



## بخش اول: درک مطلب

■ در این بخش، چند متن به طور مجزا آمده است. هر یک از متن‌ها را به دقت بخوانید و پاسخ سؤالاتی را که در زیر آن آمده است، با توجه به آن چه می‌توان از متن استنتاج یا استنباط کرد، پیدا کنید و در پاسخنامه علامت بزنید.

## متن (۱)

■ کاشت یون عبارت از تزریق یون‌های پراثری مانند ازت یا هیدروژن به داخل یک جسم جامد است که یکی از مؤثرترین روش‌ها برای ایجاد سطحی با تغییر خاصیت فیزیکی ویژه در آن است. تزریق یون در یک جسم سبب ایجاد بی‌نظمی در شبکه بلوری آن می‌گردد. در این عمل، عمق نفوذ یون را در جسم که در تغییر حالت فیزیکی آن مؤثر است می‌توان تا چند دهم میکرون تعیین نمود. کندوپاش یا پراش یونی حالت دیگری از کاشت یون است و با یک سیستم می‌توان هر دو عمل کاشت و پراش یون را انجام داد. تکنیک کاشت یون که بر اساس استفاده آن در صنعت نیمه‌هادی‌ها بنا شده است، همچنین روشی مناسب برای تولید مواد لومینسانس فسفری است و با ایجاد ناپایداری شیمیایی و بی‌نظمی بین اتم‌های شبکه بلوری جسم، تغییر لازم در آن ایجاد می‌شود. (۵)

البته قبل از کاشت یون باید به چگونگی اعمال ناخالصی در میان اتم‌های جسم توجه داشت. تزریق یون‌ها توسط شتاب‌دهنده و مطالعه خواص آن نشان داده است که جسم جدید حاصل در شرایط تعادل ترمودینامیکی نیست، ولی می‌توان دمای آن را ضمن کاشت یون کنترل کرد. برای این منظور باید ناخالصی در جسم پخش شود. به عبارت دیگر، کاشت یون می‌تواند روش ساده‌تری برای مطالعه شرایط ترمودینامیکی جسم ارائه دهد. عمل کاشت یون در هر دو نوع اجسام بی‌شکل (آمورف) و بلورین (کریستالی) سخت یا نرم انجام می‌گیرد. در این صورت باید به برخی از اثرات جنبی کاشت یون مانند آسیب ناشی از حرارت و تابش در اجسام غیرفلزی توجه نمود. لیکن این آثار در مقایسه با تغییر حالت در اثر کاشت یون در جسم ناچیز است. همان‌گونه که ذکر شد، اثر کاشت یون، ایجاد بی‌نظمی ضمن ورود یک یون سریع در میان اتم‌ها و به هم‌زدن نظم آن است که نتیجه آن، افزایش سختی فلز تحت تابش می‌باشد. عمل کاشت یون در فلزات باعث افزایش سختی در ابزار و ادوات صنعتی گران‌قیمت و قطعات حساس ماشین‌های خودکار و یا دستی که شکستگی، فرسایش، خوردگی یا ساییدگی و دوام، یک فاکتور مهم در کاربرد آن‌ها است، اهمیت فوق‌العاده زیادی دارد و در ازدیاد عمر مته‌ها، تیغه‌ها، ابزار فولادی، قطعات دستگاه‌های خم فلزات، حلقه‌ها و محورهای برش، قالب‌های پلاستیک و غیره مؤثر است. در بعضی موارد ممکن است عمل کاشت یون فقط در (۱۵) قسمت‌هایی از ابزار که خوردگی بیشتری پیدا می‌کنند انجام گیرد، و اگر چه کاشت یون سبب افزایش قیمت تولید وسیله و ابزار می‌شود، لکن نتایج کار با آن مفید و مقرون به صرفه است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که تأثیر آماده‌سازی سطح فلز قبل از کاشت برای به دست آوردن نتایج بهتر از ابتدای کاربرد کاشت یون در فلزات شناخته شده و با گزارش‌های متعددی تأیید شده است.

آزمایش‌های سختی‌سنجی و مقایسه نمونه‌ها همچنین نشان داده‌اند که افزایش سختی یک سطح صیقل یافته به روش مکانیکی و حرارت داده شده (انیل شده) نسبت به سطح صیقل یافته و به روش‌های دیگر یا تمیز نشده، ۳ تا ۴ مرتبه بیشتر است. از طرفی ثابت شده است هر قدر عمق نفوذ یون‌ها بیشتر باشد، افزایش سختی در جسم بیشتر خواهد بود، یعنی نفوذ یون‌ها در لایه‌های نزدیک‌تر به سطح سختی کمتری ایجاد می‌کند. نتایج حاصل از عمل انیل کردن سطح قبل از کاشت یون نیز افزایش یون وارده و در نتیجه افزایش سختی را نشان می‌دهد.

همچنین ثابت شده است اگر سطح نمونه‌ها با دانسیته کمتر از  $10^{10}$  یون در سانتی‌متر مربع بمباران شوند، افزایش سختی آن‌ها ناچیز خواهد بود. از طرفی نتایج سختی‌سنجی نشان داده‌اند که ضمن کاشت، یون‌های فلزی که از دیواره داخلی سیستم خلاء جدا می‌شوند، ممکن است به داخل جسم نفوذ کرده سختی کمتری را در شرایط یکسان و مشابه در جسم پدید آورند. در این پروژه، عمل کاشت یون ازت برای افزایش سختی نمونه‌های فولادی (۲۵) به کار رفته است.

## پاسخنامه آزمون گروه علوم پایه دکتری ۹۱

## زبان عمومی

## قسمت اول: گرامر ۱

۱- گزینه «۳» محبوبیت «نظریه بازی» از زمان مطرح شدنش در اقتصاد متنوع بوده است.

توضیح گرامری: مبدأ زمان **since +** یکی از علائم زمان کامل است. زمان حال کامل بر انجام کار یا روی دادن حالتی دلالت می‌کند که از زمان گذشته شروع شده و تا زمان حال ادامه یافته است یا اثر آن تاکنون باقی مانده باشد. ساختار آن به صورت زیر است.

**فاعل + have/has + p.p**

He has lived here since childhood.

از بچگی، او در اینجا زندگی کرده است.

توضیح تست: از آنجا که **has varied** در این جمله نشان دهنده زمان حال کامل است، بنابراین جمله با گزینه (۳) که در آن واژه **since** به کار رفته کامل می‌شود.

گزینه (۴) نیز علاوه بر اینکه **from** در اینجا کاربرد ندارد، به دلیل استفاده از حرف اضافه نادرست **by** نادرست است.

۲- گزینه «۴» اگرچه تعاریف زیادی از معرفت‌شناسی وجود دارد، اما مقبول‌ترین تعریف احتمالاً متعلق به بریان مک ماهونتال است.

توضیح گرامری: قید عالی به صورت زیر ساخته می‌شود:

the + most + قید → the most widely

به این نکته توجه کنید که قبل از قید عالی باید حتماً از حرف تعریف **the** استفاده کنیم.

توضیح تست: **accepted** صفت است بنابراین باید از قید قبل از آن استفاده کرد. پس گزینه (۴) صحیح است.

The most widely accepted.

صفت قید حرف تعریف

۳- گزینه «۲» این بحث چون که ارزش‌هایی مثل آزادی و برابری را مطرح می‌کند، ممکن است هرگز قابل حل نباشد.

توضیح گرامری: **turning as it does** شکل دیگری از **since it turns** است، بنابراین گزینه (۲) صحیح است.

۴- گزینه «۴» آزمایش‌ها معمولاً شامل مداخله برنامه‌ریزی‌شده‌ای هستند که غالباً «تداخل» نامیده می‌شود.

always, usually, sometimes, often,

توضیح گرامری: قیدهای تکرار عبارتند از:

جای قیدهای تکرار در جمله، قبل از فعل اصلی یا بعد از فعل کمکی یا **to be** است.

