

## فصل اول

### «تقارن و نظریه گروه»

#### تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل اول

۱- گروه نقطه‌ای ساختار حاصل از ساده‌ترین واپیچش (Distortion) تقارن  $O_h$  کدام است؟

$D_{4h}$  (۴)       $D_{2h}$  (۳)       $D_{2d}$  (۲)       $C_{4v}$  (۱)

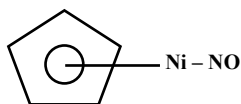
۲- گروه نقطه‌ای ترکیب  $IF_3O$  کدام است؟

$D_{3d}$  (۴)       $C_{3v}$  (۳)       $C_{2v}$  (۲)       $C_s$  (۱)

۳- عمل تقارنی  $S_6^5$  معادل کدام عمل تقارنی است؟

$\sigma_h$  (۴)       $i$  (۳)       $E$  (۲)       $C_2$  (۱)

۴- گروه نقطه‌ای ترکیب مقابل کدام است؟



$C_s$  (۲)       $C_2$  (۱)  
 $D_2$  (۴)       $C_{2v}$  (۳)

۵- گروه نقطه‌ای مولکول  $SF_6$  چیست؟

$D_{4h}$  (۴)       $T_d$  (۳)       $C_{2v}$  (۲)       $C_{3v}$  (۱)

۶- حاصل ضرب دو عمل تقارن  $\sigma_{xz} \times \sigma_{yz}$  کدام است؟

$C_2(z)$  (۴)       $\sigma_{xy}$  (۳)       $C_2(x)$  (۲)       $C_2(y)$  (۱)

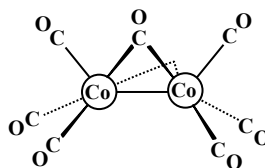
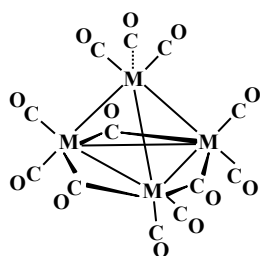
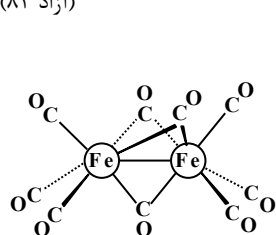
۷- گروه نقطه‌ای گونه‌های شیمیایی مقابل به ترتیب از راست به چپ کدام است؟  $BrF_3$ ,  $H_2O_2$

$C_{2h}$  و  $C_2$  (۴)       $D_{2h}$  و  $C_{2h}$  (۳)       $C_{2v}$  و  $C_{2v}$  (۲)       $C_{2v}$  و  $C_2$  (۱)

۸- کدام گروه نقطه‌ای زیر به عنوان زیر گروه نقطه‌ای  $D_{4h}$  محسوب نمی‌شود؟

$D_4$  (۴)       $C_{4v}$  (۳)       $D_{2d}$  (۲)       $D_{2h}$  (۱)

۹- گروه نقطه‌ای کمپلکس‌های زیر به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

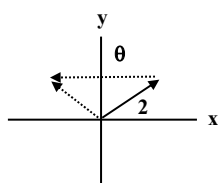


$D_{2h}$  و  $C_{3v}$  و  $C_{2v}$  (۱)  
 $C_{2h}$  و  $T_d$  و  $C_{2v}$  (۲)  
 $D_{2h}$  و  $C_{3v}$  و  $C_{2h}$  (۳)  
 $C_{2h}$  و  $T_d$  و  $D_2$  (۴)

۱۰- حاصل ضرب کدام اعمال تقارن زیر نادرست است؟

$C_2(x)C_2(y) = C_2(z)$  (۴)       $C_2(z)\sigma_{xy} = i$  (۳)       $i\sigma_{xy} = C_2(z)$  (۲)       $\sigma_{yz}\sigma_{xz} = S_2(z)$  (۱)

۱۱- کدام یک از ماتریس‌های زیر که حاصل  $C_n \times \sigma_h$  نمایش ماتریس  $S_n$  می‌باشد، از شکل زیر به دست می‌آید؟ چرخش به اندازه  $\theta$ ، محور چرخشی  $C_n(z)$



$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & -\cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (۲)$$

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (۱)$$

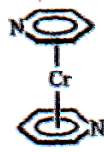
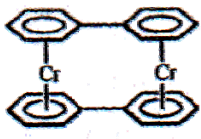
$$\begin{bmatrix} \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (۴)$$

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (۳)$$



(سراسری ۸۴)

۱۲- گونه‌های شیمیایی زیر به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه‌های نقطه‌ای تعلق دارند؟



$C_{2h}, C_{2h}, C_{2h}$  (۲)

$D_{2h}, D_{2h}, C_{2h}$  (۱)

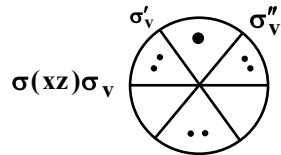
$D_{2h}, C_{2h}, C_2$  (۴)

$C_{2h}, D_{2h}, C_2$  (۳)

(سراسری ۸۴)

$\sigma'_v \sigma_v C_2(z)$

۱۳- با توجه به شکل روبه‌رو حاصل ضرب عمل‌های تقارن زیر برای دایره توپر بزرگ‌تر (•) کدام است؟



$\sigma_v$  (۲) E (۱)

$\sigma''_v$  (۴)  $C_2$  (۳)

(آزاد ۸۴)

۱۴- با استفاده از ماتریس عناصر تقارن  $\sigma_{zx}, \sigma_{zy}, C_2(z)$  حاصل ضرب مجموعه‌های زیر را به دست آورید. (در یک گروه تقارنی  $C_{2v}$ )

a)  $C_2(z) \times \sigma_{xz}$

$a = \sigma_{xz}$

$a = \sigma_{yz}$

b)  $\sigma_{yz} \times \sigma_{xz}$

$b = E$  (۲)

$b = C_2(z)$  (۱)

c)  $C_2(z) \times \sigma_{xz} \times \sigma_{yz}$

$c = C_2(z)$

$c = E$

$a = E$

$a = C_2(z)$

$b = \sigma_{yz}$  (۴)

$b = E$  (۳)

$c = C_2(z)$

$c = C_2$

(آزاد ۸۵)

۱۵- ماتریس زیر نشان‌دهنده کدام یک از عناصر تقارن می‌باشد؟

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

(۲) محور چرخشی متعارف و نامتعارف  $S_n + C_n$

(۱) محور چرخشی متعارف  $C_n$

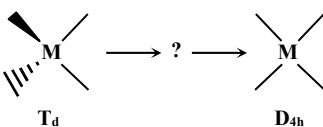
(۴) مرکز وارونگی و محور چرخشی  $C_n + i$

(۳) محور چرخشی نامتعارف  $S_n$

۱۶- چنانچه مولکولی که دارای تقارن چهاروجهی است به سمت تقارن مسطح تغییر شکل دهد، تقارن آن در بین راه قبل از رسیدن به تقارن مسطح

(سراسری ۸۷)

مربعی چیست؟



$C_2$  (۱)

$D_2$  (۲)

$C_{2v}$  (۳)

$D_{2d}$  (۴)

(سراسری ۸۷)

۱۷- گروه نقطه‌ای مولکول‌های  $(CH_3)_2PF_3$ ،  $N(SiH_3)_3$  و  $N(CH_3)_3$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

$C_{3v}, D_{3h}, D_{3h}$  (۴)

$D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}$  (۳)

$C_{3v}, C_{3v}, D_{3h}$  (۲)

$C_{3v}, D_{3h}, C_{2v}$  (۱)

(آزاد ۸۷)

۱۸- ماتریس‌های زیر مربوط به کدام عنصر تقارن است؟

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

A                      B                      C

A B C  
 $C_2 \sigma_{xz} C_1$  (۲)

A B C  
 $\sigma_{xz} \sigma_{yz} E$  (۱)

A B C  
 $C_2 i \sigma_{xy}$  (۴)

A B C  
 $C_2 i \sigma_{xz}$  (۳)

(سراسری ۸۸)

۱۹- کدام گزینه نادرست است؟

$C_2(z) \sigma_{xz} = \sigma_h$  (۴)

$C_2(z) \sigma_{xy} = \sigma_h$  (۳)

$C_2(x) \sigma_{xz} = \sigma_d$  (۲)

$C_2(z) \sigma_{yz} = \sigma_d$  (۱)



(آزاد ۸۸)

۲۰- حاصل عبارتهای زیر را با استفاده از ماتریس عناصر تقارن آنها به دست آورید.

$$C_2(z) \times \sigma_{xy} = ?$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xy} = ?$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xz} = ?$$

$$C_2(z) \times \sigma_{xy} = i$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xy} = E \quad (۴)$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xz} = \sigma_{yz}$$

$$C_2(z) \times \sigma_{xy} = C_2(x)$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xy} = C_2 \quad (۳)$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xz} = E$$

$$C_2(z) \times \sigma_{xy} = \sigma_{xz}$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xy} = E \quad (۲)$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xz} = C_2(z)$$

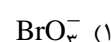
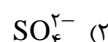
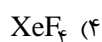
$$C_2(z) \times \sigma_{xy} = i$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xy} = E \quad (۱)$$

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xz} = C_2(z)$$

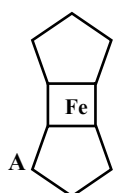
(سراسری ۸۹)

۲۱- کدام گونه شیمیایی یک محور  $C_3$  دارد؟

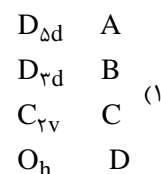
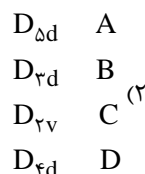
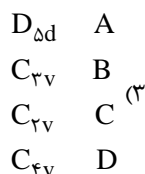
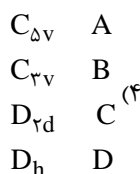
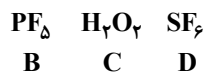


(آزاد ۸۹)

۲۲- گروه نقطه‌ای ترکیبات زیر را ارائه دهید.



فروسن



(سراسری ۹۰)

۲۳- گروه نقطه‌ای مولکول  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$  کدام است؟





## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل اول

۱- گزینه «۴» در واپیچش تقارن  $O_h$  دو حالت  $Z - in$  و  $Z - out$  وجود دارد که در هر دو حالت اتم‌های واقع در صفحه  $XY$  جابه‌جا نمی‌شوند. پس تقارن  $oh$  تبدیل به تقارن  $D_{4h}$  می‌شود.

۲- گزینه «۱» این مولکول هیبرید  $sp^3d$  دارد و به صورت دو هرمی مثلث القاعده است که در صفحه مرکزی آن یک اتم  $F$ ، یک اتم  $O$  و یک جفت الکترون آزاد قرار گرفته‌اند. دو اتم  $F$  دیگر نیز دو رأس هرم‌ها را تشکیل می‌دهند. پس این مولکول فقط یک صفحه تقارن دارد که همان صفحه  $XY$  است (حاوی  $O$ ،  $F$  و جفت الکترون) و گروه نقطه‌ای آن  $C_s$  می‌شود.

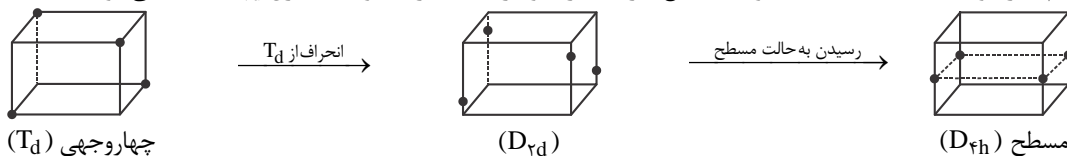
۳- گزینه «۴» عمل تقارنی  $S_n$  دقیقاً معادل یک  $C_n$  و یک  $\sigma_h$  است. بنابراین:  $S_6 = C_6 \cdot \sigma_h$ . وقتی که ۵ بار این عمل را انجام دهیم، داریم:

$$S_5^5 = C_5^5 \cdot \sigma_h^5 = E \cdot \sigma_h^5 = E \cdot \sigma_h = \sigma_h$$

چون  $C_5^5$  مولکول را به حالت اولش باز می‌گرداند و  $\sigma_h^5$  هم معادل  $\sigma_h$  است.

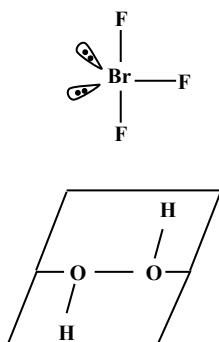
۴- گزینه «۳» این ترکیب یک محور تقارن  $C_6$  دارد که از  $N$ ،  $O$  و  $Ni$  رد می‌شود. همچنین دارای ۵ صفحه تقارن  $\sigma_v$  است که پیوندهای  $H-C$  حلقه را دربر می‌گیرند. پس گروه نقطه‌ای آن  $C_{6v}$  می‌شود.

۵- گزینه «۴» برای گروه‌های پرتقارن یا مکعبی مانند  $T_d$  یا چهاروجهی، همچنانکه در مورد انحراف از حالت چهاروجهی گفته می‌شود، برای رسیدن به حالت مسطح، اتم‌ها از گوشه‌های مکعب به سمت وسط اضلاع حرکت کرده و در نتیجه در حد واسط تقارن  $D_{2d}$  ایجاد می‌شود.



۶- گزینه «۴» عمل تقارنی  $\sigma_{xz}$ ،  $(y)$  را به  $(-y)$  تبدیل می‌کند و عمل تقارنی  $\sigma_{yz}$ ،  $(x)$  را به  $(-x)$  تبدیل می‌کند. پس حاصل ضرب این دو عمل تقارنی باعث تبدیل  $(x, y)$  به  $(-x, -y)$  می‌شود. این تبدیل دقیقاً کاری است که چرخش  $180^\circ$  حول محور  $Z$  انجام می‌دهد، یعنی عمل  $C_2(Z)$ .

۷- گزینه «۱» برای تعیین گروه نقطه‌ای می‌توان ساختار دو گونه شیمیایی داده شده را رسم کرد. در مولکول  $BrF_3$ ، اتم برم در گروه هفتم اصلی جدول تناوبی قرار دارد که با ۳ اتم فلوئور پیوند کووالانسی می‌دهد. بنابراین دو جفت الکترون به صورت آزاد روی برم باقی می‌ماند. در نتیجه ساختار این مولکول به صورت  $T$  شکل در می‌آید که با توجه به شکل گروه نقطه‌ای آن  $C_{2v}$  می‌شود. در مولکول  $H_2O_2$ ، اتم اکسیژن که در گروه ششم اصلی جدول تناوبی قرار دارد با دو پیوند با اتم‌های اطراف اتصال برقرار می‌کند و با وجود دو جفت الکترون آزاد روی هر اتم اکسیژن ساختار این مولکول به صورت روبه‌رو در می‌آید:



هر یک از اتم‌های هیدروژن در یک صفحه قرار می‌گیرند که این ساختار تنها می‌تواند محور چرخش  $C_2$  و صفحه  $\sigma_v$  را داشته باشد. بنابراین گروه نقطه‌ای  $H_2O_2$ ،  $C_{2v}$  است.

۸- همه گزینه‌ها صحیح است. گروه‌هایی که در داخل یک گروه بزرگ‌تر یافت می‌شوند، زیرگروه آن نامیده می‌شوند. گروه نقطه‌ای  $D_{4h}$  دارای زیرگروه‌های  $E$ ،  $D_4$ ،  $C_{4v}$ ،  $C_{4h}$ ،  $C_4$ ،  $D_{2h}$ ،  $D_{2d}$ ،  $C_{2h}$ ،  $C_2$ ،  $D_2$ ،  $C_{2v}$  می‌باشد که هر چهار گزینه در این تست جزو زیرگروه‌های  $D_{4h}$  محسوب می‌شوند.

۹- گزینه «۱» اولین کمپلکس از راست دارای محور  $C_4$  است که از وسط مثلث به صورت عمودی می‌گذرد و با وجود صفحه‌ی تقارن، گروه نقطه‌ای آن  $C_{4v}$  می‌شود. کمپلکس بعدی دارای محور  $C_3$  و صفحه تقارن است که گروه نقطه‌ای آن  $C_{3v}$  می‌باشد. کمپلکس آخر با داشتن محور  $C_3$  و محوره‌های  $C_2$  عمود بر  $C_3$  و صفحات تقارن، گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  دارد. بنابراین گزینه‌ی ۱، صحیح است.

۱۰- گزینه «۱» حاصل ضرب دو صفحه تقارن در یکدیگر محور  $C_2$  می‌شود.

۱۱- گزینه «۳» ماتریس‌هایی که توصیف‌کننده عمل‌های تقارنی هستند را می‌توان در یکدیگر ضرب کرد، به طوری که جواب حاصل ضرب هر دو ماتریس، ماتریس مربوط به یک عمل تقارن دیگر خواهد بود. ماتریس  $S_n$  به وسیله ضرب ماتریس‌های مربوط به چرخش به دور محور  $Z$  و انعکاس در صفحه  $XY$  به دست می‌آید. ماتریس کلی برای عامل چرخش به اندازه  $\theta$  درجه به صورت زیر است:

$$C_n = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

و ماتریس  $\sigma_h$  به صورت زیر است:

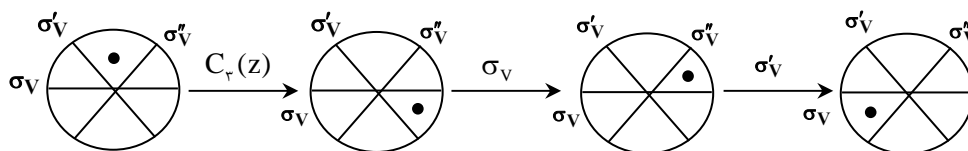
$$\sigma_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

از حاصل ضرب این دو ماتریس، به ماتریس  $S_n$  خواهیم رسید:

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

۱۲- گزینه «۱» ترکیب سمت راست، یک محور  $C_2$  عمود بر صفحه کاغذ دارد و یک صفحه  $\sigma_h$  که محور  $C_2$  بر آن عمود است، پس گروه نقطه‌ای ترکیب سمت راستی  $C_{2h}$  است. دو ترکیب دیگر علاوه بر  $C_2$  و  $\sigma_h$ ، دو محور  $C_2$  دیگر نیز دارند. مثلاً در ترکیب وسطی، یکی از محورهای  $C_2$  از وسط پیوند  $CH_2 - CH_2$  و دیگری از وسط حلقه بنزن عبور می‌کند. پس گروه نقطه‌ای ترکیب وسطی و سمت چپی  $D_{2h}$  است.

۱۳- گزینه «۳» نکته‌ای که باید در نظر گرفت این است که چرخش حول محور  $C_3$  در جهت عقربه‌های ساعت باید انجام شود و دیگر اینکه در  $C_3(z) \sigma'_v \sigma_v$  ابتدا  $C_3$ ، سپس  $\sigma_v$  و پس از آن  $\sigma'_v$  عمل می‌کنند.



پس نتیجه این اعمال تقارنی،  $C_3^2$  است.

۱۴- گزینه «۱» با استفاده از ماتریس‌ها می‌توان اعمال تقارنی را نمایش داد. بدین منظور ابتدا یک ماتریس اولیه  $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$  را باید در نظر گرفت و سپس اعمال

تقارنی را روی این ماتریس انجام داد.

باید توجه داشت که همیشه اعمال تقارنی از راست به چپ شروع می‌شوند. ابتدا عنصر تقارن  $\sigma_{xz}$  را روی ماتریس اولیه اعمال می‌کنیم:

a)  $C_2(z) \times \sigma_{xz}$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{C_2(z)} \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$\sigma_{yz}$

در اثر صفحه‌ی  $xz$ ، تنها مؤلفه‌ی  $y$  تغییر جهت می‌دهد. سپس روی این ماتریس، عنصر تقارن  $C_2(Z)$  را اعمال می‌کنیم که تنها دو مؤلفه‌ی  $x$  و  $-y$  تغییر

جهت می‌دهند. ماتریس نهایی  $\begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}$  است که از مقایسه آن با ماتریس اولیه  $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$ ، بیانگر عنصر تقارن  $\sigma_{yz}$  است، چون فقط  $x$  تغییر جهت داده است. یعنی صفحه‌ای مانند صفحه‌ی  $yz$  عبور داده شده است.

b)  $\sigma_{yz} \times \sigma_{xz}$  با ماتریس اولیه  $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$ ، از راست به چپ شروع می‌کنیم:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{yz}} \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

مقایسه ماتریس اولیه  $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$  با ماتریس نهایی  $\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$ ، بیانگر عنصر تقارن  $C_2(Z)$  است.

c)  $C_2(Z) \times \sigma_{xz} \times \sigma_{yz}$  به ترتیب از راست به چپ عملیات تقارنی را شروع می‌کنیم:

$$\begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{yz}} \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{C_2(Z)} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

در اثر اعمال  $\sigma_{yz}$ ، تنها مؤلفه  $x$  تغییر جهت می‌دهد و با اعمال  $\sigma_{xz}$ ، مؤلفه‌ی  $y$  تغییر جهت داده و در انتها با اعمال  $C_2(Z)$  به ماتریس اولیه  $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$  خواهیم رسید که بیانگر عنصر تقارن  $E$ ، عنصر یکسانی می‌باشد. یعنی دوباره به ماتریس اولیه رسیدیم.

