قاعده مربع (۴) چهاروجهی

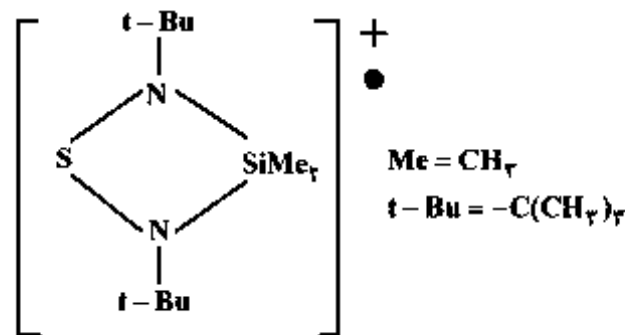
۱۴- پودر KPF_6 بر اثر تابش دهی گاما، رادیکال $\text{PF}_6^{\cdot-}$ تولید می‌کند. طیف ESR این رادیکال به کدام صورت مشاهده می‌شود؟

- (۱) یک پنج‌تایی (۲) سه‌تایی از سه‌تایی (۳) یک دوتایی از پنج‌تایی‌ها (۴) یک دوتایی از سه‌تایی از سه‌تایی

۱۵- طیف ESR رادیکال زیر، کدام است؟



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



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

- (۱) یون مس در کاتیون $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$ دارای شکل هندسی چهاروجهی است.
- (۲) یون مس در کاتیون دارای شکل هندسی هرم مثلثی است.
- (۳) مولکول‌های آمونیاک در $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 $[\text{CuCl}_4](\text{NH}_4)_2$ 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 $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ در محلول آبی است؟

(phen = ۱، ۱۰- فتانترویلین)

- (۱) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- (۲) $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{2+}$
- (۳) $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
- (۴) $[\text{Cr}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

۱۹- همه عبارات‌های 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 ناحیه 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'_1 دارد.
 - ۳) این اوربیتال غیرپیوندی است زیرا سطح انرژی آن بسیار بالا است.
 - ۴) این اوربیتال غیر پیوندی است زیرا تقارن a''_1 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) نیتريت
- ۲) سولفیت
- ۳) استونیتریل
- ۴) ایزوتیوسیانات

۲۳- جدول شناسایی گروه نقطه‌ای D_2 به‌صورت زیر است. R_2 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

A_1 ۱)

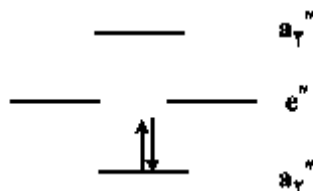
B_1 ۲)

B_2 ۳)

B_3 ۴)

۲۴- نمودار اوربیتال مولکولی π ناشی از اوربیتال‌های p_z در NO_2^- به‌صورت زیر است. کدام گزینه در مورد مجاز و یا غیرمجاز بودن جهش‌ها درست است؟ (y و x) به نمایش E و Z به نمایش A''_1 تعلق دارند.)

D_{2h}	E_1	$2C_2$	$2C_2$	σ_h	$2S_2$	$2\sigma_v$
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 $a''_1 \rightarrow a''_2$ و $a''_1 \rightarrow e''$ مجاز است.

۲) جهش $a''_1 \rightarrow e''$ غیرمجاز و جهش $a''_1 \rightarrow a''_2$ مجاز است.

۳) جهش $a''_1 \rightarrow e''$ مجاز و جهش $a''_1 \rightarrow a''_2$ غیر مجاز است.

۴) هر دو جهش $a''_1 \rightarrow e''$ و $a''_1 \rightarrow a''_2$ غیر مجاز است.