She had always assumed that Gabriel was a girl name.

او همیشه فکر می‌کرد که گابریل اسم دخترانه است.

فعل اصلی فعل کمکی

It is often difficult to translate poetry.

ترجمه شعر اغلب دشوار است.

to be فعل

## استعداد تحصیلی

## بخش اول: درک مطلب

## پاسخ سؤالات متن (۱)

۱۰۱- گزینه «۳» متن در ابتدا کاشت یون را معرفی کرده است و سپس آن را یکی از مؤثرترین روش‌ها برای ایجاد سطحی با تغییر خاصیت فیزیکی ویژه در آن می‌داند. همچنین در رابطه با تأثیر افزایش سختی و کاربرد آن در موارد مختلف صحبت کرده است.

۱۰۲- گزینه «۳» در سطر ۹ اشاره می‌شود که در این صورت باید به برخی از اثرات جانبی کاشت یون مانند آسیب ناشی از حرارت و تابش در اجسام غیرفلزی توجه نمود، یعنی این تأثیرات مدنظر نبوده است.

۱۰۳- گزینه «۴» در متن آورده شده است که آزمایش‌های سختی سنجی و مقایسه نمونه‌ها همچنین نشان داده‌اند که افزایش سختی یک سطح صیقل یافته به روش مکانیکی و حرارت داده شده (انیل شده) نسبت به سطح صیقل یافته و به روش‌های دیگر یا تمیز نشده، ۳ تا ۴ مرتبه بیشتر است. از طرفی ثابت شده است هر قدر عمق نفوذ یون‌ها بیشتر باشد، افزایش سختی در جسم بیشتر خواهد بود.

۱۰۴- گزینه «۱» پاسخ به این گزینه در خط ۲۳ مشخص است که می‌گوید نتایج سختی نشان داده‌اند که ضمن کاشت، یون‌های فلزی که از دیواره داخلی سیستم خلاء جدا می‌شوند، ممکن است به داخل جسم نفوذ کرده سختی کمتری را در شرایط یکسان و مشابه در جسم پدید آورند.

۱۰۵- گزینه «۲» همان‌طور که در متن می‌بینیم موضوع متن در رابطه با کاشت یون و انواع آن و سپس عمق نفوذ یون‌ها می‌باشد و در آخر بر روی آزمایشات و افزایش سختی آن بحث شده است و به یک نتایج معلوم و مشخص رسیده است. گزینه ۴ رد می‌شود به این دلیل که متن به برخی نتایج رسیده است اما این نتایج را در کنار هم مورد بررسی قرار نداده است به همین دلیل گزینه ۲ نسبت به گزینه ۴ ارجحیت دارد.

## پاسخ سؤالات متن (۲)

۱۰۶- گزینه «۳» رد گزینه ۱: کاملاً نادرست است. زیرا در هیچ کجای متن صحبتی در رابطه با چگونگی یخی شدن شبه قاره آنتارکتیکا نشده است.

رد گزینه ۲: قسمت اول گزینه دلایل مدفون شدن درست می‌باشد اما فرسایش سریعی برای این کوه‌ها وجود نداشته است.

رد گزینه ۴: در متن مقایسه و مطالعه‌ای گذرا بر روی کوه‌های آلپ، آپالچاین و گامبورتسف وجود دارد و نمی‌توان آن را به کل متن تعمیم داد.

۱۰۷- گزینه «۴» با توجه به خط ۲۵ زمانی که شما وارد جوی سردتر می‌شوید معمولاً توده‌های یخ روی صخره‌ها ایجاد می‌شوند. آنها حرکت کمی دارند و اصلاً باعث فرسایش نمی‌شوند.

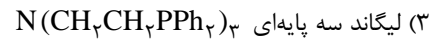
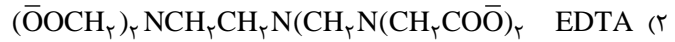
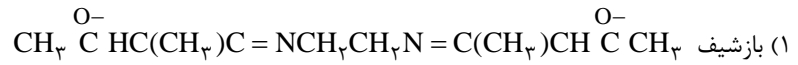
۱۰۸- گزینه «۴» در پاراگراف هشتم هم در مورد نتایج حاصل از کار گروه کوکس صحبت شده است و هم در متن داریم که این امر خود نظریه باستانی بودن گامبور تسف را تقویت می‌کند. این پاراگراف به این دو دلیل بهترین مکان برای جایگذاری می‌باشد.

۱۰۹- گزینه «۱» به خط ۲۱ توجه کنید در متن آورده شده است، گروه کوکس به این نتیجه رسید که طی بیش از ۲۵۰ میلیون سال کوه‌های منطقه پریدزبای تنها ۲/۵ تا ۵ کیلومتر فرسایش یافته است و این در مقایسه با فرسایش کنونی در جایی مثل کوه‌های آلپ روند آرام‌تری داشته است در واقع زمانی که کلمه بیش از ۲۵۰ میلیون را داریم عدد ۲۷۰ میلیون را در گزینه و ۲/۵ تا ۵ کیلومتر عدد ۳ را توجیه می‌کند و درستی این گزینه را اثبات می‌کند.

۱۱۰- گزینه «۳» پاراگراف ۹ به صورت کاملاً مشخص درباره نظرات تامسون، نتایج، بررسی‌ها و آزمایش‌های وی و تأیید وجود فرسایش در منطقه آنتارکتیکا می‌باشد.

سوالات شیمی - شیمی معدنی

کدام لیگاند با یون فلز واسطه بیشترین تعداد حلقه را تشکیل می دهد؟



قدرت پیوند در  $\text{MnO}_4^-$  و  $\text{MnO}_4^{2-}$  چه ترتیبی دارد؟ تعداد زوج های غیر پیوندی در کدام یک بیشتر است؟

(۱) قدرت پیوند  $\text{MnO}_4^-$  بیشتر از  $\text{MnO}_4^{2-}$  است ولی زوج الکترون های غیر پیوندی در هر دو یکسان است.

(۲) قدرت پیوند و زوج الکترون های غیر پیوندی در  $\text{MnO}_4^{2-}$  بیشتر از  $\text{MnO}_4^-$  است.

(۳) قدرت پیوند و زوج الکترون های غیر پیوندی در  $\text{MnO}_4^-$  بیشتر از  $\text{MnO}_4^{2-}$  است.

(۴) قدرت پیوند  $\text{MnO}_4^-$  بیشتر از  $\text{MnO}_4^{2-}$  است ولی زوج الکترون های غیر پیوندی در  $\text{MnO}_4^{2-}$  بیشتر از  $\text{MnO}_4^-$  است.

عبارت کدام گزینه در مورد یون های  $\text{Cr}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$  درست است؟

(۱) قدرت اکسندگی و یا کاهندگی آن ها با هم قابل مقایسه نیست.

(۲)  $\text{Mn}^{3+}$  احیا کننده نسبتاً قوی و  $\text{Cr}^{2+}$  اکسید کننده قوی است.

(۳)  $\text{Cr}^{2+}$  احیا کننده نسبتاً قوی و  $\text{Mn}^{3+}$  اکسید کننده نسبتاً قوی است.

(۴) با توجه به این که هر دو آرایش  $d^4$  دارند بنابراین قدرت اکسندگی یا کاهندگی یکسانی دارند.

از سه کمپلکس  $(1) \text{Ni}(\text{CO})_4$ ،  $(2) [\text{NiCl}_4]^{2-}$ ،  $(3) [\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$  کدام پارامغناطیسی، کدام فاقد انتقال  $d-d$ ، و کدام ناپایدارترین است؟

(۱) کمپلکس (۳) پارامغناطیسی و (۲) فاقد انتقال  $d-d$  و ناپایدارترین کمپلکس است.