۱۵- گزینه «۳» ماتریس کلی برای عمل چرخش به اندازه  $\theta$  درجه به صورت زیر است:

$$C_n = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

با توجه به ماتریس مورد سؤال، می‌توان دریافت که در این ماتریس تغییراتی صورت گرفته است.

همان طور که می‌دانیم ماتریس  $S_n$  به وسیله ضرب ماتریس‌های مربوط به چرخش به دو محور  $Z$  و انعکاس در صفحه  $xy$  به دست می‌آید.

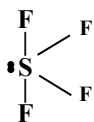
$$\sigma_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

ماتریس  $\sigma_h$  به صورت مقابل است:

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

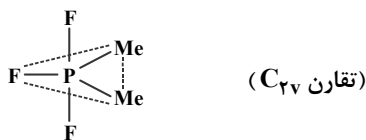
از حاصل ضرب دو ماتریس  $C_n$  و  $\sigma_h$  به ماتریس  $S_n$  خواهیم رسید:

که این ماتریس با ماتریس مورد سؤال، تطابق دارد.

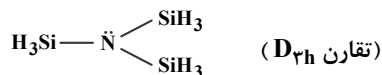


۱۶- گزینه «۱» در مولکول  $SF_4$ ، هیبرید اتم مرکزی  $sp^3d$  است و یک جفت الکترون در موقعیت استوایی قرار دارد که محور  $C_2$  از آن می‌گذرد. دو صفحه تقارن  $\sigma_v$  هم برای این مولکول وجود دارد. پس گروه نقطه‌ای  $SF_4$ ،  $C_{2v}$  است.

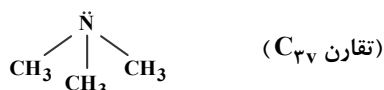
۱۷- گزینه «۱» ابتدا با استفاده از قواعد VSEPR ساختارهای مولکول‌های داده‌شده را به‌دست آورده و سپس تقارن آن‌ها را پیدا می‌کنیم:  $DF_3Me_3$  دارای عدد کوئوردیناسیون ۵ و ساختار دو هرمی مثلثی یا TBP می‌باشد. در این ساختار اجزاء الکترونگاتیوتر F در موقعیت محوری اولویت دارند. پس با توجه به ساختار آن، دارای تقارن  $C_{2v}$  می‌باشد که محور  $C_2$  از وسط گروه‌های Me عبور می‌کند.



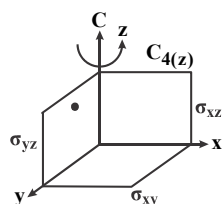
$N(SiH_3)_3$  دارای هیبریداسیون  $sp^3$  و ساختار مسطح می‌باشد؛ زیرا جفت الکترون غیرپیوندی با ساختار رزونانسی می‌تواند با Si برهمکنش داده و ساختار آن مسطح مثلثی با تقارن  $D_{3h}$  بشود.



در  $N(CH_3)_3$  جفت الکترون غیرپیوندی آزادی عمل داشته و با هیبریداسیون  $sp^3$  دارای ساختار چهاروجهی یا هرمی همانند  $NH_3$  است در نتیجه تقارن ساختار آن  $C_{3v}$  می‌باشد.



۱۸- گزینه «۴» ابتدا یک ماتریس اولیه را به صورت  $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$  در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم در اثر اعمال عناصر تقارن به ماتریس‌های A، B و C تبدیل شده است. با توجه به ماتریس A، مؤلفه‌های X و Y تغییر جهت داده‌اند که این نشان‌دهنده‌ی اعمال محور تقارن  $C_2$  در راستای محور Z است. ماتریس B عمل وارونگی را نشان می‌دهد که عنصر تقارن I مربوط به آن است. در ماتریس C تنها مؤلفه Z تغییر جهت داده است که بیان‌گر اعمال صفحه تقارنی در راستای X و Y است. چون خود X و Y تغییر جهت نداده‌اند.



۱۹- گزینه «۳ و ۴» با توجه به محورها و صفحه مختصات هر دو گزینه (۱) و (۲) صحیح می‌باشند به عبارت دیگر:

$$1) C_{4(z)}\delta_{yz} = \sigma_d$$

$$2) C_{4(x)}\delta_{xz} = \sigma_d$$

اما در مورد گزینه (۳) توجه شود که  $\sigma_{xy}$  معادل  $\sigma_h$  برای محور  $C_{4(z)}$  عمل می‌کند و به عبارت دیگر  $\sigma_h$  محور  $C_{4(z)}$  همان  $\sigma_h$  برای این محور می‌باشد پس حاصل ضرب  $C_{4(z)}\sigma_{xy}$  برابر همان  $\sigma_h$  یا همان صفحه  $\sigma_{xy}$  نمی‌شود و این گزینه نادرست است.

در مورد گزینه (۴) نیز باید گفت محل تقارنی  $\sigma_{xz}$ ، Y را به -Y تبدیل می‌کند و  $C_{4(z)}$  نیز X و Y را فقط  $\frac{\pi}{4}$  یا  $\frac{2\pi}{4}$  می‌چرخاند در صورتی که  $\sigma_h$  یا صفحه عمود بر محور  $C_{4(z)}$  همان صفحه  $\sigma_{xy}$  است و فقط YZ را به -Z تبدیل می‌کند. پس حاصل ضرب گزینه (۴) نیز نادرست می‌باشد.

۲۰- گزینه «۱» برای انجام عملیات تقارنی داده شده، ابتدا یک ماتریس اولیه  $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$  را در نظر

$$C_{2z} \times \sigma_{xy} = ?$$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xy}} \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix} \xrightarrow{C_{2(z)}} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

می‌گیریم و عملیات را از راست به چپ انجام می‌دهیم. در اثر اعمال صفحه تقارن XY روی ماتریس اولیه به ماتریس زیر می‌رسیم؛ سپس محور تقارن  $C_{2z}$  را روی این ماتریس اعمال می‌کنیم. در اثر  $C_2$  در راستای Z، جهت X و Y تغییر می‌کند.

$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xy} = ?$$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xy}} \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xy}} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

با مقایسه ماتریس نهایی  $\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$  با ماتریس اولیه به این نتیجه می‌رسیم که حاصل ضرب  $C_{2(z)} \times \sigma_{xy}$

با عمل تقارن I برابر است. یعنی در صورت اعمال I روی ماتریس اولیه هم به ماتریس  $\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$  می‌رسیم.



$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xz} = ?$$

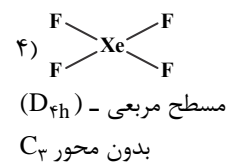
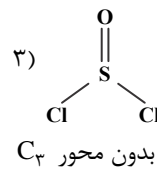
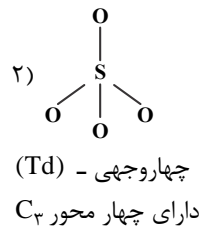
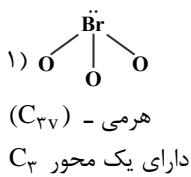
$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma_{xz}} \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

در اثر اعمال صفحه تقارن XY به صورت متوالی، به ماتریس  $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$  می‌رسیم که این متناسب با عنصر

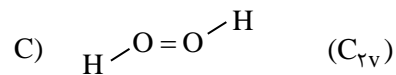
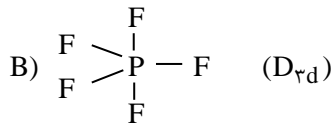
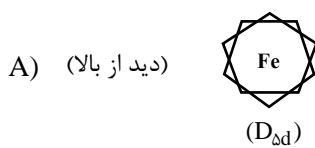
یکسانی یا E است. در اثر اعمال صفحه تقارن XZ تنها مؤلفه y تغییر جهت می‌دهد. سپس صفحه تقارن XY را روی این ماتریس اعمال می‌کنیم.

از مقایسه ماتریس نهایی با ماتریس اولیه به این نتیجه می‌رسیم که در اثر اعمال محور تقارن  $C_2(z)$  نیز روی ماتریس اولیه می‌توان به  $\begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$  رسید.

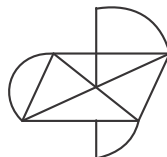
۲۱- گزینه «۱» با توجه به ساختارهای گونه‌های داده‌شده تنها  $\text{BrO}_3^-$  دارای یک محور  $C_3$  است.



۲۲- گزینه «۱»



۲۳- گزینه «۱» لیگاند  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  اتیلن‌آمین یا en می‌باشد که همانند لیگاند اگزالات ( $\text{ox}$ ) یک لیگاند دو دندانه‌ای می‌باشد. ساختار کمپلکس  $\text{Co(en)}_3$  به صورت زیر بوده و گروه نقطه‌ای این ساختارها  $D_3$  و فعال نوری می‌باشند.



یا





## فصل دوم

## « ساختار اتمی و اصول مکانیک کوانتومی »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل دوم

- ۱- آرایش الکترونی حالت پایه عنصر ۱۰۵ کدام است؟ (سراسری ۷۶)
- (۱)  $[Rn]5s^2 6f^{14} 7p^3$  (۲)  $[Rn]5s^2 6f^{14} 7p^3$  (۳)  $[Rn]5s^2 6f^{14} 6d^3$  (۴)  $[Rn]5s^2 6f^{14} 6d^3$
- ۲- حالت‌های  $^3D$  و  $^1D$  مربوط به کدام آرایش الکترونی است؟ (سراسری ۷۶)
- (۱)  $s^1d^1$  (۲)  $s^2d^1$  (۳)  $s^1p^1$  (۴)  $s^1p^1p^1$
- ۳- برای جمله طیفی  $^3P$  مقادیر  $M_S, S, M_L, L$  به ترتیب می‌توانند ..... باشند. (سراسری ۷۷)
- (۱)  $(1, 0, -1), 1, (1, 0, -1), 1$  (۲)  $3, 1, 3, 1$  (۳)  $3, (1, 0, -1), 3, (1, 0, -1)$  (۴)  $1, 1, 3, 3$
- ۴- بار مؤثر هسته روی الکترون ۴s در اتم اسکاندیم کدام مورد است؟  $Sc = 21$  (سراسری ۷۸)
- (۱)  $2/2$  (۲)  $3$  (۳)  $3/3$  (۴)  $3/5$
- ۵- خصلت موجی الکترون با کدام وسیله نشان داده می‌شود؟ (سراسری ۷۸)
- (۱) پراش الکترون (۲) رزونانس اسپین الکترون (۳) طیف‌بینی جرمی (۴) طیف‌بینی فتوالکترون
- ۶- نماد جمله طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $p^3$  کدام است؟ (سراسری ۷۸)
- (۱)  $^2P$  (۲)  $^4P$  (۳)  $^2D$  (۴)  $^4S$
- ۷- جمله طیفی حالت پایه برای یون  $Ni^{2+}$  در حالت گاز کدام است؟ (سراسری ۷۹)
- (۱)  $^3D_1$  (۲)  $^3D_3$  (۳)  $^3F_4$  (۴)  $^3F_4$
- ۸- بار مؤثر هسته روی یک الکترون لایه ظرفیت اتم کلر به روش اسلیرت کدام است؟ (سراسری ۷۹)
- (۱)  $2/5$  (۲)  $3/4$  (۳)  $6/1$  (۴)  $10/2$
- ۹- کدام جمله طیفی مربوط به یون آزاد، تعداد ریزحالت‌های (micro states) بیشتری دارد؟ (سراسری ۷۹)
- (۱)  $^1G$  (۲)  $^2D$  (۳)  $^2S$  (۴)  $^4P$
- ۱۰- کدام اوربیتال نسبت به صفحه xy ضد متقارن است؟ (سراسری ۷۹)
- (۱)  $d_{xz}$  (۲)  $d_{xy}$  (۳)  $d_{z^2}$  (۴)  $p_z$
- ۱۱- جمله‌های طیفی کدام دو آرایش الکترونی یکسان نیست؟ (سراسری ۷۹)
- (۱)  $p^4, p^2$  (۲)  $d^3, d^2$  (۳)  $d^8, d^2$  (۴)  $d^9, d^3$
- ۱۲- کدام جمله طیفی مربوط به آرایش الکترونی  $Ar[3d^9]$  در حالت پایه می‌باشد؟ (سراسری ۸۰)
- (۱)  $^3F_4$  (۲)  $^4F_3$  (۳)  $^3F_3$  (۴)  $^4F_3$
- ۱۳- جمله‌های طیفی  $^2D, ^2P$  و  $^4S$  به کدام آرایش الکترونی مربوط است؟ (آزاد ۸۱)
- (۱)  $p^2$  (۲)  $p^3$  (۳)  $p^4$  (۴)  $d^2$



(سراسری ۸۲)

۱۴- کدام جمله طیفی به آرایش الکترونی  $p^5$  مربوط است؟

- (۱)  $1s$  (۲)  $2p$  (۳)  $3d$  (۴)  $4p$

(آزاد ۸۲)

۱۵- تعداد گره‌ها در نمودار تابع موج احتمال شعاعی برای ترازهای  $4p$  و  $2d$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) ۰ و ۲ (۲) ۳ و ۴ (۳) ۳ و ۳ (۴) ۱ و ۲

(آزاد ۸۲)

۱۶- بار مؤثر هسته برای الکترون‌های تراز  $4s$  و  $3d$  در اتم  $^{28}Ni$  به ترتیب از راست به چپ کدام‌اند؟

- (۱)  $4/4$  و  $7/20$  (۲)  $23/95$  و  $20/45$  (۳)  $3/7$  و  $7/9$  (۴)  $4/0.5$  و  $7/55$

(سراسری ۸۳)

۱۷- بار مؤثر هسته روی یکی از الکترون‌های  $d$  در وانادیم بر اساس روش اسلیتر کدام است؟  $^{23}V$

- (۱)  $2/3$  (۲)  $4/3$  (۳)  $18/7$  (۴)  $20/7$

(آزاد ۸۳)

۱۸- ترم طیفی (جمله طیفی) حالت پایه آرایش الکترونی  $p^3$  کدام است؟

- (۱)  $2P$  (۲)  $2D$  (۳)  $4P$  (۴)  $4S$

(آزاد ۸۳)

۱۹- بار مؤثر هسته برای الکترون لایه والانس (ظرفیت) به ترتیب در اتم  $K$  و یون  $K^+$  به روش اسلیتر کدام است؟

- (۱)  $7/75$  و  $2/20$  (۲)  $16/80$  و  $11/25$  (۳)  $2/20$  و  $7/75$  (۴)  $11/25$  و  $16/80$

(سراسری ۸۴)

۲۰- جمله‌های طیفی  $2D$ ،  $2P$  و  $4S$  به کدام آرایش الکترونی مربوط است؟

- (۱)  $p^2$  (۲)  $p^3$  (۳)  $p^4$  (۴)  $d^2$

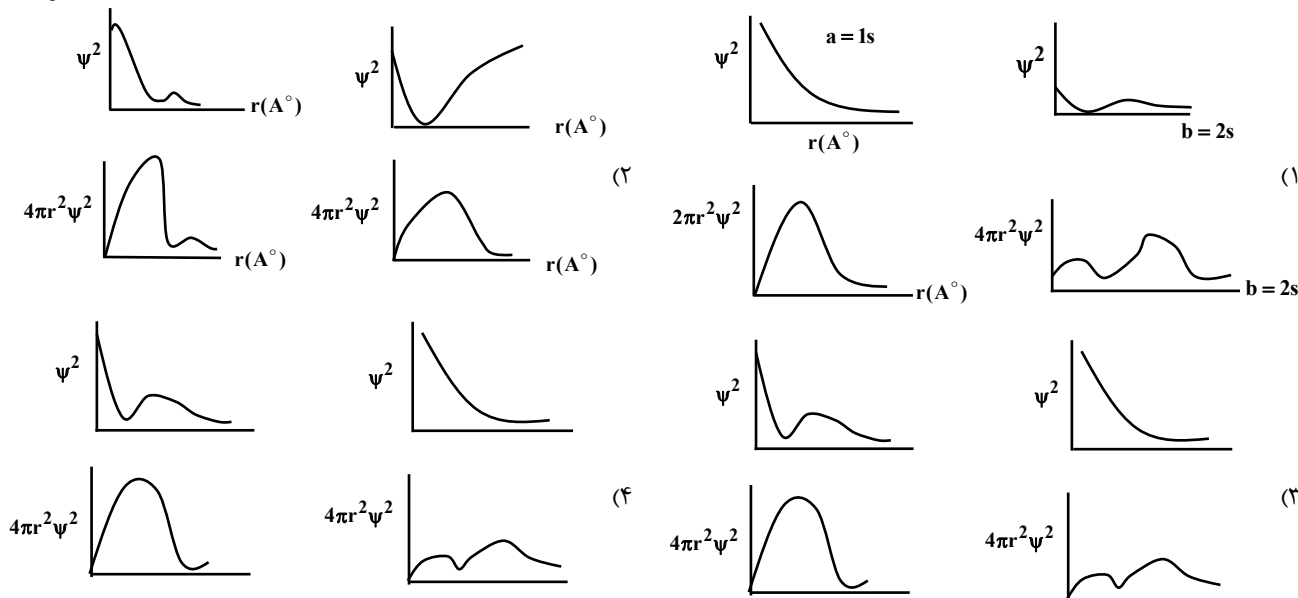
(آزاد ۸۴)

۲۱- تعداد حالت‌های ریز مجاز را برای یک سیستم  $\ell = 1$  و  $n = 2$  ارائه دهید.

- (۱) ۳۰ حالت ریز برای  $\ell = 1$  و  $n = 2$  بدست می‌آید.  
 (۲) ۱۵ حالت ریز برای  $\ell = 1$  و  $n = 2$  در نظر گرفته می‌شود.  
 (۳) ۴۵ حالت ریز برای  $\ell = 1$  و  $n = 2$  بدست می‌آید.  
 (۴) ۲۵ حالت ریز برای  $\ell = 1$  و  $n = 2$  حاصل می‌شود.

۲۲- منحنی تابع  $\psi^2$  برای اوربیتال  $b = 2s$  و  $a = 1s$  و منحنی‌های توزیع شعاعی  $4\pi r^2 \psi^2$  برای آنها نسبت به  $r(A^\circ)$  کدام گزینه است؟

(آزاد ۸۴)



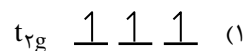
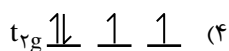
(سراسری ۸۵)

۲۳- بار مؤثر هسته کدام اتم برای آخرین الکترون لایه خارجی با توجه به قاعده اسلیتر بزرگتر است؟

- (۱)  $^{10}Ne$  (۲)  $^{11}Na$  (۳)  $^{18}Ar$  (۴)  $^{19}K$

(سراسری ۸۵)

کدام آرایش الکترونی از همه کمتر است؟



(آزاد ۸۵)

کدام یک از جمله‌های طیفی (حالت‌های اتمی) زیر مربوط به حالت اصلی اتم اکسیژن می‌باشد؟



(سراسری ۸۶)

بار مؤثر هسته برای الکترون ۳d در اتم نیکل کدام است؟  $Ni = 28$ 

$$10/25 \quad (۴)$$

$$7/55 \quad (۳)$$

$$6/85 \quad (۲)$$

$$3 \quad (۱)$$

(سراسری ۸۷)

تعداد حالت‌های ریز جمله طیفی  $^1G$  و مقدارهای  $M_S$  و  $M_L$  از راست به چپ کدام است؟

$$0, -4 \text{ تا } 4, 9 \quad (۴)$$

$$1, -4 \text{ تا } 4, 9 \quad (۳)$$

$$0, 4, 7 \quad (۲)$$

$$1, 4, 7 \quad (۱)$$

(سراسری ۸۹)

کدام توصیف بر اساس قواعد هوند برای یک گونه شیمیایی درست است؟

(۱) کلیه جمله‌های طیفی را می‌توان به ترتیب انرژی مرتب کرد.

(۲) نمی‌توان در مورد انرژی نسبی جمله‌های طیفی یک گونه اظهار نظر کرد.

(۳) تنها جمله طیفی حالت پایه را می‌توان از بین جمله‌های طیفی یک گونه مشخص کرد.

(۴) جمله‌های طیفی با چندگانگی اسپین یکسان مربوط به حالت‌های برانگیخته را می‌توان به ترتیب انرژی مرتب کرد.



## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل دوم

۱- گزینه «۴» ترتیب پر شدن اوربیتال‌ها باید به صورت  $s - f - d - p$  باشد که  $s$  و  $p$  هر دو از یک مدار هستند ( $n = 7$ )، اوربیتال  $d$  از یک مدار پایین‌تر ( $n = 6$ ) و اوربیتال  $f$  از دو مدار پایین‌تر ( $n = 5$ ) شرکت می‌کنند.