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

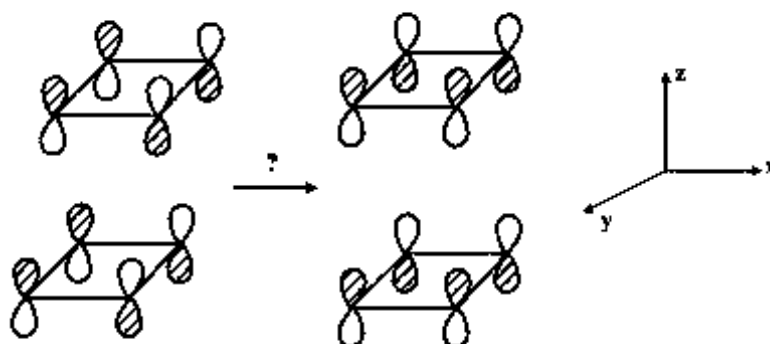
(۱) این گروه یک گروه آبله است.

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

(۳) وارونه $i, -i, 1, -1$ و $-i$ به ترتیب $1, -1, i, -i$ است.

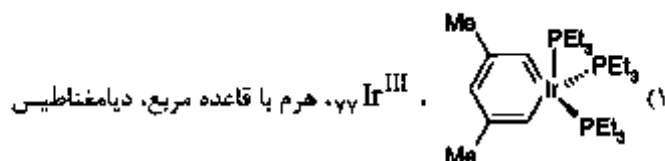
(۴) هر عنصر در این گروه طبقه جداگانه‌ای را تشکیل می‌دهد.

۲۶- ماتریس توصیف کننده تبدیل زیر، کدام است؟



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

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



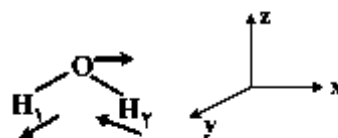
(۲) Rh^{III} ، هشت‌وجهی، پارامغناطیس

(۳) Pd^{II} ، مسطح مربعی، دیامغناطیس

(۴) 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



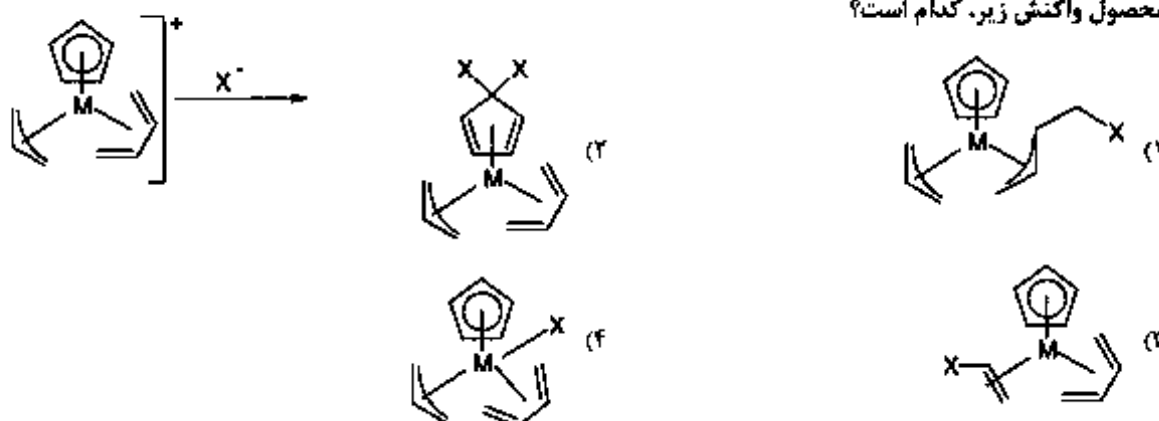
A_1 (۱)

A_2 (۲)

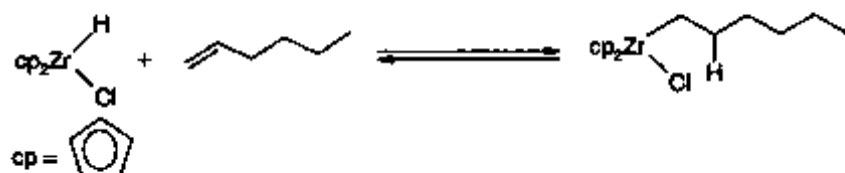
B_1 (۳)