(۲) کمپلکس (۲) پارامغناطیسی و کمپلکس (۱) فاقد انتقال  $d-d$  و ناپایدارترین کمپلکس است.

(۳) کمپلکس (۱) پارامغناطیسی و (۲) فاقد انتقال  $d-d$  و ناپایدارترین کمپلکس است.

(۴) هر سه کمپلکس پارامغناطیسی و (۳) فاقد انتقال  $d-d$  و ناپایدارترین کمپلکس است.

کدام الگوی شکافتگی اوربیتال های  $d$  مربوط به دو هرمی با قاعده پنج ضلعی است؟

انرژی (+) ↑	A	B	C	D
	$\overline{d_{z^2}}$	$\overline{d_{x^2-y^2}}$	$\overline{d_{z^2}}$ $\overline{d_{x^2-y^2}}$	$\overline{d_{x^2}}$ $\overline{d_{xy}}$ $\overline{d_{x^2-y^2}}$
(-) ↓	$\overline{d_{xy}}$ $\overline{d_{x^2-y^2}}$	$\overline{d_{xy}}$ $\overline{d_{xz}}$ $\overline{d_{yz}}$	$\overline{d_{xy}}$ $\overline{d_{xz}}$ $\overline{d_{yz}}$	$\overline{d_{xz}}$ $\overline{d_{yz}}$

(۱) C

(۲) B

(۳) A

(۴) D

در کدام یک از ترکیبات زیر انحراف یان - تلمر مشاهده نمی شود؟



در کمپلکس های هشت وجهی منتظم عناصر واسطه سری اول با آرایش الکترونی  $d^2$  جهش الکترونی  $v_1$  با کدام مورد انطباق دارد؟



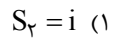
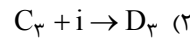
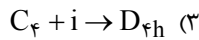
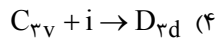
تقارن اوربیتال  $d_{xy}$  در میدان تقارنی  $C_{2v}$  عبارت است از:

(۱)  $B_1$  (۲)  $A_2$  (۳)  $A_1$  (۴)  $B_2$

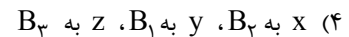
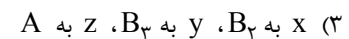
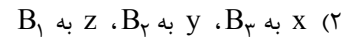
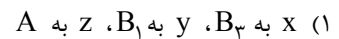


**سؤالات شیمی - شیمی معدنی**

۱- کدام گزینه صحیح نیست؟

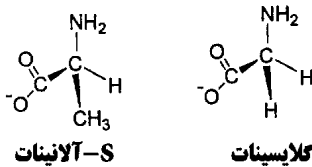
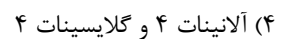
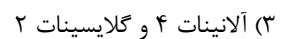
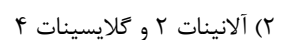
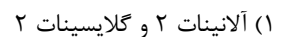


۲- اوربیتال‌های p در گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  به چه نمایش‌هایی تعلق دارند؟

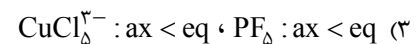
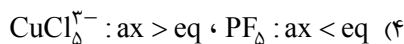
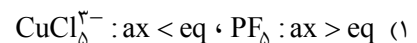
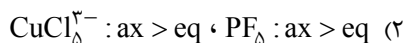


$D_3$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A	۱	۱	۱	۱
$B_1$	۱	۱	-۱	-۱
$B_2$	۱	-۱	۱	-۱
$B_3$	۱	-۱	-۱	۱

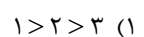
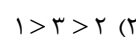
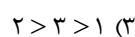
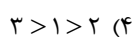
۳- تعداد دیاستریومر در کمپلکس‌های هشت وجهی  $Co^{III}(gly)_3$  و  $Co^{III}((S)-ala)_3$  کدام است؟



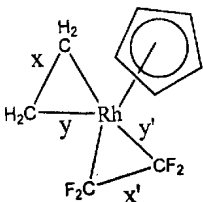
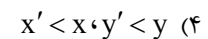
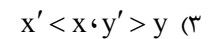
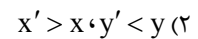
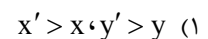
۴- در مولکول‌های  $PF_5$  و  $CuCl_3^{2-}$  طول پیوندهای محوری (ax) و استوایی (eq) چگونه هستند؟



۵- ترتیب طول پیوند C-C یون کمپلکس  $[PtCl_3(C_2R_2)]^-$  برای (۱) R = CN, (۲) R = H, (۳) R = Cl چگونه است؟



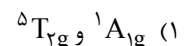
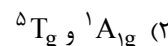
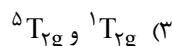
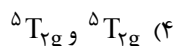
۶- در کدام گزینه طول پیوندها به طور صحیح مقایسه شده‌اند؟



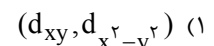
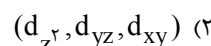
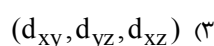
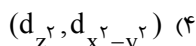
۷- کدام یک از گونه‌های زیر، با  $[\eta^3-C_5H_5]Cr(CNMe)_5^{3+}$  هم لپ است؟



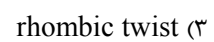
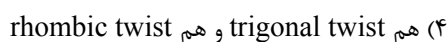
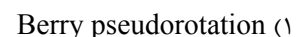
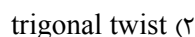
۸- ترم طیفی حالت پایه برای کمپلکس‌های  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  و  $[CoF_6]^{3-}$  به ترتیب عبارتند از:



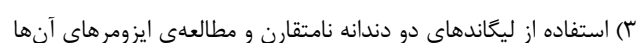
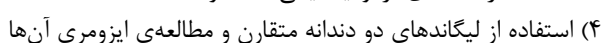
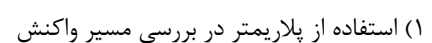
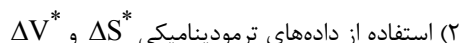
۹- در یک کمپلکس  $ML_8$  با ساختار مکعبی که آرایش الکترونی فلز  $d^4$  و L لیگاندی با خاصیت  $\sigma$ -donor باشد، بالاترین اوربیتال (های) اشغال شده آن کدام است؟



۱۰- کدام یک از مکانیسم‌های زیر می‌توانند ایزومرهای  $\Delta$  و  $\Lambda$  کمپلکس  $[Co(en)_3]^{3+}$  را بدون شکستن پیوند به هم تبدیل کند؟

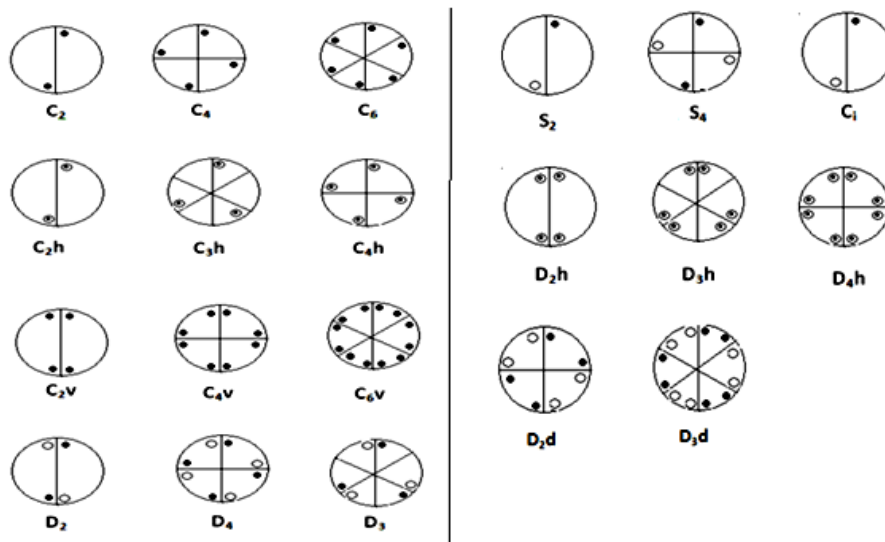


۱۱- در کمپلکس‌های هشت وجهی دارای لیگاندهای دو دندانه، با استفاده از کدام یک از شیوه‌های زیر می‌توان مکانیسم پیش‌بینی تبدیل ایزومرها به یکدیگر را از هم تشخیص داد؟