۲- گزینه «۱» چون حالت‌ها  $D^2$  و  $D^3$  هستند، نتیجه می‌گیریم که ۲ الکترون فرد وجود دارد که در حالت  $D^1$  اسپین‌های متفاوت دارند. بنابراین گزینه صحیح باید از بین ۱ و ۳ انتخاب شود. در هر دو حالت  $D^2, D^3$ ، عدد  $L$  مساوی ۲ است که نمی‌تواند از  $s^1 p^1$  نتیجه شود. پس تنها گزینه باقیمانده گزینه ۱ است.

۳- گزینه «۱» جملات طیفی اتمی به صورت  $2S+1L$  نشان داده می‌شوند. در این مورد  $L=1$  و  $2S+1=3$  است که نتیجه می‌دهد،  $S=1$ . مقادیر  $M_L$  از  $-L$  تا  $L$  و مقادیر  $M_S$  از  $-S$  تا  $S$  می‌توانند باشند.  
 $L=1 \Rightarrow M_L = -1, 0, 1$   
 $S=1 \Rightarrow M_S = -1, 0, 1$

۴- گزینه «۲» بار مؤثر هسته را از روش اسلیتر محاسبه می‌کنیم.

$$Sc: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$$

$$Z_{(FS)}^* = 21 - [(1 \times 0 / 35) + (9 \times 0 / 85) + (10 \times 1)] = 3$$

۵- گزینه «۱» در آزمایش پراش الکترون، الکترون‌ها مانند اشعه X رفتار می‌کنند و خاصیت موجی از خود نشان می‌دهند.

۶- گزینه «۴» برای آرایش الکترونی  $p^3$  داریم:

$$m_\ell: \frac{1}{-1} \quad \frac{1}{0} \quad \frac{1}{+1} \Rightarrow L = (-1) + (0) + (+1) = 0$$

$$m_s: \frac{1}{\uparrow} \quad \frac{1}{\uparrow} \quad \frac{1}{\uparrow} \Rightarrow S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$2S+1 = 2\left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$$

در نتیجه جمله طیفی حالت پایه  $4S$  است که نماد  $S$  نشان‌دهنده  $L=0$  است.

۷- گزینه «۴» یون  $Ni^{2+}$  آرایش الکترونی  $d^8$  دارد که به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$m_\ell: \frac{\uparrow\downarrow}{\uparrow} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{\uparrow} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{0} \quad \frac{\uparrow}{-1} \quad \frac{\uparrow}{-2}$$

$$\sum m_\ell = 2(2) + 2(1) + 2(0) + (-1) + (-2) = 3 \Rightarrow L = 3 \Rightarrow F$$

$$\sum m_s = \frac{1}{\uparrow} + \frac{1}{\uparrow} = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3 \quad ; \quad J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \Rightarrow J = 4, 3, 2$$

چون در  $d^8$  اوربیتال‌های  $d$  بیش از نیمی پر هستند، پس بالاترین  $J$ ، کمترین انرژی را دارد. جمله طیفی به صورت  $2S+1L_J$  نوشته می‌شود که در اینجا داریم:  $(^3F_4)$

۸- گزینه «۳» عدد اتمی کلر ۱۷ است. به ازای الکترون‌های لایه آخر  $3d^5$ ، لایه ماقبل آخر  $4s^2$  و لایه‌های پایین‌تر  $1/0$  واحد از بار هسته کم می‌کنیم

$$Z^* = Z - \sigma \quad Z = 17$$

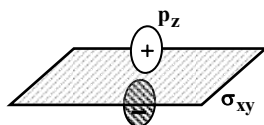
(روش اسلیتر).

$$\sigma = (6 \times 0 / 35) + (8 \times 0 / 85) + (2 \times 1) = 10/9 \quad ; \quad Z^* = 17 - 10/9 = 6/1$$

۹- گزینه «۴» جملات طیفی به صورت  $2S+1L$  نشان داده می‌شوند و تعداد ریزحالت‌ها (micro states) مساوی  $(2S+1)(2L+1)$  است.

$$^1G: 1 \times 9 = 9 \quad ^1D: 2 \times 5 = 10 \quad ^1S: 2 \times 1 = 2 \quad ^4P: 4 \times 3 = 12$$

برای جملات طیفی  $F, D, P, S$  و  $G$  عدد کوانتومی  $L$  به ترتیب  $3, 2, 1, 0$  و  $4$  است و مقدار  $(2L+1)$  به ترتیب مساوی  $7, 5, 3, 1$  و  $9$  می‌شود.



۱۰- گزینه «۴» اوربیتال  $p_z$  نسبت به صفحه  $xy$  ضد متقارن است، چون لپ مثبت آن در بالا و لپ منفی آن در پایین  $xy$  قرار می‌گیرد.

۱۱- گزینه «۲» جمله‌های طیفی پایه  $p^4$  و  $p^3$  هر دو  ${}^3P$  است. در اوربیتال‌های  $d$  هم، جملات طیفی  $d^n$  با  $d^{10-n}$  یکسان هستند.

$$p^2 \text{ و } p^4 \Rightarrow ({}^3P) ; d^2 \text{ و } d^8 \Rightarrow ({}^3F) ; d^3 \text{ و } d^7 \Rightarrow ({}^4F)$$

۱۲- گزینه «۴» در آرایش الکترونی  ${}^2d^7$  سه الکترون فرد وجود دارد، پس  $S = \frac{3}{4}$  و  $2S + 1 = 4$  است. همچنین با توجه به مقادیر  $m_\ell$  الکترون‌ها داریم:

$$M_\ell : \begin{array}{cccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & \end{array}$$

$$L = \sum m_\ell = (2 \times 2) + (2 \times 1) + 0 + (-1) + (-2) = 3 \Rightarrow F$$

همچنین:  $J = |L - S|, \dots, L + S$  و مقادیر  $J$  می‌توانند از  $\frac{3}{4}$  تا  $\frac{9}{4}$  باشند که چون تعداد الکترون‌ها بیش از حالت نیمه‌پر است، بالاترین  $J$  ( $\frac{9}{4}$ ) حالت پایه است.

۱۳- گزینه «۲» جمله طیفی برای یک حالت انرژی که دارای  $\bar{L}, \bar{S}, \bar{J}$  و معین است به صورت  $L_J^{(2S+1)}$  نوشته می‌شود. مقدار  $(2S+1)$  را چندگانگی اسپین جمله طیفی می‌نامند. این مقدار برابر است با تعداد تک الکترون‌های آرایش الکترونی به اضافه یک. در این تست با توجه به جمله‌های طیفی داده شده حداکثر چندگانگی، اسپین‌هاست. بنابراین تعداد الکترون‌های تک آرایش باید ۳ باشد که با توجه به گزینه‌ها، تنها آرایش  $p^3$  دارای سه الکترون تک است.

۱۴- گزینه «۲» در آرایش الکترونی  $p^5$  یک حفره الکترونی داریم و مقادیر  $L$  و  $S$  به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$m_\ell : \begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ +1 & 0 & -1 \end{array} \quad L = \sum m_\ell = (2 \times 1) + 0 + (-1) = 1$$

$$S = \sum m_s = 3\left(\frac{1}{2}\right) + 2\left(\frac{-1}{2}\right) = \frac{1}{2}$$

$$L = 1 \Rightarrow P, S = \frac{1}{2} \Rightarrow 2S + 1 = 2$$

جمله طیفی به صورت  $L^{2S+1}$  نشان داده می‌شود و در این مورد  ${}^2P$  است.

۱۵- گزینه «۱» نواحی که احتمال یافتن الکترون زیاد است، نواحی دارای چگالی الکترون بالا نام دارند و مشخص‌کننده اوربیتال‌های اتمی هستند. نقاطی که احتمال یافتن الکترون صفر می‌شود، گره نام دارد. اگر گره در تابع موج شعاعی یا احتمال شعاعی باشد، گره شعاعی نام دارد و اگر در تابع موج زاویه یا احتمال زاویه‌ای باشد، گره زاویه‌ای نام دارد. تعداد کل گره‌های یک اوربیتال برابر است با  $n-1$ . تعداد گره‌های زاویه‌ای اوربیتال با مقدار  $l$  آن مشخص می‌شود. بنابراین تعداد گره‌های شعاعی هر اوربیتال برابر است با  $n-1-1$ . تعداد گره‌ها سطح انرژی اوربیتال بالاتر می‌رود و ناپایدارتر می‌شود.

$$3d \rightarrow 3-2-1=0 \quad 4p \rightarrow 4-1-1=2 \quad \text{تعداد گره شعاعی} = n-1-1$$

برای تراز  $4p$ ، دو گره شعاعی و برای تراز  $3d$ ، گره شعاعی وجود ندارد. بنابراین گزینه‌ی ۱ گزینه‌ی مورد نظر است.

۱۶- گزینه «۴» بار مؤثر هسته، یعنی باری که واقعاً باعث جذب الکترون‌های مدار خارجی می‌شود. هرچه اثر پوششی بیشتر باشد، بار مؤثر هسته کمتر خواهد شد. بار مؤثر هسته طبق رابطه‌ی مقابل تعریف می‌شود:

$$Z^* = Z - \sigma$$

که در این رابطه  $Z$  عدد اتمی و  $\sigma$  ثابت پوششی است. با بکار بردن قواعد اسلیر به آسانی می‌توان اثر پوششی را برای اتم‌های مختلف محاسبه کرد. طبق این قواعد:

(۱) الکترون‌های موجود در لایه‌های الکترونی مختلف را به گروه‌های زیر تقسیم می‌کنند:

$$(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p), \dots$$

(۲) کلیه الکترون‌هایی که نسبت به الکترون مورد نظر، در تراز بالاتری (طبق قواعد آفبا) قرار می‌گیرند، دارای ثابت پوششی برابر صفر می‌باشند.

۳) هر یک از الکترون‌های ns و np دارای ثابت پوششی برابر  $\sigma = 0/35$  می‌باشند (به جز اوربیتال ۱s که برابر ۰/۳ در نظر گرفته می‌شود).

۴) هر یک از الکترون‌های لایه (n-1) دارای ثابت پوششی  $\sigma = 0/85$  می‌باشد.

۵) هر یک از الکترون‌های لایه (n-2) و یا پایین‌تر دارای ثابت پوششی  $\sigma = 1$  می‌باشد.

۶) در صورتی که الکترون مورد نظر در گروه d یا f باشد، هر یک از الکترون‌های گروه‌های داخلی دارای ثابت پوششی  $\sigma = 1$  می‌باشد.

در اتم  $^{28}\text{Ni}$  آرایش الکترونی به صورت مقابل است:

$$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 3d^8 4s^2$$

$$4s \text{ الکترون تراز } \sigma = (1 \times 0/35) + (16 \times 0/85) + 10 \times 1 = 23/95$$

$$Z^* = Z - \sigma = 28 - 23/95 = 4/05$$

$$3d \text{ الکترون تراز } \sigma = (7 \times 0/35) + (18 \times 1) = 20/45$$

$$Z^* = Z - \sigma = 28 - 20/45 = 7/55$$

بنابراین گزینه‌ی ۴، گزینه‌ی مورد نظر است.

۱۷- گزینه «۲» عدد اتمی وانادیم ۲۳ است و آرایش آن به صورت روبرو است:

$$^{23}\text{V}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$$

روش محاسبه بار مؤثر هسته برای الکترون‌های d و f متفاوت است. در مورد الکترون‌های 3d در اتم وانادیم، الکترون‌های 4s را به حساب نمی‌آوریم، برای دو الکترون دیگر اوربیتال 3d هر کدام 0/35 و برای بقیه‌ی الکترون‌ها (1s، 2s، 2p، 3s، 3p) هر کدام 1/0 واحد محاسبه می‌کنیم:

$$\sigma = (2 \times 0/35) + (18 \times 1/0) = 18/7$$

$$Z^* = Z - \sigma = 23 - 18/7 = 4/3 \text{ بار مؤثر هسته}$$

۱۸- گزینه «۴» ترم طیفی (جمله طیفی) برای یک حالت انرژی که دارای  $\bar{J}, \bar{S}, \bar{L}$  معین است، به صورت  $L_J^{(2S+1)}$  نوشته می‌شود. مقدار (2S+1)

چندگانگی اسپین جمله طیفی می‌گویند. این مقدار برابر است با تعداد تک الکترون‌های آرایش الکترونی، به اضافه یک. برای یک سیستم n الکترونی، اندازه حرکت زاویه‌ای کل (J)، از جفت شدن اندازه حرکت زاویه‌ای کل اسپین (S)، با اندازه حرکت زاویه‌ای کل اوربیتال (L)، طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$J = (L+S), (L+S-1), \dots, |L-S|$$

همچنین در جمله‌های طیفی، L برابر با مجموع  $m_l$  الکترون‌ها، S برابر مجموع  $m_s$  الکترون‌هاست و J می‌تواند از L+S (در حالت بیشتر از نیمه‌پر) تا |L-S| (در حالت کمتر از نیمه‌پر یا نیمه‌پر) باشد.

$$p^3: \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ ml: & +1 & 0 & -1 \end{matrix} \quad L = \sum ml = (+1) \times 1 + (0) \times 1 + (-1) \times 1 = 0$$

بنابراین برای آرایش الکترونی  $p^3$ :

$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

و یا روش دیگر برای به دست آوردن S:

$$2S+1 = 4 \rightarrow S = \frac{3}{2}$$

وقتی  $L = 0$  نشان‌دهنده ترم طیفی S است و از طرفی  $2S+1$  برابر با ۴ است. مقدار عددی J می‌تواند  $\frac{3}{2}$  باشد. بنابراین آرایش الکترونی  $p^3$ ، جمله طیفی  $S_{3/2}$  را

دارا می‌باشد. پس گزینه‌ی ۴، گزینه‌ی مورد نظر است.

۱۹- گزینه «۳» بار مؤثر هسته، یا باری که واقعاً باعث جذب الکترون‌های مدار خارجی می‌شود طبق رابطه مقابل تعریف می‌شود:

$$Z^* = Z - \sigma$$

که در این رابطه Z، عدد اتمی و  $\sigma$  ثابت پوششی می‌باشد. با بکار بردن قواعد تجربی اسلیتر می‌توان اثر پوششی را برای اتم‌های مختلف محاسبه کرد.

در اتم پتاسیم، چون بار مؤثر هسته روی اوربیتال 4s بیشتر از اوربیتال‌های 3d است، پس آخرین الکترون پتاسیم در اوربیتال 4s قرار می‌گیرد.

$$^{19}\text{K}: 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^1$$

$$\sigma = (0 \times 0/35) + (8 \times 0/85) + (10 \times 1) = 16/8$$

$$Z^* = Z - \sigma = 19 - 16/8 = 2/2$$

در یون پتاسیم، یک الکترون از 4s کنده می‌شود و آرایش الکترونی به صورت زیر درمی‌آید:

$$^{19}\text{K}^+: 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6$$

$$\sigma = (7 \times 0/35) + (8 \times 0/85) + (2 \times 1) = 11/25$$

$$Z^* = Z - \sigma = 19 - 11/25 = 7/25$$

۲۰- گزینه «۲» چون در جملات طیفی  $S^4$  وجود دارد، نشان‌دهنده  $4 = 1 + 2S$  است که نتیجه می‌دهد:  $S = \frac{3}{2}$ . بنابراین باید در آرایش الکترونی، ۳ الکترون وجود داشته باشد که حالت  $S = \frac{3}{2}$  ممکن شود. در گزینه‌های ۱، ۳ و ۴ ( $d^2, p^4, p^2$ ) امکان حالت  $S = \frac{3}{2}$  وجود ندارد و نمی‌توانند صحیح باشند.

۲۱- گزینه «۲» برای سیستم  $l = 1$  و  $n = 2$  آرایش الکترونی  $p^2$  وجود دارد. برای پیدا کردن آرایش الکترونی  $p^2$  به صورت زیر عمل می‌کنیم:  
در یک اوربیتال، یک الکترون به دو صورت مختلف ( $\uparrow$  یا  $\downarrow$ ) جای می‌گیرد.  
در نتیجه برای هر الکترون در اوربیتال‌های  $p$ ، شش حالت مختلف ( $2 \times 3$ ) به صورت زیر وجود دارد:

$$m_l :$$

	۱	۰	-۱
$m_s = \frac{1}{2}$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$m_s = -\frac{1}{2}$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

تعداد کل حالت‌های ریز ( $M_L$  و  $M_S$ ) از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$n = \frac{2z!}{q!(2z - q)!}$$

در این رابطه،  $Z$  همترازی اوربیتال و  $q$  تعداد الکترون‌ها می‌باشد.

$$n = \frac{(2 \times 3)!}{2!(6 - 2)!} = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

در نتیجه برای آرایش  $p^2$  خواهیم داشت:

هر کدام از این ۱۵ انتخاب، یک حالت ریز ( $M_L, M_S$ ) اتم را تشکیل می‌دهد.

۲۲- گزینه «۱»  $\Psi$  تابع موج یا تابع ویژه الکترون می‌باشد که  $\Psi$  به تنهایی مفهوم فیزیکی ندارد، بلکه مربع آن یعنی  $\Psi^2$  است که اطلاعاتی در مورد موقعیت الکترون فراهم می‌کند. در مدل مکانیک کوانتومی از احتمال یافتن الکترون در یک ناحیه معین فضا در یک لحظه خاص صحبت می‌شود که توسط مربع تابع موج،  $\Psi^2$  مشخص می‌شود.

نواحی که احتمال یافتن الکترون زیاد است، نواحی دارای چگالی الکترون بالا نام دارد و مشخص‌کننده اوربیتال‌های اتمی هستند. چون اوربیتال  $s$  کروی است. لذا با نزدیک شدن به هسته، دانسیته الکترونی زیاد می‌شود. در نمودارها، نقاطی که احتمال (و یا تابع موج) صفر می‌شود، گره نام دارد. تعداد کل گره‌های یک اوربیتال برابر است با  $n - 1$ . بنابراین در نمودار  $\Psi^2$  اوربیتال  $1s$  گره ندارد، و اوربیتال  $2s$  یک گره دارد که این موضوع در گزینه ۱ دیده می‌شود.

۲۳- گزینه «۳» در روش اسلیتر ثابت پوششی بدون در نظر گرفتن خود الکترون مورد نظر، برای سایر الکترون‌ها به‌ازاء هر الکترون هم اوربیتال  $3s/5$  (به غیر از الکترون تراز  $s$  که  $3/5$  می‌باشد) و برای  $e$ ‌های ترازهای  $(n - 1)$  ثابت پوششی  $5/8$  و برای ترازهای پایین‌تر  $(n - 2)$  هر  $e$  ثابت پوشندگی ۱ دارد. به این ترتیب با توجه به رابطه  $Z^* = Z - \sigma$  به بررسی گزینه‌ها می‌پردازیم:

$$1) \text{ }_{10}\text{Ne} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 \Rightarrow \sigma = (7 \times 0 / 35) + (2 \times 0 / 85) = 4 / 15 \Rightarrow Z^* = Z - \sigma = 10 - 4 / 15 = 5 / 15$$

$$2) \text{ }_{11}\text{Na} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1 \Rightarrow \sigma = (0 \times 0 / 3) + (8 \times 0 / 85) + (2 \times 1) = 8 / 8 \Rightarrow Z^* = Z - \sigma = 11 - 8 / 8 = 6 / 8$$

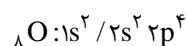
$$3) \text{ }_{18}\text{Ar} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 \Rightarrow \sigma = (7 \times 0 / 35) + (8 \times 0 / 85) + (2 \times 1) = 11 / 25 \Rightarrow Z^* = Z - \sigma = 18 - 11 / 25 = 6 / 25$$

$$4) \text{ }_{19}\text{K} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^1 \Rightarrow \sigma = (8 \times 1 / 85) + (10 \times 1) = 16 / 8 \Rightarrow Z^* = Z - \sigma = 19 / 16 / 8 = 3 / 2$$

به این ترتیب مشاهده می‌شود بزرگ‌ترین بار مؤثر هسته بر روی آخرین الکترون لایه خارجی با توجه به قاعده اسلیتر برای گزینه (۳) با اتم  $\text{Ar}$  می‌باشد.

۲۴- گزینه «۳» چندگانگی اسپین برابر  $2S + 1$  می‌باشد که در آن  $S$  مجموع اسپین الکترون‌ها است. پس چون در گزینه (۳) هیچ الکترون منزوی وجود ندارد پس  $S = 0$  و چندگانگی اسپین برابر ۱ یا کمترین خواهد بود.

۲۵- گزینه «۱» جمله‌های طیفی به صورت  $L_J^{2S+1}$  نوشته می‌شوند که  $L$  برابر با مجموع  $m_l$  الکترون‌ها،  $S$  برابر مجموع  $m_s$  الکترون‌هاست و  $J$  می‌تواند از  $L + S$  تا  $|L - S|$  باشد. برای اتم اکسیژن با آرایش الکترونی  $p^4$  داریم:





$$p^4: \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$$

$$m_l = 1 \quad 0 \quad -1$$

$$L = \sum m_l = (1) \times 2 + (0) \times 1 + (-1) \times 1 = 1$$

$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \quad 2S + 1 = 3$$

$L = 1$  نشان‌دهنده ترم طیفی  $P$  است و با  $2S + 1 = 3$  نتیجه می‌دهد:  ${}^3P$ .