B_2 (۴)

۲۹- محصول واکنش زیر، کدام است؟



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 در نظر گرفتن این که ۱، ۱۰، ۱۰۰- فناترولین (phen) یک لیگاند دو دندانه‌ای است، کدام مورد صحیح است؟

- (۱) $[Fe(phen)_3(H_2O)_3]^{2+}$ و $[Fe(phen)_3(H_2O)_4]^{2+}$ هر دو دیامغناطیس هستند.
 (۲) $[Fe(phen)_3(H_2O)_3]^{2+}$ و $[Fe(phen)_3(H_2O)_4]^{2+}$ هر دو پارامغناطیس هستند.
 (۳) $[Fe(phen)_3(H_2O)_3]^{2+}$ دیامغناطیس است در صورتی که $[Fe(phen)_3(H_2O)_4]^{2+}$ پارامغناطیس است.
 (۴) $[Fe(phen)_3(H_2O)_3]^{2+}$ پارامغناطیس است در صورتی که $[Fe(phen)_3(H_2O)_4]^{2+}$ دیامغناطیس است.

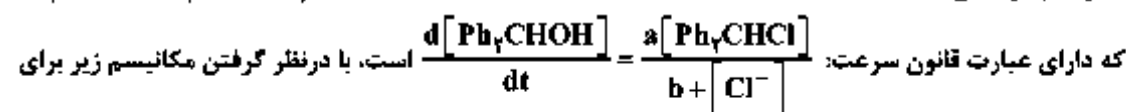
۳۲- محصول واکنش $[Rh(SCN)_6]^{3-}$ با پیریدین و اتانول، کدام است؟

- (۱) $[Rh(Py)_3(NCS)_3]^-$
 (۲) $[Rh(Py)_3(SCN)_3]$
 (۳) $[Rh(Py)_3(NCS)_3]$
 (۴) $[Rh(C_2H_5OH)(Py)_3(SCN)_3]$

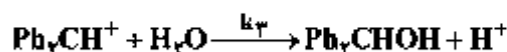
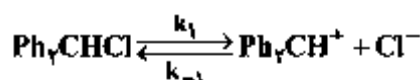
۳۳- همه عبارات زیر درباره واکنش‌های انتقال الکترون درستند، به‌جز:

- (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:



این واکنش، عبارت‌های a و b کدامند؟



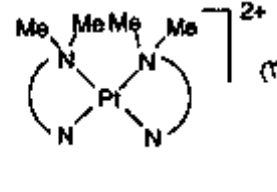
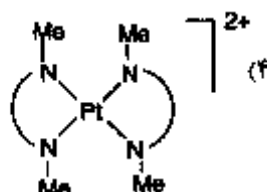
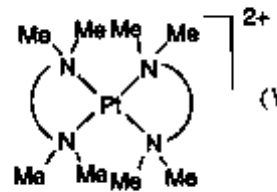
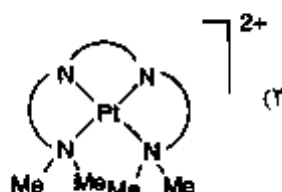
$$a = \frac{k_1}{k_r} [H_2O] \text{ و } b = \frac{[H_2O]}{k_r} \quad (r)$$

$$a = k_1 k_r [H_2O] \text{ و } b = k_r \quad (1)$$

$$a = \frac{k_1 k_r [H_2O]}{k_r} \text{ و } b = \frac{k_r}{k_r} [H_2O] \quad (f)$$