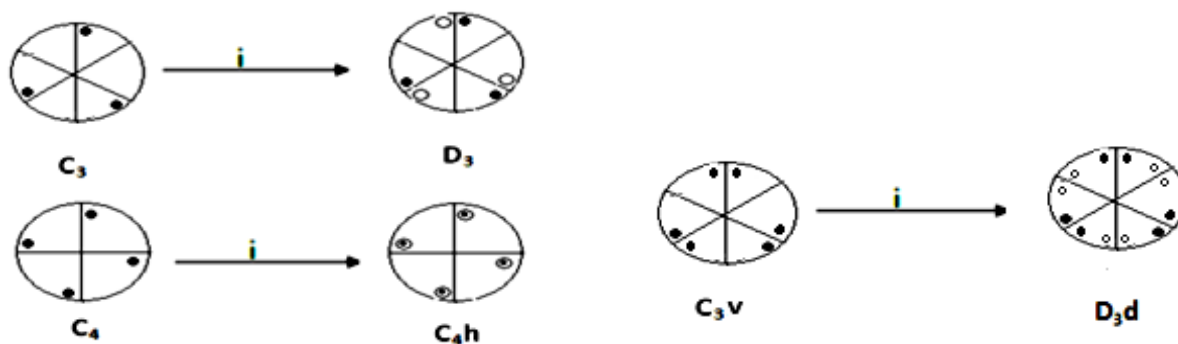


## پاسخنامه شیمی - شیمی معدنی

۱- گزینه «۳» برای درک بهتر عمل‌های تقارنی روی مولکول‌ها و بلورها از تصاویر برجسته نما استفاده می‌شود. تصاویر برجسته نما برای انجام اعمال جمع و تفریق در مولکول‌ها و بلورها روش مناسبی می‌باشد. تصاویر برجسته نما را معمولاً با تصویر محور  $Z$  (محور اصلی) بر روی صفحه  $XY$  رسم می‌کنند. وقتی نقطه‌ای را که در کره قرار گرفته است، بر روی صفحه  $XY$  تصویر می‌کنند، بر حسب اینکه این نقطه در نیم کره  $+Z$  یا  $-Z$  واقع شده باشد، آن را به ترتیب با علامت‌های  $\bullet$  و  $\circ$  نشان می‌دهند. برخی از تصاویر برجسته نمای مربوط به گروه‌های نقطه‌ای مختلف در زیر نشان داده شده است.

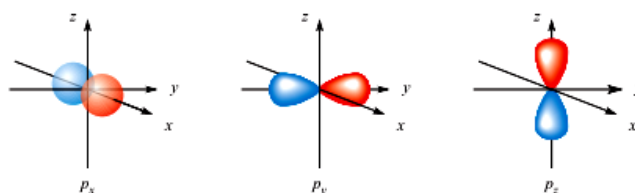


در سوال داده شده  $S_6$  همان  $I$  یا مرکز وارونگی می‌باشد، زیرا همان طور که در تصویر برجسته نمای زیر که مربوط به عمل تقارنی  $S_6$  می‌باشد، اگر از نقطه توپر یک خط مستقیم به مرکز مولکول بکشیم و سپس در همان راستا و به همان اندازه امتداد دهیم به اتم مشابهی می‌رسیم، در این صورت  $S_6 = I$  می‌باشد. سایر گزینه‌ها به صورت زیر می‌باشند.



مشاهده می‌شود که اگر به تصویر برجسته نمای  $C_4$  مرکز وارونگی اضافه شود، گروه نقطه‌ای  $C_4h$  بدست می‌آید که در گزینه سه به اشتباه  $D_4h$  گزارش شده است. در گزینه ۲ اگر در جواب به جای  $D_3$  از  $S_6$  استفاده می‌شد، جواب صحیح‌تری بود، ولی منظور طراح همان گزینه ۳ بوده است.

۲- گزینه «۲» در زیر اوربیتال‌های اتمی  $P$  نشان داده شده اند.



گروه نقطه‌ای  $D_2$  دارای محور چرخشی  $C_2$  و هم چنین دارای دو محور چرخشی  $C_2$  عمود بر محور چرخشی  $C_2$  می‌باشد. گروه نقطه‌ای  $D_2$  دارای عمل‌های تقارن  $E, C_2(x), C_2(y), C_2(z)$  می‌باشد و یک گروه آبله است، به طوری که حاصلضرب محورهای  $C_2$  عمود بر هم تعویض پذیرند.

سوالات شیمی - شیمی معدنی

کله ۱- کدام کمپلکس دارای تقارن  $C_3$  است؟



کله 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؟



کله ۳- چرخش حول محور z در مولکول آب معادل با کدام گونه تقارنی 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)  $B_2$

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

$T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_6$	$6\sigma_d$
$A_1$	۱	۱	۱	۱	۱
$A_2$	۱	۱	۱	؟	-۱
E	؟	-۱	۲	۰	۰
$T_1$	۳	۰	-۱	۱	-۱
$T_2$	۳	۰	-۱	-۱	۱

- (۱) -۱, -۲  
 (۲) +۲, -۲  
 (۳) -۱, ۲  
 (۴) ۰, ۲

کله 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؟

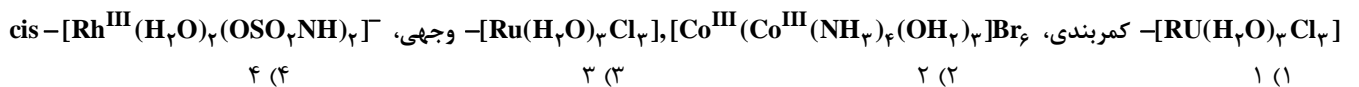
$D_{2d}$	E	$2S_6$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$

- (۱) ۵, ۵, ۵ (۲) ۵, ۸, ۵ (۳) ۵, ۵, ۸ (۴) ۵, ۸, ۸

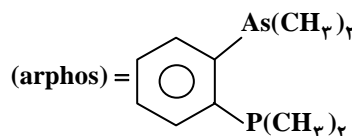
کله ۶- کدام ترکیب دارای پیوند چهارگانه فلز - فلز است؟



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



کله ۸- کمپلکس  $\text{Re}(\text{arphos})_2\text{Br}_2$  چند همپار (ایزومر) هندسی دارد؟



- (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

کله ۹- طیف جذبی d-d یکی از کمپلکس‌های زیر دارای سه نوار جذبی در  $38000\text{cm}^{-1}$  و  $25000\text{cm}^{-1}$  و  $17000\text{cm}^{-1}$  است. این کمپلکس کدام است؟



پاسخنامه شیمی - شیمی معدنی

۱- گزینه «۳» کمپلکس‌هایی با لیگاندهای دو دندانه متقارن از نوع  $M(AA)_3$  دارای گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  و کمپلکس‌هایی با لیگاندهای دو دندانه نامتقارن و به صورت کلی  $M(AB)_3$  دارای گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  می‌باشند. در این سوال نیز کمپلکس گزینه‌ی ۳ یعنی کمپلکس  $[Co(gly)_3]$  با داشتن لیگاند دو دندانه نامتقارن  $gly$  یعنی گلاسیسینات که به صورت  $(N-O)$  به فلز کوئوردینه می‌شود، دارای گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  می‌باشد. در حالی که کمپلکس گزینه‌ی یک با داشتن لیگاند دو دندانه متقارن  $en$  یعنی اتیلن دی آمین دارای گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  می‌باشد. کمپلکس گزینه‌ی دو دارای گروه نقطه‌ای  $D_{2h}$  و کمپلکس گزینه‌ی چهار دارای گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  می‌باشد.