۲۶- گزینه «۳» آرایش الکترونی Ni به صورت  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$  می‌باشد. پس چون تراز  $3d$  قبل از  $4s$  می‌باشد در محاسبه بار مؤثر هسته بر الکترون‌های  $3d$ ، تراز  $4s$  تأثیری بر آن‌ها نخواهد داشت و محاسبه نمی‌شوند. به این ترتیب:

$$\left. \begin{aligned} Z^* &= Z - \sigma \\ \sigma &= (7 \times 0 / 35)_{3d} + (18 \times 1)_{\text{های ماقبل}} = 20 / 45 \end{aligned} \right\} \Rightarrow Z^* = 28 - 20 / 45 = 7 / 55$$

۲۷- گزینه «۴» یک نماد طیفی اتمی به صورت  ${}^{2s+1}L$  نمایش داده می‌شود که در آن مقادیر  $M_L$  از  $+L$  تا  $-L$  و مقادیر  $M_s$  از  $+s$  تا  $-s$  می‌توانند تغییر کنند. به این ترتیب جمله طیفی  $G$  اولاً نشان می‌دهد که  $s = 0$  زیرا:

$$2s + 1 = 1 \Rightarrow s = 0 \Rightarrow M_s = 0$$

ثانیاً نماد  $G$  بیانگر این است که عدد کوانتومی اوربیتالی  $L = 4$  می‌باشد و در نتیجه  $M_L$  می‌تواند مقادیری از  $+4$  تا  $-4$  داشته باشد. به این ترتیب تا همین جا نیز می‌توان دریافت که پاسخ صحیح گزینه (۴) می‌باشد.

اما در ادامه برای تعداد کل ریز حالت‌های جمله  ${}^1G$  نیز برابر ۹ می‌باشد، زیرا:

$$(2s + 1)(2L + 1) = 1 \times (2 \times 4 + 1) = 9$$

۲۸- گزینه «۳» بر اساس قواعد هوند در مورد جمله‌های طیفی با چندگانگی یکسان مربوط به حالت‌های برانگیخته نمی‌توان اظهار نظر کرد.

همچنین انرژی نسبی جمله‌های طیفی یک گونه را تا حدودی می‌توان مرتب کرد به طوری که جمله طیفی حالت پایه رامی‌توان از بین جمله‌های طیفی یک گونه می‌توان مشخص کرد. پس گزینه‌های (۱)، (۲) و (۴) که اتفاقاً مفاهیم مرتبطی با یکدیگر دارند نادرست بوده و فقط گزینه (۳) صحیح می‌باشد.



## فصل سوم

## « جامدات یونی و جامدات فلزی »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل سوم

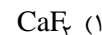
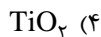
- کله ۱- عبارت کدام گزینه درست نیست؟  
 (۱) ژرمانیم با کمی فسفر نیم‌رسانای منفی است.  
 (۲) ژرمانیم با کمی بور نیم‌رسانای مثبت است.  
 (۳) ژرمانیم خالص نیم‌رسانای ذاتی است.  
 (۴) ژرمانیم خالص نیم‌رسانا نمی‌باشد.  
 (سراسری ۸۰)
- کله ۲- کدامیک از گزینه‌های زیر درست است؟  
 (۱) قطبش‌پذیری  $O^{2-}$  از  $S^{2-}$  بیشتر است.  
 (۲) خصلت کووالانسی  $TiCl_4$  از  $TiCl_3$  بیشتر است.  
 (۳) خصلت یونی  $LiCl$  از  $CsCl$  بیشتر است.  
 (۴) قطبش‌پذیری  $O^{2-}$  از  $F^-$  کمتر است.  
 (آزاد ۸۱)
- کله ۳- کدامیک از گزینه‌های زیر نادرست است؟  
 (۱)  $CO_2$  به صورت مولکولی در سیستم مکعبی انباشته متبلور می‌شود.  
 (۲)  $SiO_2$  ساختاری مشابه الماس دارد که در آن هر اتم سیلیسیم با چهار اتم اکسیژن مجاور خود پیوند کووالانسی دارد.  
 (۳) تعداد اتم‌های کربن در ساختار مکعبی الماس چهار است.  
 (۴) گرافیت ساختار لایه‌ای دارد و رسانای جریان برق است.  
 (آزاد ۸۱)
- کله ۴- در دو گونه شیمیایی مقابل به ترتیب از راست به چپ کدام گزینه درست است؟  $TiO_2$  ,  $NaCl$   
 (۱) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در هر دو نمونه برابر است.  
 (۲) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در  $NaCl$  برابر ۴ است.  
 (۳) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در  $TiO_2$  برابر ۶ است.  
 (۴) عدد کوئوردیناسیون  $Ti$  برابر ۶ و عدد کوئوردیناسیون اکسیژن برابر ۳ است.  
 (آزاد ۸۱)
- کله ۵- ترکیب  $Li_xV_pO_8$  از کدام نوع است؟  $V_2O_5 + xLi^+ + x\bar{e} \rightarrow Li_xV_pO_8 (x < 1)$   
 (۱) نیم رسانای نوع n (۲) رسانا (۳) نیم رسانای نوع p (۴) نارسانا  
 (سراسری ۸۲)
- کله ۶- در جامد یونی  $ZrO_2$ ، کاتیون‌ها، رأس‌ها و مراکز وجوه مکعب و آنیون‌ها تمام حفره‌های چهاروجهی را اشغال می‌کنند. این جامد در کدام شبکه بلوری متبلور می‌شود؟  
 (۱)  $CaF_2$  (۲)  $TiO_2$  (۳)  $Li_2O$  (۴)  $ZnS$  (ورتزیت)  
 (سراسری ۸۲)
- کله ۷- خصلت کووالانسی پیوند در کدام دسته بیشتر است؟  
 (۱)  $SnCl_4$  و  $BeCl_2$  (۲)  $SnCl_2$  و  $BeCl_2$  (۳)  $MgCl_2$  و  $SnCl_4$  (۴)  $SnCl_4$  و  $MgCl_2$   
 (آزاد ۸۲)
- کله ۸- عدد کوئوردیناسیون جامدهای فلزی در سیستم‌های بلوری انباشته هگزاگونال و مکعبی به ترتیب از راست به چپ کدامند؟  
 (۱) ۸ و ۱۲ (۲) ۱۲ و ۶ (۳) ۱۲ و ۱۲ (۴) ۶ و ۶  
 (آزاد ۸۲)
- کله ۹- با وارد کردن تعداد محدود اتم‌های گالیم در بلور سیلیسیم یک ..... حاصل می‌شود.  
 (۱) ابررسانا (۲) اتصال p - n (۳) نیم رسانای نوع n (۴) نیم رسانای نوع p  
 (سراسری ۸۳)
- کله ۱۰- عدد کوئوردیناسیون کدام فلز یا شبه فلز در شبکه بلوری ترکیب‌های زیر از همه کوچک‌تر است؟  
 (۱)  $CaF_2$  (۲)  $NaCl$  (۳)  $TiO_2$  (۴)  $SiO_2$  (ساختار الماس)  
 (سراسری ۸۳)
- کله ۱۱- تعداد حفره‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی حاصل از مکعبی مرکز وجوه پر به ترتیب از راست به چپ کدام است؟  
 (۱) ۸ و ۴ (۲) ۴ و ۸ (۳) ۴ و ۴ (۴) ۸ و ۸  
 (آزاد ۸۳)

- ۱۲- شبکه‌های سه بُعدی (بلوری)، به ترتیب از راست به چپ، شامل چند سیستم بلوری و شبکه براوه (شبکه فضایی) است؟ (آزاد ۸۳)
- (۱) ۲۸ و ۷ (۲) ۳۲ و ۷ (۳) ۱۴ و ۷ (۴) ۱۴ و ۳۲
- ۱۳- کدام گونه داده شده نارسا است؟ (آزاد ۸۳)
- (۱)  $C_8Br$  (۲)  $C_8K$  (۳) گرافیت (۴) الماس
- ۱۴- کسر انباشتگی در کدام یک از سیستم‌های زیر کوچک‌تر است؟ (آزاد ۸۳)
- (۱) مکعبی مرکز وجوه پر (۲) مکعبی مرکز پر (۳) مکعبی ساده (۴) انباشته هگزاگونالی
- ۱۵- کدام نقص، نقص استوکیومتری است؟ (آزاد ۸۳)
- (۱) فرنکل (۲) کاتیونی (۳) اسکانکی (۴) پیچشی
- ۱۶- درجه سختی در کدام گونه شیمیایی زیر بیشتر است؟ (آزاد ۸۳)
- (۱)  $MgO$  (۲)  $MgS$  (۳)  $CaO$  (۴)  $CaS$
- ۱۷- ساختار بلور فلز پالادیم مکعبی مرکز وجوه پر است. چند درصد از حجم این سلول‌های واحد به وسیله اتم‌های فلز اشغال شده است؟ (سراسری ۸۴)
- (۱) ۵۲٪ (۲) ۵۴٪ (۳) ۶۴٪ (۴) ۷۴٪
- ۱۸- کدام مورد صحیح است؟ (آزاد ۸۶)
- (۱)  $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$  یک اسپینل از نوع طبیعی است.  
 (۲)  $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$  به هر دو صورت می‌تواند وجود داشته باشد.  
 (۳)  $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$  دارای ساختار هگزاگونالی است.  
 (۴)  $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$  یک اسپینل از نوع معکوس است.
- ۱۹- کسر انباشتگی در کدام سیستم‌های بلوری برابر است؟ (سراسری ۸۶)
- الف) مکعبی ساده (sc)      ب) مکعبی مراکز وجوه پر (ccp)      ج) مکعبی مرکز پر (bcc)      د) شش گوشه‌ای (hcp)
- (۱) الف و د      (۲) ب و ج      (۳) الف و ج      (۴) ب و د
- ۲۰- در سیستم مکعبی مراکز وجوه پر ..... الف ..... حفره چهاروجهی و ..... ب ..... حفره هشت‌وجهی وجود دارد. (سراسری ۸۶)
- (۱) الف = ۴، ب = ۴      (۲) الف = ۴، ب = ۸      (۳) الف = ۸، ب = ۴      (۴) الف = ۸، ب = ۸
- ۲۱- ساختار نوارهای انرژی نوعی نیم هادی در شکل داده شده است. کدام یک از موارد زیر صحیح است؟ (آزاد ۸۶)
- 
- (۱) این نوارهای انرژی مربوط به نیم هادی‌های از نوع n است.  
 (۲) این نوارهای انرژی مربوط به نیم هادی‌های از نوع p و n هر دو است.  
 (۳) به هیچ یک از نیم هادی‌های یاد شده تعلق ندارد.  
 (۴) این نوارهای انرژی مربوط به نیم هادی‌های از نوع p است.
- ۲۲- از حرارت دادن NiO و مقدار کمی  $Li_2O$  در هوا در  $1200^\circ C$  فاز واحدی به فرمول  $Li_xNi_{1-x}O$  تشکیل می‌شود. کدام مورد صحیح است؟ (آزاد ۸۶)
- (۱) این ترکیب نیم هادی نیست.  
 (۲) این ترکیب یک نیم هادی از نوع مثبت به فرمول  $Li_xNi_xNi_{1-2x}O$  است.  
 (۳) این ترکیب یک نیم هادی از نوع منفی است.  
 (۴) این ترکیب یک نیم هادی از نوع پرووسکیت است.
- ۲۳- از تیتانات باریوم که ساختمان آن پرووسکیت است می‌توان یک نیمه هادی ساخت. کدام مورد صحیح است؟ (آزاد ۸۶)
- (۱) با جایگزین کردن تعدادی از یون‌های باریوم به وسیله  $Ln^{3+}$   
 (۲) با جایگزین کردن تعدادی از یون‌های باریوم به وسیله  $Ca^{2+}$   
 (۳) نیم هادی ساخته شده از تیتانات باریوم همیشه نیمه هادی مثبت است.  
 (۴) از تیتانات باریوم نمی‌توان نیمه هادی ساخت.

(سراسری ۸۷)

کله ۲۴- ویژگی زیر مربوط به کدام گونه شیمیایی است؟

کاتیون‌ها و آنیون‌ها در شبکه بلور، آرایش مکعبی مرکز وجوه پر تشکیل می‌دهند، و کاتیون‌ها و آنیون‌ها حفره‌های چهاروجهی را اشغال می‌کنند.



(سراسری ۸۸)

کله ۲۵- درجه سختی کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟



(آزاد ۸۸)

کله ۲۶- انباشتگی مکعبی (ccp) و انباشتگی هگزاگونالی (hcp) چه تفاوتی با هم دارند؟

(۱) در انباشتگی مکعبی گونه‌های داخلی به صورت پوشیده ولی در هگزاگونالی ناپوشیده می‌باشند.

(۲) در انباشتگی مکعبی گونه‌های داخلی به صورت نپوشیده ولی در هگزاگونالی به صورت پوشیده می‌باشند.

(۳) در مکعبی ۸ گونه و در هگزاگونالی ۶ گونه پوشیده می‌باشد و گونه‌های داخلی هر دو هیچ‌گونه پوشیدگی ندارند.

(۴) در هگزاگونالی ۶ گونه و در مکعبی ۸ گونه داخلی با هم پوشیدگی دارند.

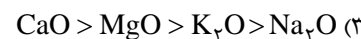
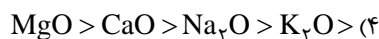
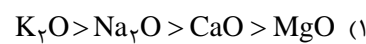
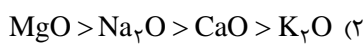
کله ۲۷- با توجه به عوامل مؤثر بر آنتالپی شبکه، ترکیبات زیر را که همگی دارای ساختار نمک طعام هستند، بر اساس انرژی شبکه مرتب کنید و دلایل

(آزاد ۸۸)

خود را ذکر کنید.  $\text{LiF}, \text{CaO}, \text{RbCl}, \text{AlN}, \text{NiO}, \text{CsI}$ (۱)  $\text{LiF} < \text{CsI} < \text{RbCl} < \text{CaO} < \text{NiO} > \text{AlN}$  با توجه به انرژی شبکه و شعاع یون‌ها(۲)  $\text{CsI} < \text{RbCl} < \text{LiF} < \text{CaO} < \text{NiO} < \text{AlN}$  با توجه به بار یون‌ها و اندازه شعاع یون‌ها(۳)  $\text{LiF} < \text{RbCl} < \text{CsI} < \text{CaO} < \text{NiO} < \text{AlN}$  فقط با توجه به انرژی شبکه(۴)  $\text{CsI} < \text{AlN} < \text{NiO} < \text{RbCl} < \text{CaO} < \text{LiF}$  با توجه به بزرگی اتم‌ها و شعاع یونی

(سراسری ۹۰)

کله ۲۸- کدام ترتیب برای مقایسه انرژی شبکه اکسیدهای زیر درست است؟ (از رقم منفی بزرگتر به سمت رقم منفی کوچکتر)





## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل سوم

۱- گزینه «۴» ژرمانیم (گروه ۱۴) به صورت خالص نیم رساناست. افزودن کمی فسفر (گروه ۱۵) به ژرمانیم باعث اضافه شدن تعداد کل الکترون‌ها می‌شود؛ بنابراین نیم‌رسانای منفی تشکیل می‌دهد. اضافه کردن کمی بور (گروه ۱۳) به ژرمانیم باعث کاهش تعداد الکترون‌ها شده و نیم رسانای مثبت تشکیل می‌دهد. پس جواب این سؤال گزینه ۴ می‌باشد.

۲- گزینه «۲» طبق قواعد فاجانس، قطبش از راه‌های زیر افزایش می‌یابد:

۱- بار زیاد و اندازه کوچک کاتیون: هر چه پتانسیل یونی  $\frac{Z^*}{r}$  کاتیون بیشتر باشد، ترکیب حاصل کووالانسی‌تر است. ۲- بار زیاد و اندازه بزرگ آنیون ۳- آرایش الکترونی کاتیون. به طور کلی با افزایش قطبش خلصت کووالانسی پیوند افزایش یافته و خلصت یونی ترکیب کاهش می‌یابد. بنابراین در این تست آنیون  $O^{2-}$  است.  $F^-$  قطبش پذیرتر است، اما نسبت به  $S^{2-}$  قطبش پذیری کمتری خواهد داشت.  $LiCl$  نیز نسبت به  $CsCl$  خلصت کووالانسی بیشتر و خلصت یونی کمتری دارد. زیرا  $Li^+$  کوچکتر بوده و اثر قطبندگی قطبش‌پذیری بیشتری دارد. در  $TiCl_4$  خلصت کووالانسی پیوند نسبت به  $TiCl_3$  بیشتر است، زیرا  $Ti^{4+}$  قطبنده‌تر از  $Ti^{3+}$  است.

۳- گزینه «۳» الماس دارای سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر است و هر اتم کربن به صورت کووالانسی به چهار اتم دیگر که در چهار گوشه یک وجهی منظم قرار دارند، وصل شده است. در واقع سلول واحد الماس همانند بلاند روی است که به جای کاتیون و آنیون اتم‌های کربن قرار گرفته است و تعداد اتم‌های کربن، به عبارتی سهم اتم‌های کربن در سلول واحد الماس، هشت است. در ساختار  $SiO_2$  هریون سیلیسیم را چهار یون اکسید که در گوشه‌های یک چهاروجهی قرار گرفته‌اند، احاطه می‌کنند. در این ساختار، آرایش سیلیسیم به صورت مکعبی مراکز وجوه پر است. بنابراین  $SiO_2$  همانند الماس، سلول واحد مشابه بلاندروی دارد. در گرافیت، اتم‌های کربن لایه‌های مسطح تشکیل می‌دهند و هر لایه دارای آرایش شش ضلعی است. لایه‌های گرافیت به صورت کووالانسی به هم متصل نشده‌اند. بلکه نیروهای وان‌دروالس، آن‌ها را مجاور هم نگه‌داشته است. گرافیت در صفحه افقی دارای قدرت هدایت الکتریکی و در صفحه عمودی که الکترون‌ها می‌توانند جابه‌جا شوند، این خاصیت بسیار ضعیف است. نکته قابل توجه در این جاست که از مقایسه خواص الماس و گرافیت می‌توان دریافت که خواص یک ماده تنها به ترکیب شیمیایی آن بستگی ندارد، بلکه به نظم و ترتیب اتم‌های آن در شبکه بلور و نوع اتصال اتم‌های آن در ساختار بلور نیز بستگی دارد.

۴- گزینه «۴» در ساختار سدیم کلرید  $NaCl$ ، هر یون با شش یون مخالف خود تشکیل آرایش هشت‌وجهی می‌دهد. بنابراین عدد کوئوردیناسیون برای هر یک از یون‌ها ( $Na^+$  یا  $Cl^-$ ) شش می‌باشد. در ساختار روتیل ( $TiO_2$ ) یون‌های مثبت ( $Ti^{4+}$ ) حفره‌های هشت‌وجهی (چهار گوشه‌ای واپیچیده) را که در اثر انباشتگی یون‌های اکسید تشکیل شده‌اند، اشغال می‌کنند، یعنی دارای عدد کوئوردیناسیون شش می‌باشند. چون تعداد یون‌های اکسید دو برابر یون‌های  $Ti^{4+}$  است، پس عدد کوئوردیناسیون یون‌های اکسید برابر سه خواهد شد؛ یعنی هر آنیون با آرایش مسطح مثلثی به وسیله سه کاتیون احاطه می‌شود.

۵- گزینه «۱» همان‌طور که در واکنش نشان داده شده است، به  $V_2O_5$  تعدادی یون  $Li^+$  و تعدادی الکترون ( $e^-$ ) اضافه شده است. چون کل ترکیب باید از نظر بار خنثی باشد، تعدادی از یون‌های  $V^{5+}$  باید به  $V^{4+}$  تبدیل شوند (در اثر گرفتن همان الکترون‌ها). بنابراین در ترکیب  $Li_x V_2O_5$ ، تعدادی  $Li^+$  و تعدادی  $V^{4+}$  علاوه بر کاتیون غالب  $V^{5+}$  وجود دارد. الکترون‌های اضافی در  $V^{4+}$  که آرایش  $d^1$  دارد، باعث نیمه رسانایی می‌شوند که از نوع منفی (نوع n) است.

۶- گزینه «۱» ساختاری که در آن کاتیون‌ها رئوس و مراکز وجوه مکعب را اشغال می‌کنند و آنیون‌ها در حفره‌های چهاروجهی قرار می‌گیرند، ساختار فلئوریت ( $CaF_2$ ) است.