$$a = k_1 k_r \text{ و } b = k_r k_r [H_2O] \quad (r)$$

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

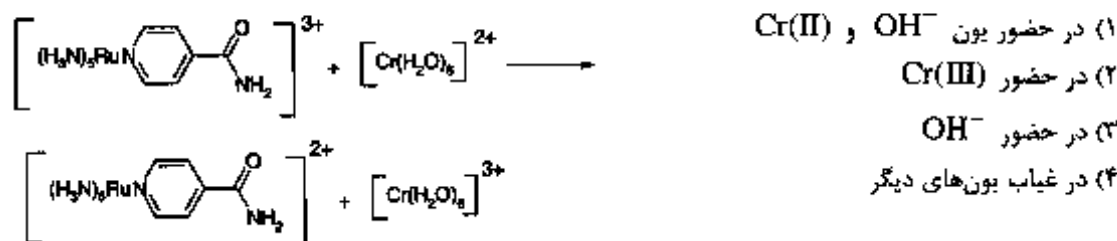


۳۶- در مورد واکنش جانشینی زیر، کدام گزینه نادرست است؟



- (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؟



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 $[Pt(Ph)_3(SMe_3)_2]$ با لیگاند دو دندانه‌ای ۱، ۱۰-فنانترولین (phen) محصول $[Pt(Ph)_3phen]$ به دست می‌آید. برای این واکنش مسیر سینتیکی با پارامترهای فعالسازی $\Delta H^\ddagger = 101 \text{ kJ/mol}$ و $\Delta S^\ddagger = 42 \text{ kJ/mol}$ وجود دارد. کدام گزینه در مورد این واکنش درست است؟

- (۱) مکانیسم واکنش I_A 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.

۴۰- واکنش: $I_3^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$ دارای معادله سرعت زیر است. کدام عبارت در مورد مکانیسم این واکنش صحیح است؟

$$\frac{d[I_2^-]}{dt} = k[H_2O_2][I^-] + k'[H_2O_2][H^+][I^-]$$

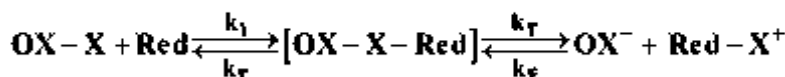
۱) مکانیسم این واکنش تفکیکی است.

۲) مکانیسم این واکنش تجمعی است.

۳) این واکنش دارای رقابت برای یک حد واسطه 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 در نظر گرفتن مکانیسم کلی زیر برای واکنش‌های انتقال الکترون فضای داخلی، معادله سرعت کدام است؟



$$\frac{k_i k_r}{k_r + k_f} [OX-X][red] \quad (۱)$$

$$\frac{[OX-X][red]}{k_f + k_r} \quad (۲)$$

$$k_i k_r [OX-X-red] \quad (۳)$$

$$k_i [OX-X] - k_f [OX-X-red] \quad (۴)$$

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



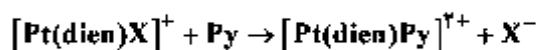
مکانیسم هر واکنش از نوع قشر خارجی است ولی در a
 ۱) مواد تغییرپذیر و در b مواد بی‌اثرند.

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؟



$$SCN^- > CN^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- \quad (۱)$$

$$NO_2^- > Cl^- > Br^- > SCN^- > CN^- \quad (۲)$$

$$Cl^- > Br^- > NO_2^- > SCN^- > CN^- \quad (۳)$$

$$CN^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > NO_2^- \quad (۴)$$

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)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	۲۲pm
(ب)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	۲۰pm
(ج)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/2+}$	۱۳pm
(د)	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/2+}$	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 $\text{A} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ و باز مزدوج آن $\text{B} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$

توسط دو معرف کاهنده Cr(II) و $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ، کدام عبارت صحیح است؟

(۱) سرعت کاهش B توسط Cr(II) کندتر از A است ولی سرعت کاهش B توسط $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 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 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ تفاوت زیادی ندارد.

(۳) سرعت کاهش B توسط $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ کندتر از A است در حالی که سرعت کاهش هر دو گونه A و B توسط Cr(II) تفاوت زیادی با یکدیگر ندارند.

(۴) سرعت کاهش A توسط $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ خیلی کندتر از B است در حالی که سرعت کاهش هر دو کمپلکس A و B توسط Cr^{II} تفاوت زیادی ندارند.