۲- گزینه «۱» یک گروه نقطه‌ای چهار شرط اساسی دارد: (۱) بسته بودن: نتیجه ترکیب شدن هر دو عنصری از گروه، عنصر دیگری از آن گروه باشد یعنی چنانچه  $A$  و  $B$  عضو یک گروه باشند و  $C$  نیز باید عضو گروه باشد. (۲) شرکت پذیر بودن: قانون شرکت پذیری ضرب در حاصلضرب عناصر گروه حاکم باشد. یعنی اگر  $A, B, C$  سه عنصر دلخواه گروه باشند، در مورد ضرب آن‌ها در یکدیگر داریم:  $(AB)C = A(BC)$  (۳) یکسانی: یک گروه باید دارای عنصر ویژه‌ی  $E$  باشد به طوری که نتیجه‌ی ضرب آن در هر عنصر دلخواه آن گروه، همان عنصر است و علاوه بر آن حاصلضرب این عنصر با سایر عناصر گروه تعویض پذیر باشد.

$$AE = EA = A$$

(۴) وارونه شدن: هر عنصری از گروه باید وارونه‌ی خود را نیز در گروه داشته باشد.  $AA^{-1} = A^{-1}A = E$  حاصلضرب دو عنصر که وارون یکدیگر هستند برابر  $E$  است و ضرب آن‌ها تعویض پذیر می‌باشد. در نتیجه با این توضیحات اعمال تقارنی  $\{E, i, C_2, C_4, C_6, S_4, S_6, \sigma_h\}$  یک گروه نقطه‌ای را تشکیل می‌دهند.

۳- گزینه «۲» با توجه به جدول کاراکتر گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  خواهیم داشت:

$C_{3v}(3mm)$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$b = 4$
$A_1$	۱	۱	۱	۱	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	۱	۱	-۱	-۱	$R_z, xy$
$B_1$	۱	-۱	۱	-۱	$x, R_y, zx$
$B_2$	۱	-۱	-۱	۱	$y, R_x, yz$

با توجه به سوال مطرح شده چرخش حول محور  $Z$  برای تمامی مولکول‌ها و کمپلکس‌هایی با تقارن  $C_{3v}$  یعنی  $R_z$  دارای نمایش تقارنی  $A_1$  می‌باشد. به راحتی می‌توان سیستم ساده‌ی سه اتمی مانند مولکول  $H_2O$  را در نظر گرفت و با ترسیم محور  $Z$  در آن چهار عمل تقارنی  $E, C_2$  حول محور  $Z, \sigma_v$  و  $\sigma_v'$  را روی آن اجرا کرد،  $E$  و  $C_2$  تقارن را تغییر نمی‌دهند بنابراین کاراکتر ۱ را دارند ولی دو صفحه تقارن مولکول را چرخش می‌دهند بنابراین کاراکتر -۱ و در واقع نمایش تقارنی  $A_2$  را دارد.

۴- گزینه «۳» جدول کاراکتر گروه نقطه‌ای  $T_d$  در زیر داده شده است:

$T_d(43m)$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$b = 24$
$A_1$	۱	۱	۱	۱	۱	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	۱	۱	۱	-۱	-۱	
E	۲	-۱	۲	۰	۰	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	۳	۰	-۱	۱	-۱	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	۳	۰	-۱	-۱	۱	$(x, y, z) (xy, yz, zx)$

با توجه به اینکه نمایش تقارنی  $E$  دو بعدی می‌باشد به راحتی می‌توان دریافت که کاراکتر آن برای عنصر تقارنی یکسانی  $E$  ۲ می‌باشد. همانطور که نمایه‌های یک بعدی مانند  $A, B, \dots$  در گروه‌های نقطه‌ای مختلف دارای کاراکتر ۱ و نمایش سه بعدی  $T$  دارای کاراکتر ۳ می‌باشد. همچنین با توجه به جدول و نمایش  $A$  کاراکتر  $S_4$  به راحتی -۱ به دست می‌آید.

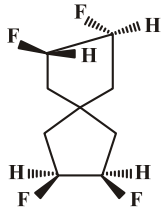
سوالات شیمی - شیمی معدنی

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

- (۱)  $C_{2h}$  (۲)  $S_4$  (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)  $S_4$



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

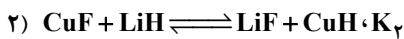
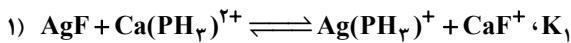
$C_{2v}$	E	$2C_2$	$2\sigma_v$
$\Gamma_1$	۱	۱	۱
$\Gamma_2$	۱	a	b
$\Gamma_3$	۲	-۱	۰

- (۱)  $a=1, b=1$  (۲)  $a=-1, b=1$  (۳)  $a=-1, b=-1$  (۴)  $a=1, b=-1$

۴- در کمپلکس‌های هشت وجهی با لیگاندهای  $\pi$ -donor،  $\sigma$ -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 روبرو صحیح است؟



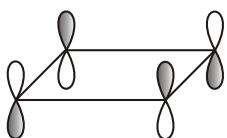
- (۱)  $K_2 > 1, K_1 < 1$  (۲)  $K_2 < 1, K_1 < 1$  (۳)  $K_2 > 1, K_1 > 1$  (۴)  $K_2 < 1, K_1 > 1$

۶- در گروه نقطه‌ای  $C_4$ ،  $\epsilon^2$  برابر کدام یک از موارد زیر است؟  $\epsilon = \cos\left(\frac{k\pi}{n}\right) + i \sin\left(\frac{k\pi}{n}\right)$

- (۱) i (۲) ۱ (۳) -۱ (۴)  $\epsilon^*$

۷- اوربیتال مولکولی  $\pi$  نشان داده شده سیکلوپنتادی آن در شکل زیر به کدام نمایش گروه نقطه‌ای  $D_{5h}$  متعلق است؟

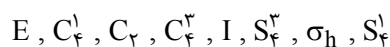
$D_{5h}$	E	$2C_5$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_5$	$\sigma_h$	$2\sigma_d$	$2\sigma_d'$
$A_{1g}$	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
$A_{2g}$	۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	۱	-۱	-۱
$B_{1g}$	۱	-۱	۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	۱	-۱
$B_{2g}$	۱	-۱	۱	-۱	۱	۱	-۱	۱	-۱	۱
$E_g$	۲	۰	-۲	۰	۰	۲	۰	-۲	۰	۰
$A_{1u}$	۱	۱	۱	۱	۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱
$A_{2u}$	۱	۱	۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱
$B_{1u}$	۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱
$B_{2u}$	۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱
$E_u$	۲	۰	-۲	۰	۰	-۲	۰	۲	۰	۰



- (۱)  $B_{2u}$  (۲)  $B_{2g}$  (۳)  $A_{2u}$  (۴)  $A_{2g}$

پاسخنامه شیمی - شیمی معدنی

۱- گزینه «۱» گروه نقطه‌ای  $C_{4h}$  دارای عناصر تقارنی زیر می‌باشد:



گروه نقطه‌ای  $C_{2h}$  دارای عناصر تقارنی  $E, C_2, I, \sigma_h$  است و بنابراین زیرگروه  $C_{4h}$  می‌باشد. گروه نقطه‌ای  $S_4$  نیز عناصر تقارنی  $C_4^1, S_4^2, S_4^3, S_4^4$  را داراست. بنابراین این گروه هم زیرگروه  $C_{4h}$  می‌باشد. گروه نقطه‌ای  $C_2$  هم که قطعا زیر گروه  $C_{4h}$  می‌باشد و تنها گروه  $C_{2h}$  زیر گروه  $C_{4h}$  نمی‌باشد. زیرا عناصر این گروه به صورت  $S_4^5, S_4^4, S_4^3, S_4^2, S_4^1, E$  می‌باشند که برخی از عناصر با گروه  $C_{4h}$  مشترک نبوده و بدین ترتیب  $C_{2h}$  زیر گروه  $C_{4h}$  نمی‌باشد.