۷- گزینه «۱» در ترکیبات مختلف سه نوع پیوند تشکیل می‌شود: پیوند یونی، پیوند کووالانسی و پیوند قطبی. تقریباً اکثر پیوندهای تشکیل شده از نوع پیوندهای قطبی هستند. این نوع پیوندها حد واسط بین پیوندهای کووالانسی و یونی می‌باشد. برای پیدا کردن عواملی که خلصت قطبی شدن پیوند را تعیین می‌کند از قواعد تجربی فاجانس استفاده می‌شود. طبق قواعد فاجانس، قطبش از راه‌های زیر افزایش می‌یابد:

الف) بار زیاد و اندازه کوچک کاتیون: هر چه پتانسیل یونی  $\frac{Z^+}{r}$  کاتیون بیشتر باشد، ترکیب حاصل کووالانسی‌تر است.

ب) بار زیاد و اندازه بزرگ آنیون: هم ازدیاد بار و هم افزایش اندازه آنیون سبب می‌شود که بهتر تحت تأثیر کاتیون قطبیده شود. ج) آرایش الکترونی کاتیون: اثر حفاظت الکترون‌ها را نیز باید در نظر گرفت. به طور کلی، با افزایش قطبش خصلت کووالانسی پیوند افزایش یافته و خصلت یونی ترکیب کاهش می‌یابد. با توجه به موارد گفته شده، کاتیون  $Be^{2+}$  نسبت به  $Mg^{2+}$  قطبنده‌تر است. چون شعاع  $Be^{2+}$  کوچکتر است و  $Sn^{4+}$  نسبت به  $Sn^{2+}$  قطبنده‌تر است، چون بار آن بیشتر است. بنابراین ترکیب  $BeCl_2$  و  $SnCl_4$  خصلت کووالانسی پیوندشان بیشتر است. گزینه صحیح، گزینه ۱ می‌باشد.

۸- گزینه «۳» در آرایش‌های انباشته هگزاگونالی و مکعبی جامدات فلزی، عدد کوئوردیناسیون فلز ۱۲، درصد فضای خالی بین اتم‌ها حدود ۲۴٪ و نوع حفره‌های موجود، چهاروجهی و هشت‌وجهی است. تنها تفاوت بین این دو آرایش نحوه قرار گرفتن لایه اتم‌ها روی یکدیگر است. در انباشته مکعبی به صورت ABC... و در انباشته هگزاگونالی به صورت ABA... است؛ بنابراین گزینه ۳ صحیح است.

۹- گزینه «۴» گالیم در گروه ۱۳ (گروه بور) و سیلیسیم در گروه ۱۴ (گروه کربن) قرار دارند. گالیم در لایه والانس خود، ۱ الکترون کمتر از سیلیسیم دارد و با افزودن Ga به Si، حفره الکترونی به وجود می‌آید و نیم رسانای نوع مثبت (p) ایجاد می‌شود.

۱۰- گزینه «۴» در ساختار الماس برای  $SiO_2$ ، اتم‌های Si با ۴ اتم اکسیژن در تماس هستند (عدد کوئوردیناسیون ۴). اعداد کوئوردیناسیون برای Ca در  $CaF_2$ ، Na در NaCl و Ti در  $TiO_2$  به ترتیب ۸، ۶ و ۶ می‌باشند.

۱۱- گزینه «۱» از ۹۴ عنصری که ساختار آنها در حالت جامد شناخته شده است، ۵۳ عنصر در شرایط متعارفی دارای ساختار تنگ‌چین هستند. برای تشکیل ساختار تنگ‌چین در یک شبکه سه بعدی، تنها به دو طریق می‌توان یک سری گوی‌های کروی مشابه را کنار یکدیگر قرار داد:

۱- آرایش شش‌گوشه‌ای تنگ‌چین (hcp)

۲- آرایش مکعبی تنگ‌چین (ccp) یا آرایش مکعبی با مراکز وجوه پر (fcc)

در هر یک از این آرایش‌ها ۷۴٪ از فضا به وسیله کره‌های مشابه اشغال می‌شود و در ۲۶٪ از فضای باقی مانده (گوی‌های کروی نمی‌توانند از تمام فضا استفاده کنند)، حفره‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی که از خصوصیات ساختارهای تنگ‌چین هستند، تشکیل می‌گردند. تعداد حفره‌های چهاروجهی هشت و تعداد حفرات هشت‌وجهی، چهار می‌باشد.

۱۲- گزینه «۳» سیستمی از نقاط که نشانگر مواضع ذرات و تکرار آنها در سه بعد فضا را شبکه بلور می‌نامند. جامدهای یونی در هفت سیستم متبلور می‌شوند که عبارتند از: تری کلینیک، مونوکلینیک، اورتورومبیک، تراگونال، مکعبی رومبوهدرال و هگزاگونال. این هفت سیستم به ۱۴ شبکه برآه تقسیم می‌شوند که این شبکه‌ها می‌توانند ساده، مرکز پر، مرکز وجوه پر و دو وجه مرکز پر متقابل باشند.

۱۳- گزینه «۴» الماس دارای سلول واحد مکعبی مراکز وجوه پر است و هر اتم کربن به صورت کووالانسی به چهار اتم دیگر که در چهار گوشه یک چهاروجهی منظم قرار دارند، وصل شده است. بنابراین الماس، عایق جریان الکتریکی است و از آنجایی که الماس شبکه نامحدود تشکیل می‌دهد، نقطه ذوب و سختی آن به طور غیرعادی بالاست. گرافیت در صفحه افقی دارای قدرت هدایت الکتریکی و در صفحه عمودی که الکترون‌ها نمی‌توانند جابه‌جا شوند، این خاصیت بسیار ضعیف می‌باشد. مقایسه خواص الماس و گرافیت نشان می‌دهد که خواص یک ماده تنها به ترکیب شیمیایی آن بستگی ندارند، بلکه به نظم و ترتیب اتم‌های آن در شبکه بلور و نوع اتصال اتم‌های آن در ساختار بلور نیز بستگی دارد؛ در نتیجه الماس و گرافیت با این که هر دو دارای کربن هستند ولی الماس برخلاف گرافیت یک گونه نارسا است.

۱۴- گزینه «۳» نسبت حجم کل کره‌های موجود در ساختار سلول واحد شبکه مورد نظر به حجم سلول واحد آن را کسر انباشتی یا ضریب پر شدن ساختار می‌گویند که مقدار آن از یک کمتر است. کسر انباشتی در سیستم‌های مکعبی مراکز وجوه پر و انباشته هگزاگونال حداکثر و در مکعبی ساده، حداقل می‌باشد.

۱۵- گزینه «۲» در یک بلور حداکثر برهم‌کنش بین کاتیون و آنیون و حداقل بر هم‌کنش آنیون - آنیون و کاتیون - کاتیون باید وجود داشته باشد. ضمن تشکیل بلور یونی از حالت گازی آنروپی از دست می‌رود (کاهش بی نظمی). ضدیت بین آنتالپی و آنترپی به نفع آنتالپی تمام می‌شود. عامل آنروپی در دماهای بالا منجر به ایجاد نقص در بلورها می‌شود. نقص در بلورها به دو دسته کلی، غیراستوکیومتری و استوکیومتری تقسیم می‌شود. در نقص استوکیومتری که به دو دسته کاتیونی و آنیونی تقسیم می‌شود، نسبت کاتیون و آنیون برابر نیست. در نقص کاتیونی، تعداد کاتیون کمتر از آنیون است و در نقص آنیونی، تعداد آنیون کمتر از کاتیون است. بنابراین نقص کاتیونی جز دسته نقص استوکیومتری است.



۱۶- گزینه «۱» هرچه شعاع کاتیون و آنیون کوچکتر باشد، به عبارتی فاصله بین یونی کوچکتر باشد، انرژی شبکه ترکیب که در واقع نیروی محرکه اصلی تشکیل جامد یونی است، بیشتر می‌شود. در نتیجه درجه سختی آن بیشتر خواهد شد. در گونه‌های شیمیایی مورد سؤال، در بین کاتیون‌ها، شعاع  $Mg^{2+}$  از  $Ca^{2+}$  کوچکتر است و در بین آنیون‌ها، شعاع  $O^{2-}$  از  $S^{2-}$  کوچکتر می‌باشد. در نتیجه ترکیب  $MgO$  کوچکترین شعاع کاتیون و آنیون را دارد و درجه سختی آن از بقیه گونه‌ها بیشتر می‌شود.

۱۷- گزینه «۴» در ساختار مکعبی مرکز وجوه پر بیشترین کسر انباشتگی را داریم که در آن ۷۴٪ حجم کل سلول واحد پر است.

۱۸- گزینه «۴» ترکیباتی با فرمول  $M^{(II)}M'_2^{(III)}O_4$  دارای ساختار اسپینل می‌باشند. دو نوع اسپینل وجود دارد:  
(الف) اسپینل نرمال (ب) اسپینل معکوس

اسپینل نرمال در سیستم CCP متبلور می‌شود. در این ساختار، آنیون با آرایش انباشته مکعبی در شبکه بلور توزیع می‌شود، کاتیون دو ظرفیتی در  $\frac{1}{8}$  حفره‌های چهاروجهی و کاتیون سه ظرفیتی در  $\frac{1}{4}$  حفره‌های هشت‌وجهی قرار می‌گیرند. در اسپینل معکوس، آنیون‌ها همچنان با آرایش CCP در شبکه بلور توزیع می‌شوند ولی کاتیونی که بار کمتری دارد در  $\frac{1}{4}$  حفره‌های هشت‌وجهی (با عدد کوئوردیناسیون ۶) قرار می‌گیرد و کاتیونی که بار بیشتری دارد به‌طور برابر در  $\frac{1}{4}$  حفره‌های هشت‌وجهی و  $\frac{1}{8}$  حفره‌های چهاروجهی قرار می‌گیرد (با عدد کوئوردیناسیون متفاوت ۶ و ۴). با استفاده از انرژی پایدار میدان بلور می‌توان نوع اسپینل را مشخص کرد. به این ترتیب که کاتیون‌ها را یک‌بار در حفره‌های هشت‌وجهی و یک‌بار در چهاروجهی قرار می‌دهیم و CFSE را حساب کرده در حالتی که CFSE مقدار بیشتری داشته باشد آن ساختار پایدارتر و مناسب‌تر است و آن نوع اسپینل انتخاب می‌شود. در این تست با توجه به کاتیون‌ها،  $Fe^{II}$  نسبت به  $Fe^{III}$  تمایل بیشتری برای اشغال محل‌های هشت‌وجهی دارد. بنابراین ساختار اسپینل معکوس دیده می‌شود.

۱۹- گزینه «۴» سیستم مکعبی ساده (sc) و مکعبی مرکز پر (bcc) کسر انباشتگی به ترتیب ۵۲٪ و ۶۸٪ دارند. سیستم بلوری مکعبی مراکز وجه پر (ccp) و شش گوشه‌ای hcp با ۷۴٪ انباشتگی بالاترین کسر انباشتگی را دارند.

کسر انباشتگی  $hcp = ccp > bcc > sc$

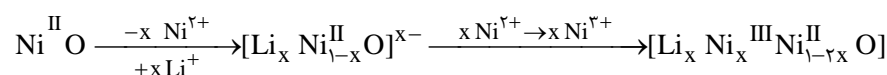
۲۰- گزینه «۳» در سیستم مکعبی مراکز وجوه پر هشت حفره چهاروجهی ( $T_d$ ) و چهار حفره هشت‌وجهی ( $O_h$ ) وجود دارد. توجه شود که کلاً در این سیستم (ccp) تعداد حفره‌های  $T_d$ ، دو برابر تعداد حفره‌های  $O_h$  می‌باشد.

۲۱- گزینه «۱» نیم‌رساناها ترکیباتی هستند که در آنها شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار رسانایی حد واسط ترکیب‌های رسانا و نارساناست.

نیم‌رساناها به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱- نیم رساناهای ذاتی ۲- نیم رساناهای خارجی

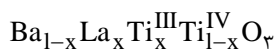
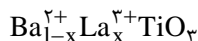
که دسته‌ی نیم‌رساناهای خارجی خود به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف) نیم‌رسانای نوع (negative یا منفی): در این نوع نیم‌رسانا جهت ایجاد عمل رسانایی، ناخالصی به سیستم اضافه می‌شود که تعداد الکترون‌های بیشتری از اتم‌های عنصر اصلی داشته باشد. ب) نیم‌رسانای نوع (positive یا مثبت): در این نوع نیم رسانا، ناخالصی به سیستم اضافه می‌شود که تعداد الکترون‌های کمتری از اتم‌های عنصر اصلی داشته باشد و رسانایی الکتریکی از طریق ایجاد حفره‌های مثبت صورت می‌پذیرد. در شکل داده شده در سؤال با توجه به اینکه یک سطح پر در نزدیکی نوار رسانش (خالی)، رسم شده است این نمودار مربوط به نیم‌رسانای نوع n است. بنابراین گزینه ۱ گزینه‌ی صحیح است.

۲۲- گزینه «۲» در اینجا تعدادی از یون‌های  $Ni^{2+}$  جای خود را به یون‌های  $Li^+$  داده‌اند. به ازای خروج هر  $Ni^{2+}$  یک  $Li^+$  وارد می‌شود و در نتیجه یک بار مثبت کاهش یافته و یک بار منفی خالص برجای می‌ماند. به ازای خروج x یون  $Ni^{2+}$  و ورود x یون  $Li^+$ ، x بار منفی در ترکیب حاصل می‌شود. برای خنثی نمودن بار منفی باید x یون  $Ni^{2+}$  تبدیل به  $Ni^{3+}$  شود، تا x بار مثبت حاصل شود. بنابراین نیم‌رسانای حاصل دارای فرمول زیر است:



با توجه به ایجاد یون‌های  $Ni^{3+}$  که الکترون کمتری نسبت به  $Ni^{2+}$  دارند، ترکیب نیم‌رسانای نوع مثبت یا p خواهد بود.

۲۳- گزینه «۱» فرمول باریم تیتانات  $BaTi^{IV}O_3$  است. با جایگزین کردن تعدادی از یونهای  $Ba^{2+}$  توسط یونهای  $Ln^{3+}$  می توان از آن یک نیمرسانا با فرمول زیر ساخت:



فرمول دقیق نیمرسانا به صورت روبه‌رو است:

با توجه به اینکه در اینجا  $Ti^{3+}$  به وجود آمده است که یک الکترون اضافی نسبت به  $Ti^{4+}$  دارد، نیمرسانای حاصل نوع n یا منفی است.

۲۴- گزینه «۳» چیدمان و آرایش شبکه بلوری ارائه شده، مربوط به آرایش و ساختار بلوری سولفید روی یا ZnS می باشد.

۲۵- گزینه «۳» هر چه کاتیون و آنیون بار بیشتر و شعاع کوچکتری داشته باشند سختی ترکیب یونی بیشتر می شود. در اینجا MgO به دلیل بارهای بیشتر یونها یعنی  $+2$  و  $-2$  از LiF سخت تر می باشد.

۲۶- گزینه «۳» در انباشته مکعبی (ccp) که به صورت ABCABC... نشان داده می شود، لایه A از کنار هم قرار گرفتن کرهها به وجود آمده است. لایه B از قرار گرفتن کرهها در حفرههای ایجاد شده لایه A حاصل می شود و لایه C به نحوی روی لایه B قرار می گیرد که علاوه بر اینکه در حفرههای لایه B قرار گرفته، مشابه لایه A نیز نیست. در تراکم هگزاگونالی که به صورت ABAB... نشان داده می شود، لایههای A و B مشابه انباشتگی مکعبی هستند ولی لایه سوم جهت گیری دقیقاً مشابه با لایه A را دارد.

۲۷- گزینه «۲» انرژی آزاد شده برای تشکیل یک مول بلور جامد از یونهای گازی شکل را انرژی شبکه می نامند. به کمک رابطه زیر که به معادله بورن - لاندن معروف است، می توان انرژی شبکه ترکیبات یونی را محاسبه کرد:

$$U_o = -\frac{NMZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

همان طور که در فرمول مشاهده می شود، چون انرژی شبکه با طول پیوند نسبت عکس دارد، با کاهش مقدار  $r$ ، انرژی شبکه بلور افزایش یافته، در نتیجه ساختار بلور پایدارتر می شود. و نیز انرژی شبکه بلور با یونهای  $(Z^+, Z^-)$  نسبت مستقیم دارد؛ بنابراین هرچه مقدار  $r$  کوچکتر و بار یونها بیشتر باشد، انرژی شبکه ترکیب یونی بیشتر خواهد شد. از این رو، ترکیب AlN که بار  $+3$  و  $-3$  دارد، بیشترین انرژی شبکه را دارد و NiO و CaO با بار  $+2$  و  $-2$  بعد از آن قرار می گیرند. در بین سه ترکیب LiF، CsI و RbCl که بارهای هر سه یکسان است، از آنجا که مقدار طول پیوند در LiF کمتر است، انرژی شبکه بیشتری خواهد داشت.

۲۸- گزینه «۴» از آنجا که در سؤال آنیونها یکسان می باشند، پس ترتیب انرژی شبکه به ترتیب نسبت  $\frac{\text{بار}}{\text{شعاع}}$  یا  $\left(\frac{Z}{r}\right)$  کاتیونها می باشد، پس ابتدا

کاتیونهای با بار بزرگتر ( $+2$ ) و سپس شعاع ( $r$ ) کوچکتر کاتیونها را در نظر می گیریم. توجه شود که طبق رابطه انرژی شبکه هر چه بار کاتیون و آنیون بیشتر و شعاع آنها کوچکتر باشد، انرژی شبکه بیشتر خواهد بود.

$$U_o = \frac{kANe^2ZaZc}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



## فصل چهارم

### « پیوندهای شیمیایی »

#### تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل چهارم

۱- در کدام گزینه هر سه مولکول یا یون داده شده ساختار مسطح دارند؟



۲- کدام یون دارای هیبرید  $sp^3$  می‌باشد؟



۳- در کدام گونه شیمیایی زیر زاویه پیوندی نادرست است؟



۴- در کدام گونه شیمیایی زیر هیبرید اتم مرکزی نادرست است؟



۵- گونه‌های شیمیایی  $B_2H_6, B_2H_8^-, B_2H_4$  و  $B_2H_6$  به ترتیب از راست به چپ دارای چند پیوند سه مرکزی‌اند؟



۶- گونه‌های  $SiH_3Cl, ICl_4^-, SF_6$  و  $ICl_4^-$  به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارند؟



۷- کدام ترکیب غیرقطبی است؟



۸- کدام دو ترکیب ساختار هندسی یکسان دارند؟



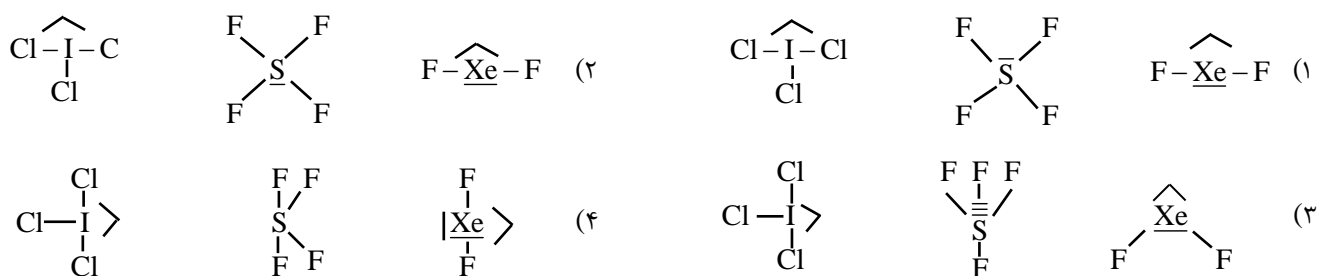
۹- پیوند در ترکیب آب‌پوشیده‌گاز رادون  $Rn \cdot 6H_2O$  چه نوع است؟



۱۰- در یون زیر تعداد اتم‌های نیتروژن با هیبرید  $sp^2$  و هیبرید  $sp^3$  و تعداد اتم‌های Se با هیبرید  $sp^2$  و  $sp^3$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



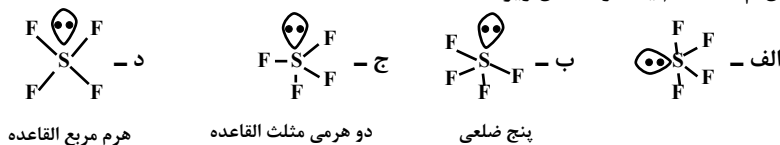
۱۱- شکل ساختمانی ترکیبات روبه‌رو را ارائه دهید. ( $XeF_4, SF_6, ICl_4$ )





(آزاد ۸۵)

۱۲- شکل پایدار مولکول  $SF_6$  کدام یک از اشکال زیر است؟



(۱) پنج ضلعی که فلونئور و جفت الکترون آزاد در یک صفحه قرار گیرند. (۲) دو هرمی مثلث القاعده با جفت الکترون آزاد در محوری (۳) دو هرمی مثلث القاعده با جفت الکترون آزاد در استوایی (۴) هرم مربع القاعده با جفت الکترون آزاد در محوری

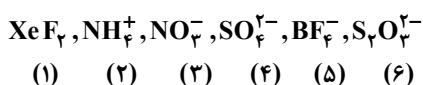
(آزاد ۸۶)

۱۳- کدام آرایش هندسی با توجه به اوربیتال‌های هیبریدی داده شده نادرست است؟

- (۱)  $sp^3d^2$  هشت وجهی      (۲)  $sp^3d$  مسطح مربعی  
 (۳)  $sp^3d^3$  دو هرمی با قاعده پنج ضلعی      (۴)  $sp^3d(d_{x^2-y^2})$  دو هرمی با قاعده مثلث

(آزاد ۸۷)

۱۴- هیبریداسیون اتم مرکزی را در مولکول‌های زیر ارائه نمایید.

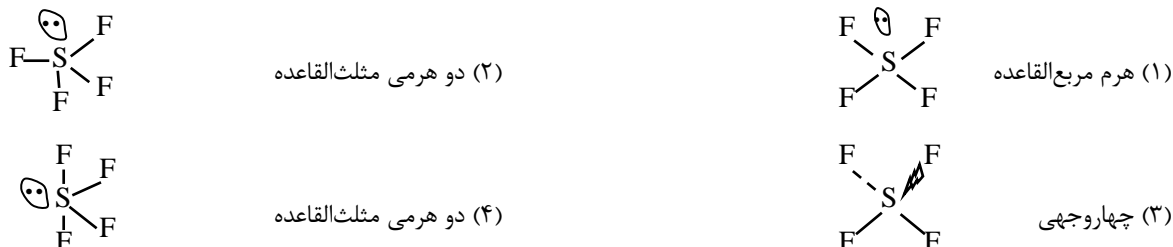


- $XeF_4$   $NH_4^+$   $NO_3^-$   $SO_4^{2-}$   $BF_3$   $S_2O_3^{2-}$        $XeF_4$   $NH_4^+$   $NO_3^-$   $SO_4^{2-}$   $BF_3$   $S_2O_3^{2-}$   
 $sp^2$   $sp^3$   $sp^2$   $sp^3$   $sp^2d$   $sp^2$  (۱)       $sp^3d$   $sp^3$   $sp^2$   $sp^3$   $sp^3$   $sp^3$  (۱)

- $XeF_4$   $NH_4^+$   $NO_3^-$   $SO_4^{2-}$   $BF_3$   $S_2O_3^{2-}$        $XeF_4$   $NH_4^+$   $NO_3^-$   $SO_4^{2-}$   $BF_3$   $S_2O_3^{2-}$   
 $sp^2$   $sp^3$   $sp^2$   $sp^3$   $dsp^2$   $sp^3d$  (۴)       $sp$   $sp^3$   $sp^3d$   $sp^3$   $sp^3d$   $sp$  (۳)

(آزاد ۸۷)

۱۵- شکل ساختمانی پایدار مولکول  $SF_6$  (با استفاده از V.S.E.R تئوری) کدام یک می‌باشد؟



(آزاد ۸۷)

۱۶- فرق بین مولکول‌های  $BH_3$  و  $BF_3$  چیست؟

- (۱) ترکیبی کووالانسی با سه اتصال کووالانسی و  $BF_3$  ترکیب یونی است با سه اتصال یونی.  
 (۲)  $BH_3$  و  $BF_3$  هر دو دایمر و ترکیبی کووالانسی می‌باشند و اتصالات همگی دو الکترون دو هسته است.  
 (۳)  $BH_3$  ترکیبی دایمر و با دو اتصال ۲ الکترون سه هسته به صورت  $(B_2H_6)$  ولی  $BF_3$  به صورت منومر وجود دارد.  
 (۴)  $BH_3$  ترکیبی دایمر با یک اتصال دو الکترون سه هسته و  $BF_3$  هم به صورت منومر می‌باشد.

(آزاد ۸۷)

۱۷- گروه نقطه‌ای مولکول‌های  $H_2O$ ،  $SF_6$ ،  $BF_3$  و  $PCl_5$  را به دست آورید.

- $PCl_5$   $BF_3$   $SF_6$   $H_2O$  (۴)       $PCl_5$   $BF_3$   $SF_6$   $H_2O$  (۳)       $PCl_5$   $BF_3$   $SF_6$   $H_2O$  (۲)       $PCl_5$   $BF_3$   $SF_6$   $H_2O$  (۱)  
 $D_{3h}$   $C_{3v}$   $O_h$   $C_{2v}$        $D_{3h}$   $C_{3h}$   $O_h$   $C_{2v}$        $D_{3v}$   $C_{3v}$   $O_h$   $C_{2v}$        $D_{3h}$   $C_{3v}$   $C_{4h}$   $C_{2h}$

(سراسری ۸۸)

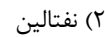
۱۸- زاویه پیوندی در کدام ترتیب کوچکتر است؟

- $N(CF_3)_3$  (۴)       $N(CH_3)_3$  (۳)       $NF_3$  (۲)       $NH_3$  (۱)



(سراسری ۸۸)

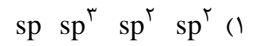
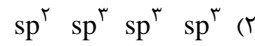
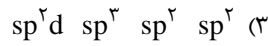
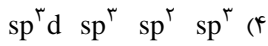
۱۹- کدام یک از گونه‌های شیمیایی زیر فاقد مرکز تقارن است؟



(آزاد ۸۸)

۲۰- هیبریداسیون اتم مرکزی مولکول‌های روبه‌رو و همین‌طور یون‌ها را ارائه نمایید. ( $\text{XeF}_4, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

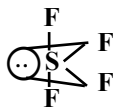
هیبریداسیون هر ستون مربوط به مولکول همان ستون است.

۲۱- گازی به رنگ زرد مایل به سبز که از  $\text{O}_2$  و  $\text{Cl}_2$  با چگالی  $\frac{7}{71}g/l$  در دمای  $36^\circ\text{C}$  و فشار  $2/88\text{atm}$  می‌باشد، موجود است. فرمول و جرم مولکولی گاز را ارائه دهید.

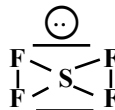
(آزاد ۸۸)

(۱) جرم مولکولی  $67/9$  و  $\text{ClO}_2$  (۲) جرم مولکولی  $102/9$  و  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  (۳) جرم مولکولی  $86/9$  و  $\text{Cl}_2\text{O}$  (۴) جرم مولکولی  $51/7$  و  $\text{ClO}$ 

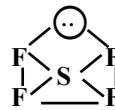
(آزاد ۸۹)

۲۲- پایدارترین شکل ساختمانی ترکیب  $\text{SF}_6$  کدام یک از اشکال زیر است؟

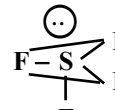
D



C



B



A

(۲) ساختار B پایدارترین شکل ساختمانی ترکیب  $\text{SF}_6$  است.(۱) ساختار C, B پایدارترین شکل ساختمانی ترکیب  $\text{SF}_6$  است.(۴) ساختار D پایدارترین شکل ساختمانی ترکیب  $\text{SF}_6$  است.(۳) ساختار A پایدارترین شکل ساختاری ترکیب  $\text{SF}_6$  می‌باشد.

## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل چهارم

۱- گزینه «۲» در گزینه ۱،  $N(CH_3)_3$ ، در گزینه ۳،  $SnCl_3^-$  و در گزینه ۴،  $As(CH_3)_3$  مسطح نیستند. ولی در گزینه ۲ مولکول  $N(SCF_3)_3$  به دلیل حجم بودن اتم‌های حول اتم مرکزی مسطح است و یون  $C(NO_3)_3^-$  هم به دلیل شرکت جفت الکترون آزاد کربن در رزونانس (پیوند  $\pi$ ) با گروه‌های  $NO_2$  مسطح می‌شود.

۲- گزینه «۴» اتم ید با یک بار مثبت دارای ۶ الکترون است که پس از تشکیل دو پیوند ساده با کلر به هشت‌تایی می‌رسد. هیبرید  $ICl_4^+$  به صورت  $sp^3$  و ساختار آن به صورت خمیده (مانند ملکول آب) می‌باشد.  $N_2O$  مانند  $N_3^-$  و به صورت خطی است.  $IF_6^-$  مانند  $XeF_6$  ساختار خطی و هیبرید  $sp^3d$  دارد و در  $NO_2^-$  هم هیبرید  $sp^2$  داریم.

۳- گزینه «۴» در مولکول  $NH_3$ ، اتم نیتروژن در گروه پنجم اصلی جدول تناوبی قرار دارد که سه تا از الکترون‌هایش را با سه تا الکترون هیدروژن به اشتراک می‌گذارد و یک جفت الکترون به صورت ناپیوندی روی اتم نیتروژن باقی می‌ماند بنابراین، این مولکول ساختار هرمی با  $107/3^\circ$  خواهد داشت. با جایگزین شدن گروه‌های بزرگ‌تر به جای هیدروژن در ساختار  $NH_3$ ، زاویه پیوندی افزایش می‌یابد. به طوری که در مولکول  $N(CH_3)_3$  با همان ساختار هرمی، زاویه پیوندی به  $110/9^\circ$  افزایش یافته و هم‌چنین در مولکول  $N(CF_3)_3$ ، با توجه به بزرگ‌تر بودن اتم‌های فلئور نسبت به هیدروژن، باز هم زاویه پیوندی افزایش می‌یابد. به طور کلی لیگندهای حجیم در مولکول‌های  $ML_3$  به صورت هرمی، ساختار را به سمت مسطح شدن پیش می‌برند که در مولکول  $N(SiH_3)_3$  با توجه به حجیم بودن گروه‌های  $SiH_3$ ، این پدیده اتفاق می‌افتد و ساختار به صورت مسطح مثلثی با زاویه پیوندی  $120^\circ$  تبدیل می‌شود.

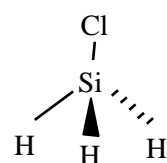
۴- گزینه «۲» برای پیش‌بینی نوع هیبریداسیون، باید تعدادی از اوربیتال‌های خالی فلز را که با عدد کوئوردیناسیون آن برابر است، مورد استفاده قرار دهیم. در مولکول  $MnO_4^-$ ، یون مرکزی  $Mn^{+7}$  با آرایش الکترونی  $d^0$ ، از اوربیتال‌های  $d$  خود برای هیبریداسیون استفاده می‌کند که هیبرید آن به صورت  $d^3s$  می‌باشد. در مولکول  $Ni(CN)_4^{2-}$ ، یون مرکزی  $Ni^{+2}$  با آرایش  $d^8$ ، یک اوربیتال  $d$  خالی دارد. با توجه به اینکه عدد کوئوردیناسیون در این کمپلکس ۴ می‌باشد، از اوربیتال‌های  $s$  و  $p$  تا ۲ نیز در هیبریداسیون استفاده می‌شود. در نتیجه این کمپلکس هیبریداسیون  $dsp^2$  با ساختار مربع مسطح را خواهد داشت. در مولکول  $PH_4^+$  نیز اتم فسفر که در گروه پنجم اصلی قرار دارد، با چهار پیوند تشکیل داده با اتم‌های هیدروژن، ساختار چهاروجهی و هیبریداسیون  $sp^3$  را دارد. در مولکول  $XeF_6$ ، اتم زنون در گروه هشتم اصلی جدول تناوبی قرار دارد و با دو اتم فلئور پیوند کووالانسی می‌دهد. بنابراین سه جفت الکترون به صورت ناپیوندی باقی می‌ماند. که به این مولکول ساختار خطی می‌دهد. البته باید توجه داشت که هیبریداسیون این ترکیب همانند ساختارهای خطی نیست و با توجه به زوج الکترون‌های ناپیوندی هیبریداسیون  $sp^3d$  دارد.

۵- گزینه «۲» گاهی ساختار برخی از ترکیب‌ها مانند هیبریدهای بور دارای کمبود الکترون است. دی بوران ( $B_2H_6$ ) ساده‌ترین نمونه از ترکیب‌هایی است که به نام ترکیب‌های دارای کمبود الکترون معرفی شده است. مولکول  $BH_3$  به صورت متومر پایدار نیست و به صورت دایمر  $B_2H_6$  درمی‌آید. در مولکول  $B_2H_6$  دو پیوند دو الکترونی - سه مرکزی ( $2e^- - 3c$ ) وجود دارد. برای پیدا کردن پیوندهای دو الکترونی - سه مرکزی در این نوع ساختارها می‌توان طبق فرمول زیر عمل کرد:

$$\text{تعداد بار} + \text{تعداد اتم‌های B} = \text{تعداد } 2e^- - 3c$$

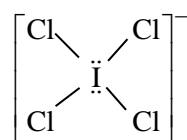
$$B_2H_6 = 2, B_2H_6^- = 3 - 1 = 2, B_2H_6 \rightarrow 4$$

بنابراین، گزینه مورد نظر، گزینه ۲ می‌باشد.



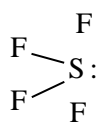
۶- گزینه «۲» در گونه‌ی  $SiH_3Cl$  اتم مرکزی  $Si$  در گروه چهارم اصلی جدول تناوبی قرار دارد، بنابراین ۴ الکترون در لایه ظرفیت خود داشته که این چهار الکترون را با گروه‌های دیگر به اشتراک می‌گذارد. بنابراین ساختار آن به صورت مقابل است: با توجه به شکل، یک محور تقارن  $C_3$  وجود دارد که کلر را دربر می‌گیرد و سه تا هیدروژن را به هم تبدیل می‌کند و نیز با وجود صفحه تقارن، گروه نقطه‌ای این ترکیب  $C_{3v}$  می‌شود.

در گونه  $I_4Cl_4^-$  به عنوان اتم مرکزی در گروه هالوژن‌ها یا گروه هفتم جدول تناوبی قرار دارد که ۷ الکترون در لایه ظرفیت خود دارد. هم‌چنین با وجود یک بار منفی، یک الکترون روی ید اضافه می‌شود. این دو جفت الکترون روی ید به صورت ضد پیوندی باقی می‌ماند. ساختار آن به صورت روبه‌رو است:





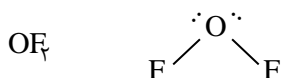
در این ترکیب، یک محور تقارن  $C_3$  به سمت داخل صفحه، ۴ محور  $C_2$ ، یک صفحه تقارن عدد بر محور  $C_4$  و چهار صفحه تقارنی که محورها  $C_2$  را دربر می‌گیرد وجود دارد که گروه نقطه‌ای آن به  $D_{4h}$  می‌شود.



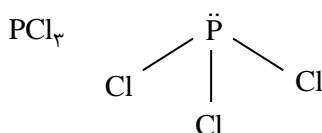
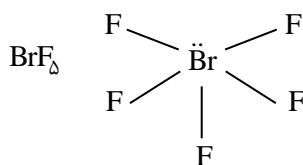
در گونه  $\text{SF}_6$ ، اتم S به عنوان اتم مرکزی در گروه ششم اصلی جدول تناوبی قرار دارد. بنابراین گوگرد ۶ الکترون را در لایه ظرفیت خود داشته که با ۴ تا فلئور پیوند کووالانسی می‌دهد و یک جفت الکترون به صورت غیرپیوندی باقی می‌ماند. همچنین طبق قاعده بنت، گروه‌های الکترونگاتیوتر به صورت محوری در ساختار قرار می‌گیرد. بنابراین شکل مولکول به صورت دو هرمی مثلث القاعده یا چهار وجهی واپیچیده درمی‌آید:

در این ساختار، با وجود یک محور تقارن  $C_2$  به صورت عمود بر فلئورهای محوری و دو صفحه تقارن، گروه نقطه‌ای آن  $C_{2v}$  می‌شود.

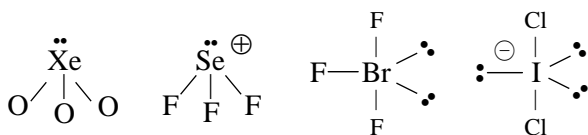
۷- گزینه «۳» برای پی بردن به میزان قطبیت مولکول‌ها، بهتر است ساختار مولکول‌ها را رسم کرده و با توجه به الکترونگاتیوی اتم‌ها، بار جزئی را روی آنها مشخص کرده و مرکز ثقل بارهای مثبت و منفی را تعیین کنیم. چنانچه مرکز ثقل بارهای مثبت و منفی مولکول برهم منطبق شوند، مولکول غیر قطبی خواهد بود. بنابراین ابتدا ساختار هر یک از گونه‌های مورد سؤال را رسم می‌کنیم:



با توجه به ساختارهای رسم شده، تنها در مولکول  $\text{BeCl}_2$  مرکز ثقل بارهای منفی با بار مثبت منطبق است. بنابراین گزینه ۳، گزینه صحیح است.



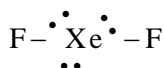
۸- گزینه «۳»  $\text{XeO}_3$  ساختار هرمی (مثل  $\text{NH}_3$ ) و  $\text{BrF}_3$  ساختار T شکل دارد.  $\text{ICl}_2^-$  خطی است و  $\text{SeF}_3^+$  هم از نظر الکترون لایه والانس مثل  $\text{NF}_3$  است و ساختار هرمی دارد. ساختار این ترکیبات به شکل زیر رسم شده‌اند:



۹- گزینه «۲» اتم Rn یک گاز نجیب است و مولکول آب قطبی است. وجود مولکول‌های آب باعث القای دو قطبی در اتم Rn می‌شود و بنابراین برهم کنش از نوع دو قطبی - دو قطبی القایی است.

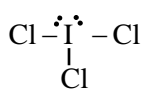
۱۰- گزینه «۱» اتم‌های نیتروژن که پیوند دوگانه دارند، هیبرید  $sp^2$  و آن‌هایی که پیوند ساده دارند، هیبرید  $sp^3$  دارند (۳ و ۳). اتم Se مرکزی که سه پیوند و یک بار منفی دارد، هیبرید  $sp^3d$  و دو اتم Se دیگر هیبرید  $sp^3$  دارند (دو پیوند و دو جفت الکترون).

۱۱- گزینه «۴» اتم Xe زنون جزو گازهای نجیب و در گروه هشتم جدول تناوبی واقع شده است. بنابراین هشت الکترون در لایه ظرفیت خود دارد که دو تا از الکترون‌هایش را با دو اتم فلئور به اشتراک می‌گذارد و سه جفت الکترون به صورت غیرپیوندی اطراف زنون باقی می‌ماند که ساختار این مولکول به صورت خطی می‌باشد. این مولکول گروه نقطه‌ای  $D_{\infty h}$  دارد.



(گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$ )

ترکیباتی از این دسته که ۲ پیوند با ۳ جفت الکترون غیرپیوندی دارند، دارای هیبریداسیون غیرخطی ولی گروه نقطه‌ای ترکیبات خطی را دارند. اتم گوگرد در گروه ششم اصلی جدول تناوبی واقع شده است. بنابراین شش الکترون در لایه ظرفیت خود دارد که با ۴ اتم فلئور پیوند کووالانسی می‌دهد و یک جفت الکترون به صورت غیرپیوندی باقی می‌ماند که ساختار آن به صورت دو هرمی مثلثی یا چهاروجهی واپیچیده درمی‌آید.



اتم ید در گروه هفتم اصلی جدول تناوبی یا در گروه هالوژن‌ها قرار دارد. هفت الکترون در لایه ظرفیت داشته که سه تا از الکترون‌های ید با سه الکترون کلر پیوند کووالانسی می‌دهند و دو جفت الکترون برای ید به صورت غیرپیوندی باقی می‌ماند. این دسته از ترکیبات با سه پیوند و دو جفت الکترون غیرپیوندی، ساختار T-مسطح یا T شکل را به خود می‌گیرند که گروه نقطه‌ای این ساختار  $C_{2v}$  می‌باشد.

۱۲- گزینه «۳» در اوربیتال‌های هیبریدی که اتم مرکزی تنها از اوربیتال‌های  $s$  و  $p$  خود استفاده می‌کند، هرچه پیوند قطبی‌تر می‌شود، میزان خصلت  $s$  اوربیتال هیبریدی که در این پیوند شرکت می‌کند، کمتر شده یا به عبارت دیگر، خصلت  $p$  آن بیشتر خواهد شد. به عبارتی براساس قاعده بنت، اجزای الکترونگاتیوتر، اوربیتال‌های هیبریدی با درصد  $s$  کمتر را برای پیوند انتخاب می‌کنند. بنابراین طبق این قاعده، گروه‌های الکترونگاتیوتر در موقعیت محوری قرار می‌گیرند چرا که اوربیتال‌هایی که در این موقعیت قرار گرفته‌اند درصد  $s$  کمتری دارند. بنابراین در مولکول  $SF_6$ ، گروه‌های الکترونگاتیو فلوئور در موقعیت محوری قرار گرفته و زوج الکترون آزاد در موقعیت استوایی قرار می‌گیرد و ساختار مولکول به صورت دو هرمی مثلث القاعده درمی‌آید.