۲- گزینه «۲» مولکول مربوطه تنها دارای یک محور تقارنی چرخشی  $C_2$  بوده و در نتیجه به گروه نقطه‌ای  $C_2$  نیز تعلق دارد. چنانچه در یک چهاروجهی منتظم چرخش به اندازه‌ی ۹۰ درجه به دور محور  $xy$  و به دنبال آن عمل وارونگی انجام گیرد، وضعیت آغازی از وضعیت بعد غیرقابل تمیز خواهد بود.

۳- گزینه «۴» گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  دارای جدول کاراکتر زیر می‌باشد:

$C_{3v}$ ( $\chi_m$ )	E	$2C_3$	$3C_2$	$h = 6$	
$A_1$	۱	۱	۱	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	۱	۱	-۱	$R_z$	
E	۲	-۱	۰	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

این گروه دارای نمایش‌های تقارنی  $A_1$  و  $A_2$  و  $E$  می‌باشد که با استفاده از روش‌های موجود مانند روش ماتریس یا روش تعامد به راحتی می‌توان کاراکترهای آن‌ها را به دست آورد. یکی از این روش‌ها استفاده از ماتریس‌ها می‌باشد که به این ترتیب نمایش‌های تقارنی  $a$  و  $b$  به صورت ۱ و -۱ به دست می‌آید.

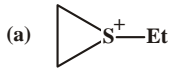
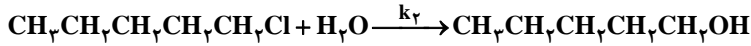
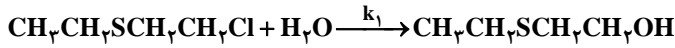
۴- گزینه «۱» در میدان هشت‌وجهی لیگاندها در سه دسته کلی قرار می‌گیرند. دسته اول که البته همه لیگاندها این گونه هستند، لیگاندهای فقط سیگما دهنده ( $\sigma$ -donor) ها هستند مانند  $H_2O$  و  $NH_3$  و بسیاری از لیگاندهای دیگر که این‌ها تأثیر زیادی در شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  نداشته و فاصله بین  $t_{2g}$  (غیرپیوندی) و  $e_g^*$  (ضدپیوندی) همان  $\Delta_o$  می‌باشد. در واقع در برهمکنش این لیگاندها با اتم مرکزی اوربیتال‌های  $t_{2g}$  فلز ناپیوندی باقی می‌ماند. اما دسته دوم و سوم لیگاندها، وضع کاملا متفاوتی دارند. یک سری از لیگاندها در کنار ویژگی  $\sigma$ -donor بودن خود، دارای خصلت  $\pi$ -donor هم هستند. از مثال‌های معروف این لیگاندها می‌توان هالیدها را نام برد که اینها به دلیل داشتن جفت الکترون‌های آزاد اضافی می‌توانند آن را در اختیار فلز مرکزی قرار دهند. این لیگاندها اوربیتال‌های  $t_{2g}$  فلز را ضدپیوندی می‌کنند و در واقع با بالا بردن سطح انرژی تراز  $t_{2g}$  فلز و نزدیک کردن آن به تراز  $e_g$  از میزان  $\Delta_o$  می‌کاهند و این‌ها همان لیگاندهایی هستند که در پایین سری اسپکتروشیمیایی قرار دارند و لیگاند ضعیف محسوب می‌شوند. در این حالت  $\Delta_o$  برابر با اختلاف  $t_{2g}^*$  و  $e_g^*$  می‌باشد. دسته سوم لیگاندها هم لیگاندهای  $\pi$ -donor می‌باشند که این لیگاندها دارای اوربیتال‌های خالی بوده و بدین ترتیب از فلز الکترون می‌پذیرند. در نتیجه اوربیتال‌های  $t_{2g}$  فلز را پایدار کرده و بدین ترتیب اختلاف انرژی بین دو تراز  $t_{2g}$  و  $e_g$  در فلز را افزایش داده و  $\Delta_o$  افزایش می‌یابد. لین لیگاندها در بالای سری اسپکتروشیمیایی لیگاند قرار دارند و از لیگاندهای قوی محسوب می‌شوند. لیگاندهایی مانند  $CO, CN^-, PR_3$  و ... که در این دسته قرار دارند و در اینجا فاصله بین  $t_{2g}$  با خصلت پیوندی فلز و  $e_g^*$  فلز همان  $\Delta_o$  می‌شود. در نمودار زیر سه نوع برهمکنش و در واقع سه دسته این لیگاندها و برهمکنش آن‌ها با فلز داده شده است.



## سوالات شیمی - شیمی معدنی

## شیمی آلی

کجه ۱- علت تفاوت در ثابت سرعت واکنش‌های زیر،  $(\frac{k_1}{k_2} = 3000)$  کدام است؟



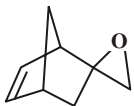
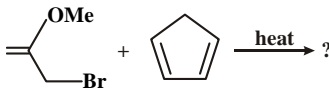
(۱) در واکنش اول، حد واسط (a) تشکیل می‌شود.

(۲) ماده دارای گوگرد، در آب حل می‌شود و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

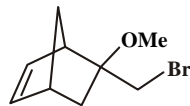
(۳) خصلت الکترون کشندگی گوگرد در ماده اولیه واکنش اول، سرعت آن را افزایش می‌دهد.

(۴) تفاوت در سرعت دو واکنش به دلیل تفاوت در کنفورماسیون مواد اولیه آن‌هاست.

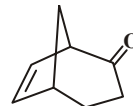
کجه ۲- فرآورده اصلی واکنش مقابل، کدام است؟



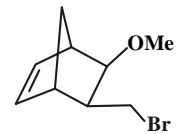
(۴)



(۳)

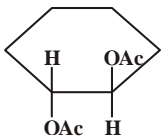
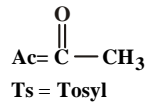
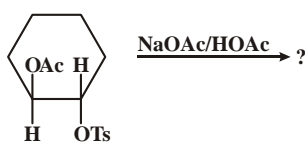


(۲)

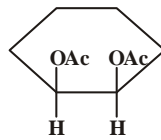


(۱)

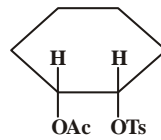
کجه ۳- محصول اصلی واکنش جانشینی هسته‌دوستی زیر، کدام است؟



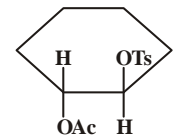
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)

کجه ۴- براساس تئوری اوربیتال مولکولی، ترتیب پایداری حد واسط‌های زیر، کدام است؟



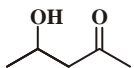
C &gt; B &gt; A (۴)

C &gt; A &gt; B (۳)

B &gt; C &gt; A (۲)

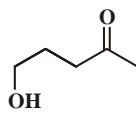
A &gt; C &gt; B (۱)