۱۳- گزینه «۴» در ساختار دو هرمی با قاعده مثلث  $(sp^3d)$ ، اوربیتال  $d_{z^2}$  شرکت می‌کند و در ساختار هرم با قاعده مربع، اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  در هیبرید شرکت می‌کند.

۱۴- گزینه «۱» طبق نظریه پیوند ظرفیت فلز مرکزی چند اوربیتال خالی و چند اوربیتال به تعداد کوئوردیناسیون خود برای تشکیل پیوندهای کووالانسی با اوربیتال‌های لیگاند در دسترس قرار می‌دهد. برای پیش‌بینی نوع هیبریداسیون باید تعدادی از اوربیتال‌های خالی فلز را که با عدد کوئوردیناسیون آن برابر است مورد استفاده قرار دهیم. در مولکول  $XeF_4$  با اینکه ساختار خطی دارد ولی به دلیل وجود ۵ گروه در اطراف اتم مرکزی زنون، هیبریداسیون آن  $sp^3d$  می‌شود. در مولکول  $NH_4^+$  با توجه به اینکه نیتروژن با چهار هیدروژن در اطرافش پیوند برقرار کرده، چهار اوربیتال خالی برای هیبرید شدن لازم است که این با هیبرید  $sp^3$  مطابقت دارد. در مولکول  $NO_3^-$ ، اتم نیتروژن با هیبریداسیون  $sp^3$  با سه اتم اکسیژن پیوند می‌دهد. در مولکول‌های  $SO_4^{2-}$ ،  $BF_4^-$  و  $S_2O_3^{2-}$ ، اتم‌های مرکزی با چهار گروه در اطرافشان پیوند می‌دهند در نتیجه هر یک از هیبریداسیون  $sp^3$  استفاده می‌کنند.

۱۵- گزینه «۴» طبق قاعده نسبت جفت الکترون غیر پیوندی در موقعیت استوایی قرار می‌گیرد و شکل گزینه (۴) صحیح است.

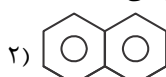
۱۶- گزینه «۳» ساختار برخی از ترکیب‌ها مانند هیدریدهای بور دارای کمبود الکترون است. مولکول  $BH_3$  از جمله ترکیباتی است که به صورت مونومر پایدار نیست و به صورت دی‌مر  $B_2H_6$  درمی‌آید. دی‌بوران ( $B_2H_6$ ) ساده‌ترین نمونه از ترکیباتی است که به نام ترکیباتی دارای کمبود الکترون معرفی شده است. اتم بور در لایه ظرفیت خود تنها سه الکترون دارد که اگر این الکترون‌ها را برای تشکیل پیوند با اتم‌های دیگر مانند هیدروژن به اشتراک بگذارد، تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت خود را به شش افزایش می‌دهد و هنوز به آرایش الکترونی اتم گاز نجیب نرسیده است. به همین علت، مولکول  $BH_3$  به صورت مونومر پایدار نیست. اما برخلاف آنچه درباره مولکول  $BH_3$  بیان شد، مولکول  $BF_3$  به صورت مونومر پایدار است. زیرا اوربیتال‌های  $p_z$  اتم‌های فلوئور با اوربیتال  $p_z$  اتم بور که هم‌جهت‌اند قادر به تشکیل پیوند  $\pi$  هستند. در نتیجه با توجه به رزونانس‌هایی که برای مولکول  $BF_3$  انتظار می‌رود، مشاهده می‌شود که این مولکول به صورت مونومر می‌تواند وجود داشته باشد.

۱۷- گزینه «۳» برای تعیین گروه نقطه‌ای مولکول‌های داده شده، ابتدا ساختار هر یک را رسم می‌کنیم:

در مولکول  $PCl_5$ ، اتم فسفر به عنوان اتم مرکزی در گروه پنجم اصلی جدول تناوبی قرار دارد. بنابراین ۵ الکترون در لایه ظرفیت داشته که با ۵ اتم کلر پیوند کووالانسی می‌دهد. زوج الکترون ناپیوندی برای آن نمی‌ماند. بنابراین پایدارترین ساختار برای این مولکول، دو هرمی مثلث القاعده می‌شود که گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  دارد. در مولکول  $BF_3$ ، اتم بور در گروه سوم قرار داشته و با وجود سه الکترون در لایه ظرفیت، با سه اتم فلوئور پیوند می‌دهد و ساختار مسطح مثلثی را دارد که گروه نقطه‌ای آن  $D_{3h}$  می‌شود. در مولکول  $SF_6$ ، اتم گوگرد با شش الکترون در لایه ظرفیت با ۶ اتم فلوئور پیوند می‌دهد و ساختار هشت وجهی منتظم را خواهد داشت که گروه نقطه‌ای آن  $O_h$  می‌شود. و در مولکول  $H_2O$ ، اتم اکسیژن به عنوان اتم مرکزی در گروه ششم اصلی قرار دارد که با دو اتم هیدروژن پیوند دارد و دو جفت الکترون به صورت ناپیوندی روی اکسیژن باقی می‌ماند، بنابراین ساختار خمیده خواهد داشت که گروه نقطه‌ای آن  $C_{2v}$  می‌شود.

۱۸- گزینه «۲» در تشکیل پیوند  $N-F$  از آنجایی که الکترونگاتیوی  $F$  از  $N$  بیشتر است در نتیجه درصد اوربیتال  $s$  در هیبریداسیون کمتر و سهم اوربیتال  $p$  بیشتر می‌شود. به این ترتیب زاویه پیوندی  $N-F$  ها در  $NF_3$  کمتر از سایر گزینه‌ها  $N-H$  و  $N-C$  می‌باشد.

۱۹- گزینه «۳» مشخصاً با توجه ساختارهای بنزن و نفتالین این دو ترکیب دارای مرکز تقارن می‌باشند.

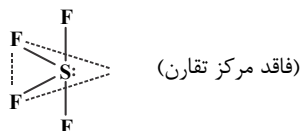




اما در مورد دو گزینه دیگر یعنی (۳) و (۴) نیز می توان گفت:

$$\left. \begin{array}{l} \text{۳) } SF_6: \text{ هیبرید: } \frac{6+4}{2} = 5 \rightarrow sp^3d \rightarrow \text{ دو هرمی مثلثی} \\ SF_6 \text{ دارای عدد کوئوردیناسیون ۴ می باشد} \end{array} \right\}$$

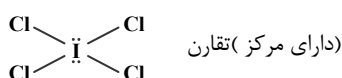
$SF_6$  دارای یک جفت الکترون غیرپیوندی که در موقعیت استوایی قرار می گیرد و با توجه به ساختار آن، فاقد مرکز تقارن می باشد:



(ساختار  $SF_6$ )

$$\text{۴) } ICl_4^-: \text{ هیبرید: } \frac{7+4-(-1)}{2} = 6 \rightarrow sp^3d^2$$

ساختار Oh که به دلیل عدد کوئوردیناسیون ۴ دارای دو جفت الکترون غیرپیوندی می شود که با قرار گرفتن در موقعیت استوایی ساختار نهایی مسطح مربع و دارای مرکز تقارن می شود.



۲۰- گزینه «۴» مولکول  $XeF_4$  دارای زوج های پیوندی و غیر پیوندی در مجموع ۵ است، بنابراین  $sp^3d$  می باشد. در بقیه موارد هم به همین شکل تعیین می شود.

$$\text{۲۱- گزینه «۱» با توجه به قانون گاز کامل داریم: } PV = nRT \quad PV = \frac{m}{M}RT \rightarrow PM = \frac{m}{V}RT \rightarrow PM = \rho RT$$

در این فرمول P - فشار، M - جرم مولکولی،  $\rho$  - چگالی، R - ثابت گازها، T - دمای مطلق است که مقادیر داده شده را در فرمول قرار می دهیم:

$$2/88 \times M = 7/71 \times 0/0821 \times 309 \Rightarrow M = 67/9 \quad \frac{1}{2} Cl_2 + O_2 \rightarrow ClO_2$$

۲۲- گزینه «۳» براساس نظریه VSEPR زوج الکترون غیرپیوندی در موقعیت استوایی قرار می گیرد. گروه نقطه ای مولکول نیز  $C_{2v}$  است.

## فصل پنجم

## « نظریه اوربیتال مولکولی »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل پنجم

کله ۱- مرتبه پیوند در  $\text{BF}_3$ ،  $\text{NO}^+$  و  $\text{O}_2^-$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (آزاد ۸۱)

(۴) ۱، ۳، ۲

(۳)  $1\frac{1}{3}$ ، ۳،  $2\frac{1}{2}$ (۲) ۱،  $2\frac{1}{5}$ ،  $1\frac{1}{2}$ (۱)  $1\frac{1}{3}$ ، ۳،  $1\frac{1}{2}$ 

کله ۲- طول پیوند C-O در کدام گونه شیمیایی بزرگ‌تر است؟ (آزاد ۸۱)

(۴)  $\text{CO}^*$  (برانگیخته سه‌تایی)(۳)  $\text{CO}^+$  (۲)  $\text{CO}^*$  (برانگیخته یکتایی)

(۱) CO

کله ۳- مرتبه پیوند گونه‌های  $\text{S}_2$  و  $\text{NO}^-$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (سراسری ۸۲)

(۴) ۲ و ۲

(۳) ۱ و ۲

(۲) ۱ و ۲

(۱) ۱ و ۱

کله ۴- نام کدام یون نادرست است؟ (آزاد ۸۲)

(۴)  $\text{O}^+$  سوپر اکسید (۳)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  دی هیدروژن هیپوفسفیت (۲)  $\text{O}_2^+$  دی اکسیژنیل (۱)  $\text{NO}_2^+$  نیترونیم

کله ۵- کدام اوربیتال مولکولی نسبت به مرکز تقارن، متقارن است؟ (آزاد ۸۲)

(۴)  $\delta^*$ (۳)  $\pi^*$ (۲)  $\pi$ (۱)  $\sigma^*$ 

کله ۶- درجه پیوند در یون‌های  $\text{NO}^-$ ،  $\text{O}_2^-$  و  $\text{O}_2^+$  را ارائه دهید. (آزاد ۸۴)

(۲) درجه پیوند در  $\text{NO}^-$  برابر  $1\frac{1}{2}$ (۱) درجه پیوند در  $\text{NO}^-$  برابر ۲درجه پیوند در  $\text{O}_2^-$  برابر  $1\frac{1}{2}$ درجه پیوند در  $\text{O}_2^+$  برابر  $1\frac{1}{2}$ درجه پیوند در  $\text{O}_2^+$  برابر  $1\frac{1}{2}$ درجه پیوند در  $\text{O}_2^+$  برابر ۱ می‌باشد.(۴) درجه پیوند در  $\text{NO}^-$  برابر  $1\frac{1}{2}$ (۳) درجه پیوند در  $\text{NO}^-$  برابر ۲درجه پیوند در  $\text{O}_2^-$  برابر ۲درجه پیوند در  $\text{O}_2^-$  برابر ۱درجه پیوند در  $\text{O}_2^+$  برابر ۱درجه پیوند در  $\text{O}_2^+$  برابر  $2\frac{1}{2}$ 

کله ۷- کدام گزینه صحیح است؟ (آزاد ۸۶)

(۲) مرتبه پیوند در  $\text{NO}^+$  مساوی  $2\frac{1}{5}+$  است.(۱) مرتبه پیوند در  $\text{NO}^+$  مساوی ۳+ است.(۴) مرتبه پیوند در  $\text{NO}^+$  قابل محاسبه نیست.(۳) مرتبه پیوند در  $\text{NO}^+$  مساوی ۲+ است.

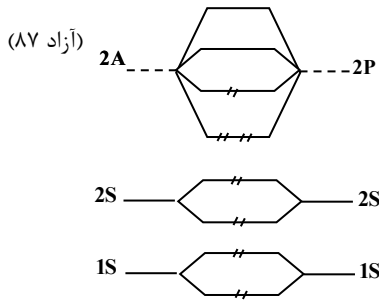
کله ۸- کدام گزینه صحیح است؟ (آزاد ۸۶)

(۱) پیوندهای با خصلت s بالاتر در یک مولکول دارای طول‌های پیوندی بلندتر است.

(۲) پیوندهای با خصلت s بالاتر در یک مولکول دارای طول‌های پیوندی کوتاه‌تر است.

(۳) پیوندهای با خصلت p بالاتر در یک مولکول دارای طول‌های پیوندی کوتاه‌تر است.

(۴) ارتباطی بین طول پیوند و خصلت s پیوند وجود ندارد.

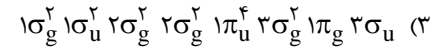
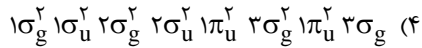
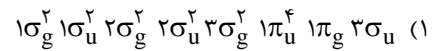
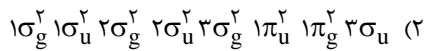


(آزاد ۸۸)

- ۹- دیاگرام اوربیتال مولکولی مقابل مربوط به کدام مولکول است؟
- ۱) دیاگرام اوربیتال مولکولی CO می‌باشد.
  - ۲) دیاگرام اوربیتال مولکولی NO می‌باشد.
  - ۳) دیاگرام اوربیتالی مولکولی N<sub>۲</sub> می‌باشد.
  - ۴) دیاگرام اوربیتالی O<sub>۲</sub> می‌باشد.
- ۱۰- چرا مولکول N<sub>۲</sub> بی‌اثر است؟
- ۱) به دلیل اینکه بین ۳σ و 1π<sub>g</sub>\* اوربیتالی در N<sub>۲</sub> وجود ندارد و این محدوده‌ای است که در واکنش‌ها شرکت می‌کند.
  - ۲) چون 1π<sub>g</sub>\* دارای انرژی بالایی است و نمی‌تواند در واکنش‌ها شرکت کند.
  - ۳) مولکول N<sub>۲</sub> به صورت یک اتصال سه‌گانه و دو جفت الکترون بر روی دو اتم N حالت پایداری را نشان می‌دهد و در واکنش‌ها شرکت نمی‌کند.
  - ۴) چون N<sub>۲</sub> لایه بسته و پری دارد و اوربیتالی خالی جهت واکنش وجود ندارد.

(آزاد ۸۸)

۱۱- کدام یک دیاگرام اوربیتال مولکولی CO را به ترتیب ازدیاد انرژی (رسم گردیده) نشان می‌دهد؟



(آزاد ۸۹)

۱۲- چرا مولکول اکسیژن پارامغناطیس است؟

- ۱) چون دو الکترون جفت‌نشده در اوربیتال ۱π<sub>u</sub> دارد.
- ۲) چون یک الکترون جفت‌نشده در اوربیتال‌های π<sub>u</sub> و یک الکترون در اوربیتال ۱π<sub>g</sub> دارد.
- ۳) چون یک الکترون در اوربیتال ۱π<sub>g</sub> دارد.
- ۴) چون دو الکترون جفت‌نشده در اوربیتال ۱π<sub>g</sub> دارد.



## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل پنجم

۱- گزینه «۱» در مولکول  $BF_3$ ، اتم بور با سه اوربیتال اتمی و سه الکترون والانس و در اتم فلور با یک الکترون والانس و یک اوربیتال  $2p$  در تشکیل پیوندهای  $B-F$  شرکت می‌کند. تشکیل پیوند  $\pi$  بین اوربیتال‌های خالی  $2p$  بور و اوربیتال  $2p$  یکی از فلورها صورت می‌گیرد. در نتیجه استقرار پیوند  $\pi$  بین سه پیوند  $B-F$  مرتبه پیوند  $1\frac{1}{3}$  خواهد بود. در مولکول  $NO^+$  آرایش الکترونی به صورت زیر است:

$$NO^+ : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 \quad B.O = \frac{10-4}{2} = 3$$

$$O_2^- : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2 \quad B.O = \frac{10-7}{2} = 1\frac{1}{2}$$

۲- گزینه «۲» با توجه به نمودار اوربیتال مولکولی  $CO$ ، بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) این مولکول،  $\sigma_{2p}$  می‌باشد که این تراز خلصت ضد پیوندی دارد. از این رو با تبدیل  $CO^+$ ، یک الکترون از تراز  $\sigma_{2p}$  خارج می‌شود. بنابراین به دلیل ضد پیوندی بودن این تراز فرکانس  $CO^+ > CO > CO^*$  (برانگیخته یکتایی)  $CO^*$  (برانگیخته سه‌تایی) می‌یابد. به ترتیب افزایش فرکانس گزینه‌ها به صورت روبرو است: از آنجایی که هرچه طول پیوند بزرگ‌تر باشد، پیوند ضعیف‌تر بوده، در نتیجه فرکانس کششی پیوند کمتر است. بنابراین  $CO^*$  در حالت برانگیخته یکتایی که فرکانس کمتری نسبت به بقیه دارد، طول پیوند بزرگ‌تری را خواهد داشت.

۳- گزینه «۴» مولکول‌های  $S_p$  و  $NO^-$  هر دو از نظر الکترون‌های لایه والانس مثل مولکول  $O_2$  هستند. در مولکول  $O_2$  اوربیتال‌های مولکولی به صورت روبرو پر شده‌اند:

مرتبه پیوند که از تعداد الکترون‌های پیوندی منهای الکترون‌های ضد پیوندی با یک ضریب  $\frac{1}{2}$  محاسبه می‌شود، برابر با ۲ است.  $\frac{1}{2}(8-4) = 2$  مرتبه پیوند  $O_2$  به همین ترتیب مرتبه پیوند  $NO^-$  و  $S_p$  هم ۲ است و در  $S_p$  اوربیتال‌های  $3s$  و  $3p$  به جای  $2s$  و  $2p$  شرکت دارند.

۴- گزینه «۴» یون سوپر اکسید به صورت  $O_2^-$  بوده و همچنین یون پراکسید  $O_2^{2-}$  است که در نامگذاری‌ها باید به آن توجه داشت. بنابراین در گزینه ۴ به اشتباه نام‌گذاری شده است.

۵- گزینه «۳» اوربیتال‌های  $\sigma$ ،  $\pi^*$  و  $\delta$ ، نسبت به مرکز تقارن، متقارن یا زوج‌اند و اوربیتال‌های  $\sigma^*$ ،  $\pi$  و  $\delta^*$  نسبت به مرکز تقارن، نامتقارن یا فردند.

همچنین با در نظر گرفتن شکل اوربیتال  $\pi^*$ ، می‌توان دریافت که این اوربیتال مولکولی مرکز تقارن دارد. بنابراین گزینه ۳ صحیح است.

۶- گزینه «۳» تعداد پیوندها و یا به عبارت دیگر، مرتبه پیوند (B.O) یک مولکول به کمک رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{\text{تعداد الکترون‌های ضد پیوندی} - \text{تعداد الکترون‌های پیوندی}}{2}$$

بر اثر ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی، اوربیتال‌های مولکولی تشکیل می‌شوند که با در نظر گرفتن اصل آفبا و قاعده طرد پاولی به ترتیب، اوربیتال‌های مولکولی به وسیله الکترون‌ها اشغال می‌شوند، سپس با استفاده از رابطه بالا، می‌توان مرتبه پیوند یک مولکول را به دست آورد. در مولکول  $NO^-$ ، اتم نیتروژن دارای هفت الکترون و اکسیژن دارای هشت الکترون می‌باشد. با داشتن یک بار منفی، در مجموع این مولکول شانزده الکترون دارد که این شانزده

$$NO^- : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*2} \quad B.O = \frac{6-2}{2} = 2$$

در مولکول  $O_2^-$ ، هیجده الکترون وجود دارد که به ترتیب زیر ترازهای اوربیتال‌های مولکولی را پر می‌کنند:

$$O_2^- : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*4} \quad B.O = \frac{6-4}{2} = 1$$

در مولکول  $O_2^+$ ، پانزده الکترون وجود دارد که به ترتیب زیر ترازهای اوربیتال‌های مولکولی را پر می‌کنند:

$$O_2^+ : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*1} \quad B.O = \frac{6-1}{2} = 2\frac{1}{2}$$

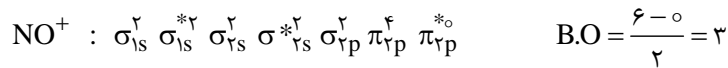


۷- گزینه «۱» تعداد پیوندها و یا مرتبه پیوند (B.O) یک مولکول به کمک رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{مرتبه پیوند} = \frac{\text{تعداد الکترون‌های ضد پیوندی} - \text{تعداد الکترون‌های پیوندی}}{۲}$$

بر اثر ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی، اوربیتال‌های مولکولی تشکیل می‌شوند که با در نظر گرفتن اصل آن‌ها و قاعده‌ی پائولی به ترتیب، اوربیتال‌های مولکولی به وسیله الکترون‌ها اشغال می‌شوند. با استفاده از رابطه بالا می‌توان مرتبه پیوند یک مولکول را به دست آورد.