کجه ۵- ترتیب افزایش دمای جوش ترکیب‌های زیر، کدام است؟



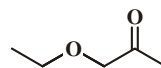
A

A &gt; C &gt; B &gt; D (۴)



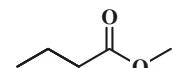
B

B &gt; A &gt; C &gt; D (۳)



C

B &gt; A &gt; D &gt; C (۲)



D

A &gt; B &gt; D &gt; C (۱)

پاسخنامه شیمی - شیمی معدنی

شیمی آلی

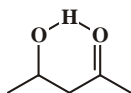
۱- گزینه «۱» تفاوت در کنفورماسیون مولکول‌های خطی و غیرکایرال نمی‌تواند باعث تفاوت در سرعت واکنش شود، پس گزینه «۴» نادرست است. خصلت الکترون کشندگی گوگرد می‌تواند باعث ناپایدارتر شدن کربوکاتیون و در نتیجه کاهش سرعت واکنش شود ولی نمی‌تواند باعث افزایش سرعت واکنش شود. در نتیجه گزینه «۳» نیز نادرست است. ماده‌ی دارای گوگرد، قطبی‌تر بوده و در نتیجه حلالیت بیشتری در آب دارد ولی از آنجایی‌که زنجیر آلکیل خیلی بلند نیست، به حد کافی در آب حل شده و نمی‌تواند تا این حد (۳۰۰۰ برابر) باعث تفاوت در سرعت واکنش شود، پس گزینه «۲» نیز نادرست است. اتم گوگرد با داشتن دو جفت الکترون آزاد می‌تواند به بیرون راندن کلر و پایدار کردن کربوکاتیون بوجود آمده از طریق تشکیل حلقه باعث افزایش سرعت واکنش شود، البته اگر به‌جای گوگرد، اکسیژن باشد، ثابت سرعت کم‌تر خواهد بود.

۲- گزینه «۳» واکنش دیلز - آلدِر (افزایش ۲ و ۴) می‌باشد که در آن یک حلقه اضافی تشکیل شده و یک پیوند دوگانه در محصول وجود دارد، سایر قسمت‌ها بدون تغییر باقی می‌ماند. پس با یک نگاه گزینه‌های (۲) و (۴) حذف می‌شوند. از بین گزینه (۱) و (۳)، گزینه (۱) نیز نادرست است چون OMe با Br سه کربن فاصله دارد، در حالی‌که باید دو کربن فاصله داشته باشد، پس گزینه (۳) صحیح است.

۳- گزینه «۴» OTs یک گروه ترک‌کننده بسیار مناسبی می‌باشد و OAc جایگزین آن می‌شود (و استیک اسید نیز به‌عنوان حلال عمل می‌کند). پس در محصول باید OTs حذف شده باشد، بنابراین گزینه‌های (۱) و (۲) نادرست می‌باشند. از بین گزینه‌های (۳) و (۴)، گزینه (۴) صحیح می‌باشد، چون OAc موجود بر روی مولکول، توسط جفت الکترون‌های اکسیژن به بیرون راندن OTs کمک کرده، در قسمت بالای حلقه مزاحمت فضایی ایجاد می‌کند، بنابراین OAc دیگر از سمت مخالف (پایین حلقه) حمله کرده و به آن اضافه می‌شود. پس در محصول OAc‌ها باید به‌صورت ترانس باشند.

۴- گزینه «۱» RO یک گروه دهنده الکترون می‌باشد، بنابراین به سادگی می‌توان دریافت که کربوکاتیون A از رادیکال آزاد و کربانیون پایدارتر است و با دانستن همین نکته بدون استفاده از تئوری اوربیتال مولکولی می‌توان گزینه صحیح را پیدا کرد.

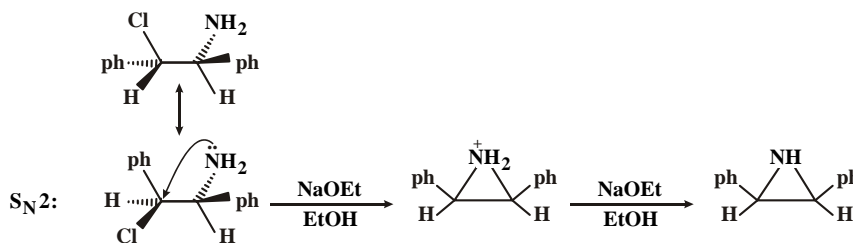
۵- گزینه «۲» به‌طور کلی هر چه ترکیب قطبی‌تر باشد، دمای جوش بالاتری دارد، بنابراین الکل‌ها دمای جوش بالاتری نسبت به استرها دارند یعنی



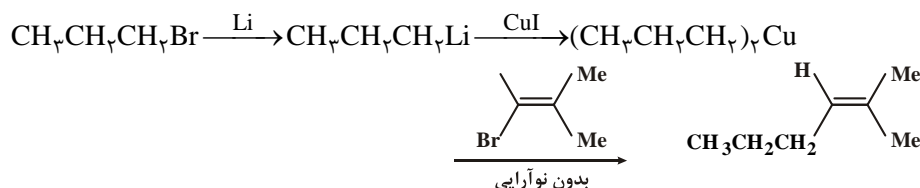
A, B > C, D, گزینه «۴» حذف می‌شود. از آنجایی‌که ترکیب A تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌دهد:

پس پیوند هیدروژنی بین مولکولی کمتری داده و دمای جوش پایین‌تری دارد. پس گزینه «۱» نیز حذف می‌شود. از طرفی دیگر اتر - کتون، قطبیت بالاتری نسبت به استر داشته‌اند، در نتیجه دمای جوش بالاتری دارد و گزینه (۲) صحیح می‌باشد.

۶- گزینه «۲»



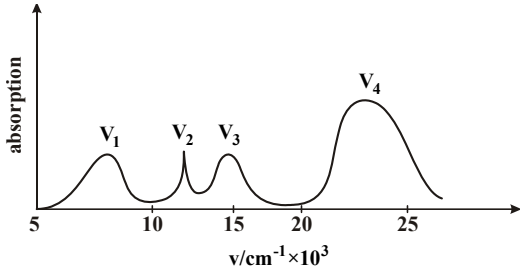
۷- گزینه «۳» در حضور معرف گیلمان واکنش بدون نوآرایی انجام می‌شود.



سوالات شیمی - شیمی معدنی

شیمی معدنی پیشرفته - سینتیک - ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی - طیف‌سنجی در شیمی معدنی

کجه ۱- با توجه به شکل زیر که طیف الکترونی یک کمپلکس هشت‌وجهی Ni(II) را نشان می‌دهد، کدام عبارت، صحیح است؟  
 (۱) مقدار  $\Delta_o$  را نشان می‌دهد.



(۲) اختلاف انرژی  $V_3$  و  $V_1$  برابر  $\Delta_o$  است.

(۳)  $V_4$  مربوط به یک جهش تغییر اسپین است.

(۴) همه جهش‌ها از لحاظ اسپین مجاز هستند.

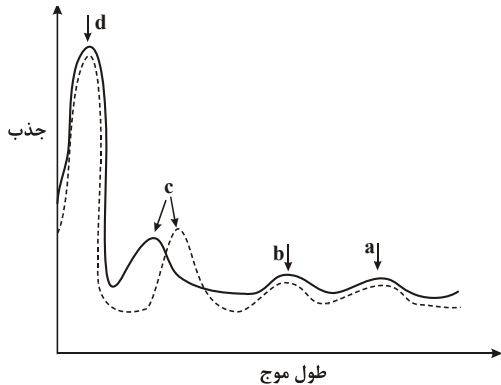
کجه ۲- اولین جهش الکترونی در کدام مورد دارای بیشترین شدت است؟

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

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



کجه 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؟



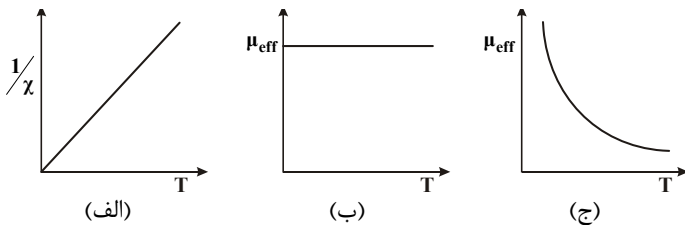
(۱) نوار c مربوط به یک جهش d-d است.

(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.

کجه ۵- کدام گزینه در مورد شکل‌های زیر صحیح نیست؟ (دما = T، ممان مغناطیسی مؤثر =  $\mu_{eff}$ ، قطبش پذیری مغناطیسی =  $\chi$ )



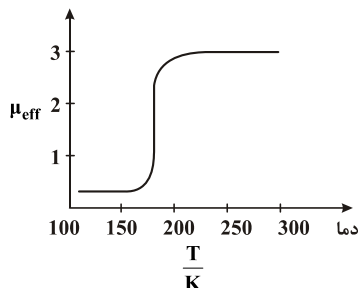
(۱) منحنی (الف) با قانون کوری مطابقت دارد.

(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  $\mu_{eff}$  وابستگی دمایی دارد.

کجه ۶- رفتار ممان مغناطیسی مؤثر  $\mu_{eff}$  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- فنانتروپین)



(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

## پاسخنامه شیمی - شیمی معدنی

## شیمی معدنی پیشرفته - سینتیک - ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی - طیف‌سنجی در شیمی معدنی

۱- گزینه «۳» در کمپلکس‌های هشت‌وجهی با آرایش  $d^8$  سه جهش میدان لیگاندی مشاهده می‌شود که از نظر انرژی به ترتیب  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ،  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  و  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  است که انرژی اولین جهش برابر با  $\Delta_0$  کمپلکس است. به این ترتیب گزینه‌های ۱ و ۲ غلط است. اما در مواردی چهار پیک مشاهده می‌شود که احتمالاً به جفت شدن اسپین - اوربیت مربوط است که باعث اختلاط ترم‌های جزئی  ${}^3T_{1g}(F)$  و  ${}^1E_g$  می‌شود که در اینجا پیک  $\nu_2$  به همین دلیل مشاهده می‌شود و مربوط به یک جهش تغییر اسپین است.

۲- گزینه «۴» جهش‌های الکترونی  $d \rightarrow d$  در ترکیبات کنوردیناسیونی را جهش الکترونی میدان لیگاندی گویند. زیرا در حضور میدان لیگاندی است که اوربیتال‌های  $d$  اتم مرکزی کمپلکس‌ها شکافته شده و الکترون از تراز  $d$  پایین به تراز  $d$  بالاتر جهش می‌یابد. نوارهای میدان لیگاندی شدت جذبی پایینی دارند. زیرا از نظر قاعده گزینش تقارن (قاعده لاپورت) غیرمجاز هستند. ضریب جذب مولی آن‌ها بین  $5$  الی  $100 M^{-1}cm^{-1}$  است و اگر این نوارها از نظر قاعده گزینش اسپینی نیز غیرمجاز باشند، شدت آن‌ها نیز مجدداً کاهش می‌یابد. بررسی طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های عناصر واسطه نشان می‌دهند که تفاوت شدت نوارهای جذبی انتقال بار با نوارهای جذبی میدان لیگاندی زیاد است. در کمپلکس‌های هشت‌وجهی یا نزدیک به هشت‌وجهی و همچنین مسطح‌مربعی ضریب جذب مولی ماکزیمم،  $\epsilon_{max}$  که با شدت متناسب است برای جهش‌های میدان لیگاندی، کمتر یا حدود  $100 M^{-1}cm^{-1}$  است. در کمپلکس‌های چهاروجهی که مرکز تقارن ندارند، ممکن است که مقدار  $\epsilon_{max}$  آن‌ها از  $250$  هم بیشتر شود. به عبارت بهتر، شدت نوارهای جذبی میدان لیگاندی در کمپلکس‌های چهاروجهی شدیدتر (بیشتر) از کمپلکس‌های هشت‌وجهی است. نوارهای جذبی انتقال بار به خاطر این‌که از نظر قاعده گزینش تقارن مجاز هستند، شدت بسیار بالایی دارند. در نتیجه  $\epsilon_{max}$  آن‌ها بین  $1000$  تا  $50000$  قرار می‌گیرد. در واقع جهش‌های انتقال بار از شدت بیشتری نسبت به جهش‌های میدان لیگاندی برخوردارند.

$\epsilon_{max} \leq 100$	جهش‌های میدان لیگاندی کمپلکس‌های $O_h$ و $D_{4h}$
$\epsilon_{max} \leq 250$	جهش‌های میدان لیگاندی کمپلکس $T_d$
$1000 < \epsilon_{max} < 50000$	جهش‌های انتقال بار

۳- گزینه «۳» در گزینه ۱ هر سه کربونیل در یک صفحه (صفحه ابتدایی) قرار دارند و با یک محور  $C_p$  به یکدیگر تبدیل می‌شوند، پس یک پیک مربوط به پیوند  $C-O$  مشاهده می‌شود. در گزینه ۲ نیز هر سه کربونیل در یک صفحه قرار دارند و لذا یک پیک در طیف IR مشاهده می‌شود. اما در گزینه سوم، سه کربونیل در یک صفحه نمی‌باشد و دو کربونیل در یک صفحه یک پیک و کربونیل دیگر یک پیک دیگر، در طیف IR به وجود می‌آورد و در نتیجه دو پیک در مجموع مشاهده می‌شود. در گزینه چهار نیز که ساختار چهاروجهی دارد هر چهار کربونیل با هم یکسان و متناظر می‌باشند و فقط یک پیک حاصل می‌شود.

۴- گزینه «۴» نوارهای جذبی انتقال بار به خاطر تبعیت از قوانین منع لاپورت و منع اسپین نسبت به جهش‌های  $d-d$  شدت جذب بالا و انرژی بیشتری دارند. بر همین اساس جهش‌های  $d$  و  $c$  جزو جهش‌های انتقال بار و جهش‌های  $a$  و  $b$  جزو جهش‌های  $d-d$  هستند. همچنین جهش‌های انتقال بار برخلاف جهش‌های  $d-d$  با تغییر قطبیت حلال می‌توانند تغییر کنند و این شاهدهی دیگر دال بر این است که  $c$  یک جهش انتقال بار است.

## انواع جهش‌های الکترونی

به‌طور کلی جهش‌های الکترونی در ترکیبات کنوردیناسیونی به دو دسته بزرگ: جهش انتقال بار و جهش میدان لیگاندی تقسیم می‌شوند.

## جهش‌های الکترونی انتقال بار

نوارهای جذبی انتقال بار، در ساده‌ترین حالت انتقال الکترون از یک اتم به اتم دیگر است. نمونه‌ای از این انتقال‌ها در کمپلکس‌های هالیدی مشاهده می‌شود که در آن الکترون از اوربیتال  $p$  یون هالید به یک اوربیتال خالی  $d$  یون فلزی انتقال می‌یابد. مثلاً در کمپلکس  $[CoF_6]^{3-}$  الکترون از اوربیتال  $2p$  یون  $F^-$  به اوربیتال خالی  $3d$  یون  $Co^{3+}$  (اوربیتال ضدپیوندی  $eg^*$  کمپلکس) جهش می‌یابد. از آنجایی که در جهش انتقال بار در کمپلکس  $[CoF_6]^{3-}$  الکترون