در مولکول  $\text{NO}^+$ ، اتم نیتروژن دارای هفت الکترون و اکسیژن دارای هشت الکترون می‌باشد و با داشتن یک بار مثبت در این مولکول، ۱۴ الکترون وجود دارد. که این چهارده الکترون به ترتیب ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی را پر می‌کنند:

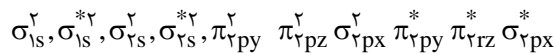


۸- گزینه «۲» پیوندهایی که درصد s بیشتری دارند، از آنجا که خاصیت الکترونگاتیوی بیشتر بوده و به هسته نیز نزدیک‌تر هستند، دارای طول‌های پیوندی کوتاه‌تری هستند. بنابراین گزینه (۲) گزینه مورد نظر است.

۹- گزینه «۳» با شمارش الکترون‌ها در ترازهای اوربیتال‌های مولکولی می‌توان دریافت که این دیاگرام مربوط به یک مولکول چهارده الکترونی است. در بین گزینه‌ها تنها مولکول‌های  $\text{N}_2$  و CO، ۱۴ الکترون دارند. با توجه به اینکه در دیاگرام اوربیتال مولکولی مولکول‌های ناجور هسته، یکی از اتم‌ها الکترونگاتیوتر است، به عنوان مثال در مولکول CO، اکسیژن الکترونگاتیوتر از کربن بوده، از این رو بار مؤثر هسته به مقدار بیشتری روی اوربیتال‌های اتمی آن اعمال می‌شود. در نتیجه سطح انرژی اوربیتال‌های اکسیژن پایین‌تر از کربن قرار می‌گیرد. با توجه به این توضیحات دیاگرام اوربیتال مولکولی مورد سؤال مربوط به یک مولکول دو اتمی جور هسته می‌باشد. بنابراین، این دیاگرام مربوط به  $\text{N}_2$  می‌شود.

۱۰- گزینه «۳» با توجه به دیاگرام اوربیتال مولکولی مولکول  $\text{N}_2$ ، اثر پیوندی الکترون‌های  $\sigma_{2s}$  به وسیله الکترون‌های چند پیوندی  $\sigma_{2s}^*$  خنثی می‌شود و از آنجا که الکترون‌های لایه داخلی هم در تشکیل پیوند شرکت نمی‌کنند، بنابراین شش الکترون والانس باقی می‌ماند که در تشکیل یک پیوند  $\sigma$  و دو پیوند  $\pi$  شرکت می‌کنند که این سه پیوند، حداکثر تعداد پیوند برای یک مولکول دو اتمی از عناصر دسته p می‌باشد. از این رو مولکول دیامغناطیس  $\text{N}_2$  با طول پیوند برابر  $109.7 \text{ \AA}$  و انرژی  $225$  کیلوکالری بر مول، بسیار پایدار است و از آن به عنوان جو بی‌اثر در پژوهش‌های علمی استفاده می‌شود.

۱۱- گزینه «۳» مولکول ناجور هسته CO یک مولکول چهارده الکترونی است و دارای مرتبه پیوند ۳ می‌باشد. ترتیب پر شدن الکترون‌های ترازهای اوربیتال مولکولی آن به صورت زیر است.



۱۲- گزینه «۴» با توجه به نمودار ترازهای اوربیتال‌های مولکولی  $\text{O}_2$  مشاهده می‌شود ۲ الکترون منفرد در ترازهای  $\pi(2p)$  یا  $1\pi_g$  قرار دارد.

## فصل ششم

## « مفاهیم اسید و باز »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل ششم

کله ۱- در سنجش حجمی  $Fe^{2+}$  به وسیله‌ی پرمنگنات، فسفریک اسید می‌افزایند. نقش این اسید کدام است؟ (سراسری ۷۸)

(۱) تشکیل کمپلکس بی‌رنگ با یون  $Fe^{3+}$  و رفع مزاحمت در تشخیص پایان واکنش

(۲) تشکیل کمپلکس بی‌رنگ با یون  $Mn^{2+}$  و رفع مزاحمت در تشخیص پایان واکنش

(۳) برای تسریع واکنش، نقش کاتالیزگر دارد.

(۴) برای تنظیم pH ضروری است.

کله ۲- باز مزدوج  $NH_3$ ،  $H_2PO_4^-$  و  $HCO_3^-$  به ترتیب از راست به چپ کدام‌اند؟ (آزاد ۸۲)

(۲)  $NH_4^+$ ،  $PO_4^{3-}$ ،  $H_2CO_3$

(۱)  $NH_4^+$ ،  $H_2PO_4^-$ ،  $H_2CO_3$

(۴)  $NH_4^+$ ،  $HPO_4^{2-}$ ،  $CO_3^{2-}$

(۳)  $NH_4^+$ ،  $HPO_4^{2-}$ ،  $CO_3^{2-}$

کله ۳- محصول واکنش مقابل چیست؟  $HI(g) + Cl_2(g) \rightarrow$  (سراسری ۸۳)

(۴)  $[HICl]Cl^-$

(۳)  $H^+[ICl_2]^-$

(۲)  $ICl + HCl$

(۱)  $ICl_2$

کله ۴- تعداد هیدروژن‌های یونش‌پذیر در اسیدهای  $H_3PO_3$  و  $H_3PO_2$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (سراسری ۸۴)

(۴) ۲ و ۳

(۳) ۲ و ۲

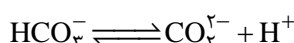
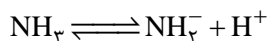
(۲) ۲ و ۱

(۱) ۱ و ۲

## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل ششم

۱- گزینه «۱» اسید فسفریک یک اسید نسبتاً ضعیف است و علت استفاده از آن در سنجش  $Fe^{2+}$  با  $MnO_4^-$  این است که با  $Fe^{3+}$  (محصول واکنش) کمپلکس بی‌رنگ تشکیل می‌دهد.

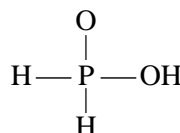
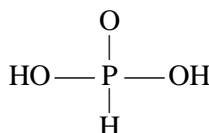
۲- گزینه «۳» طبق تعریف برونشند و لوری، اسید ماده‌ای است که  $H^+$  از دست می‌دهد و باز ماده‌ای است که  $H^+$  بپذیرد. این در حلال‌های پروتونی مثل آمونیاک، آب و غیره کاربرد دارد. گونه‌های شیمیایی را که تفاوتشان با هم فقط در حد پروتون انتقال یافته باشد، مزدوج می‌نامند. در این تست، با توجه به اینکه بازهای مزدوج یک پروتون کمتر نسبت به اسید مربوطه دارند، خواهیم داشت:



بنابراین گزینه صحیح، گزینه ۳ می‌باشد.

۳- گزینه «۲» در اینجا یک واکنش اکسایش - کاهش روی داده است که کلر از عدد اکسایش صفر به (-۱) و ید از عدد اکسایش (-۱) به (+۱) تبدیل شده‌اند.

۴- گزینه «۱» ساختار اسیدهای  $H_3PO_3$  و  $H_3PO_2$  به صورت زیر است:



فقط هیدروژن‌های متصل به اکسیژن اسیدی هستند، پس از راست به چپ به ترتیب ۱ و ۲ هیدروژن اسیدی (یونش‌پذیر) وجود دارد.



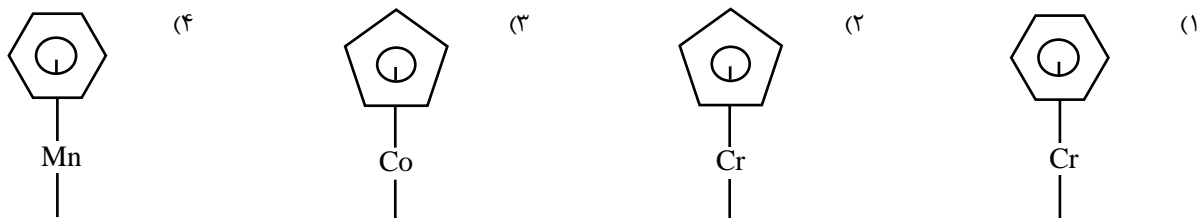
## فصل هفتم

## «ترکیبات کوئوردیناسیون»

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل هفتم

- کج ۱- کدام علامت اختصاری مربوط به لیگاند تتراهیدروفوران است؟ (سراسری ۷۶)
- THF (۴) TCNE (۳) TPP (۲) TMS (۱)
- کج ۲- فرکانس کششی (بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ ) پیوند گروه کربونیل، در کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟ (سراسری ۷۶)
- $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CF}_3)]$  (۴)  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  (۳)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3]$  (۲)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  (۱)
- کج ۳- در ترکیب  $\text{Mo}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  پیوند سه‌گانه فلز-فلز وجود دارد. آرایش هندسی موضعی حول هسته مولیبدن چگونه است؟ (سراسری ۷۷)
- (۱) چهاروجهی نامنتظم (۲) مسطح مربعی (۳) هشت‌وجهی (۴) هرم با قاعده مثلث
- کج ۴- محصول واکنش  $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{NO} \rightarrow$  چیست؟ (سراسری ۷۷)
- $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NO}$  (۱)  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NO})_2$  (۲)  $\text{Cr}(\text{NO})_6$  (۳)  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NO})_2$  (۴)
- کج ۵- در کدام گونه از قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی نشده است؟ (سراسری ۷۸)
- $\text{Mn} = 25$   $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_5$  (۱)  
 $\text{Fe} = 26$   $\text{Fe}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)_2^+$  (۲)  
 $\text{Ni} = 28$   $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  (۴)  
 $\text{Co} = 27$   $\text{Co}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)_2$  (۳)
- کج ۶- با استفاده از قاعده ۱۸ الکترون بار کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟ (سراسری ۷۹)
- $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NO}]^x$  (۱)  
 $[(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^x$  (۲)  
 $[(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}]^x$  (۴)  
 $[(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}]^x$  (۳)
- کج ۷- نام کدام کمپلکس نادرست است؟ (سراسری ۷۹)
- (۱)  $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]^{6+}$  (تتراآمین -  $\mu$ -دی هیدروکسو کبالت) کبالت (۶+)  
 (۲)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$  آمین بروموکلرومتیل آمین پلاتین (II)  
 (۳)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  دی کلرو بیس (اتیلن دی آمین) کبالت (III)  
 (۴)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$  -  $\mu$ -هیدروکسو -  $\mu$ -آمیدو بیس (تتراآمین کبالت) (۴+)
- کج ۸- عبارت کدام گزینه در مورد  $\text{Pb}^{2-}$  درست است؟ (سراسری ۸۰)
- (۱) آرایش هرم با قاعده مربع دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب در قاعده هرم یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و یک ترکیب خوشه‌ای است.  
 (۲) آرایش دو هرمی با قاعده مثلثی دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب محوری یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و یک ترکیب قفسی است.  
 (۳) ساختار زنجیری دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب در خط زنجیر یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و نمونه زنجیری شدن فلز است.  
 (۴) ساختار حلقوی دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب در حلقه یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و نمونه یک ترکیب حلقوی از یک فلز گروه اصلی است.
- کج ۹- با توجه به اینکه کمپلکس  $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$  از قاعده عدد اتمی مؤثر (EAN) پیروی می‌نماید، پیوند بین دو اتم مولیبدن چگونه است؟ (سراسری ۸۰)
- $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$  (۴)  $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$  (۳)  $\text{Mo} = \text{Mo}$  (۲)  $\text{Mo} - \text{Mo}$  (۱)

کله ۱۰- هر یک از شکل‌های زیر بخشی از یک ترکیب ساندویچی از فلز مربوط را نشان می‌دهد. در کدام مورد با یک حلقه‌ی سیکلوبوتادی‌ان یک ترکیب ساندویچی ۱۸ الکترون (EAN = 18) خواهیم داشت؟  $Cr = 24$  و  $Mn = 25$  و  $Co = 27$  (سراسری ۸۰)



کله ۱۱- کدام گونه شیمیایی از قاعده عدد اتمی مؤثر (قاعده EAN) پیروی نمی‌کند؟ (سراسری ۸۱)

$_{25}Mn(C_5H_5)(CO)_3$  (۴)  $_{78}Pt(PEt_3)_2ClCH_3$  (۳)  $_{26}Fe(CO)_5$  (۲)  $_{28}Ni(PPh_3)_4$  (۱)

کله ۱۲- نمونه‌های کدام گزینه شامل یک ترکیب ایزوپولی آنیون و دو ترکیب هتروپولی آنیون است؟ (سراسری ۸۱)

$PW_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $NaP_5W_3O_{110}^{4-}$ ,  $W_6O_{19}^{2-}$  (۲)  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ ,  $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$  (۱)  
 $As_2W_{18}O_{62}^{6-}$ ,  $W_6O_{19}^{2-}$ ,  $Mo_8O_{26}^{4-}$  (۴)  $W_6O_{19}^{2-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $NaP_5W_3O_{110}^{4-}$  (۳)

کله ۱۳- فرکانس کششی CO برای کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟ (آزاد ۸۱)

$_{24}Cr(CO)_6$  (۴) CO (۳)  $_{23}V(CO)_6^-$  (۲)  $H_3BCO$  (۱)

کله ۱۴- کدام گونه شیمیایی از قاعده عدد اتمی مؤثر (EAN Rule) یا قاعده ۱۸ الکترون پیروی نمی‌کند؟ (آزاد ۸۱)

$_{26}Fe_2(CO)_9$  (۲)  $_{27}Co(NH_3)_6^{3+}$  (۱)  
 $Fe(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)(\eta^1-C_5H_5)$  (۴)  $_{25}Mn(H_2O)_6^{2+}$  (۳)

کله ۱۵- حالت اکسایش فلز مرکزی در کدام گونه شیمیایی (IV) است؟ (سراسری ۸۲)

$(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(S_2)(CO)$  (۲)  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  (۱)  
 $W(CH_3)_6$  (۴)  $[OsCl_5N]^{2-}$  (۳)

کله ۱۶- در کدام ترکیب بر اساس قاعده ۱۸ الکترون حلقه‌های سیکلوپنتادی‌انیل به صورت  $\eta^3$  و  $\eta^5$  است؟ (سراسری ۸۲)

$_{75}ReCl(Cp)_2$  (۴)  $_{42}Mo(H)_2(Cp)_2$  (۳)  $_{74}W(CO)_2(Cp)_2$  (۲)  $_{26}Fe(Cp)_2$  (۱)

کله ۱۷- در تشکیل قفس چهاروجهی ترکیب  $FeCo_3PMe_4(CO)_9$  به ترتیب از راست به چپ تعداد الکترون‌های نامستقر در این قفس و سهم الکترون‌های گروه  $PMe$  کدام است؟ (سراسری ۸۲)

۴، ۱۲ (۴) ۲، ۱۲ (۳) ۴، ۱۳ (۲) ۳، ۱۳ (۱)

کله ۱۸- فرکانس کششی CO در کدام مورد از همه کمتر است؟ (سراسری ۸۲)

CO آزاد (۴)  $\mu_2-CO$  (۳)  $M-CO$  (انتهایی) (۲)  $\mu_3-CO$  (۱)

کله ۱۹- فرکانس کششی CO برای کدام گونه شیمیایی زیر بیشتر است؟ (آزاد ۸۲)

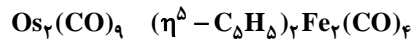
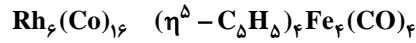
$_{26}Fe(CO)_4^{2-}$  (۴)  $_{23}V(CO)_6^-$  (۳) CO (۲)  $H_3BCO$  (۱)

کله ۲۰- کدام گونه شیمیایی زیر از قاعده ۱۸ الکترون یا قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی نمی‌کند؟ (آزاد ۸۲)

$Re=75$ ;  $Cp^*Re(\eta^1-EtC\equiv CEt)Cl_2$  (۲)  $Co=27$ ;  $[CpCo(NO)]_2$  (۱)  
 $_{26}Fe(CO)_5$  (۴)  $_{42}Mo(\eta^6-C_6H_6)$  (۳)

(سراسری ۸۳)

۲۱- چه تعداد از مولکول‌های زیر از قاعده ۱۸ الکترونی تبعیت نمی‌کند؟



۴ (۴)

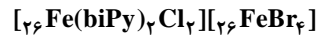
۳ (۳)

۲ (۲)

۱ (۱)

(آزاد ۸۳)

۲۲- کدام گزینه درباره نام‌گذاری براساس آیوپاک (IUPAC) برای کمپلکس زیر صحیح است؟

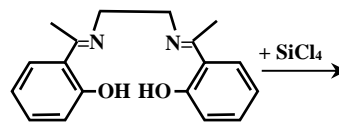


(۱) تترا برموفرات (II) دی کلروبیس (۲ و ۲' بی پیریدین) آهن (III) (۲ بیس (۲ و ۲' بی پیریدین) دی کلروآهن (III) تترا برموفرات (III)

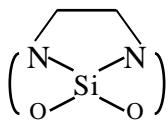
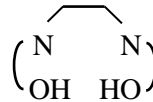
(۲) تترا برموفرات (II) دی کلروآهن (II) تترا برموفرات (III) (۴ بیس (۲ و ۲' بی پیریدین) آهن (II)

(سراسری ۸۴)

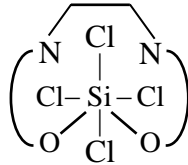
۲۳- محصول سیلیسیم‌دار واکنش زیر کدام است؟



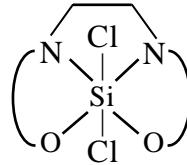
توجه: در گزینه‌ها برای لیگاند علامت اختصاری زیر به کار رفته است:



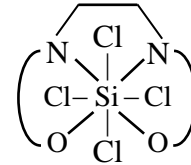
(۴)



(۳)

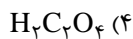


(۲)



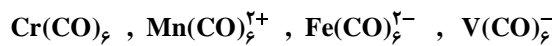
(۱)

(سراسری ۸۴)

۲۴- برای رسیدن از  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  به  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$  به کدام ماده شیمیایی نیاز نیست؟۲۵- نام کمپلکس زیر طبق روش استوک و با توجه به قاعده‌های آیوپاک کدام است؟  $(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_4$  (سراسری ۸۴)(۱) دی -  $\mu$  - آمیدوبیس [تترا آمین کبالت (III)] نیترات(۲) دی -  $\mu$  - آمیدوبیس [تترا آمین کبالت (III)] نیترات(۳) دی -  $\mu$  - آمیدوبیس [تترا آمین کبالتات (III)] نیترات(۴) دی -  $\mu$  - آمیدوبیس [تترا آمین کبالتات (IV)] نیترات

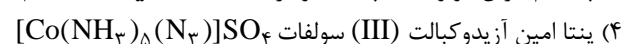
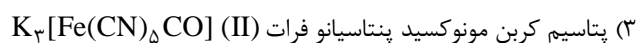
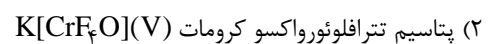
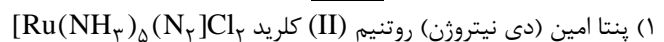
(آزاد ۸۴)

۲۶- در کدام یک از نمونه‌های زیر فرکانس کششی پیوند CO از همه ضعیف‌تر است؟

(۱)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  دارای کمترین و ضعیف‌ترین فرکانس کششی می‌باشد، چون مولکول خنثی است.(۲)  $\text{V}(\text{CO})_6^-$  دارای ضعیف‌ترین فرکانس کششی است، چون دارای بار منفی است.(۳)  $\text{Fe}(\text{CO})_5^{2-}$  دارای کمترین و ضعیف‌ترین فرکانس کششی است، چون حاوی ۲ بار منفی می‌باشد.(۴)  $\text{Mn}(\text{CO})_5^{2+}$  دارای کمترین و ضعیف‌ترین فرکانس کششی است، چون ۲ بار مثبت دارد.

(سراسری ۸۵)

۲۷- نام آیوپاک کدام کمپلکس نادرست است؟



(آزاد ۸۶)

کج ۲۸- فرکانس کششی CO در مجموع زیر داده شده‌اند، کدام گزینه صحیح است؟

(۱) ترتیب تغییر قدرت بازی فسفین‌ها به شرح مقابل است:  $P(n-Bu)_3 < PPh_3 < P(OBu)_3$ 

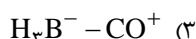
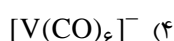
(۲) هر چه قدرت بازی فسفین بیشتر باشد، به همان اندازه فرکانس ارتعاش CO کمپلکس بالاتر است.

(۳) قدرت بازی فسفین به ترتیب مقابل افزایش دارد.  $P(OBu)_3 < PPh_3 < P(n-Bu)_3$ 

(۴) ارتباطی بین قدرت بازی لیگاند فسفین و فرکانس ارتعاش CO در کمپلکس وجود ندارد.

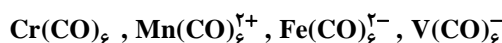
(سراسری ۸۷)

کج ۲۹- ارتعاش کششی CO در کدام گونه شیمیایی زیر از همه بیشتر است؟



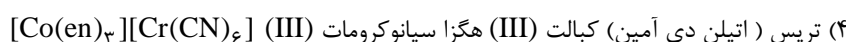
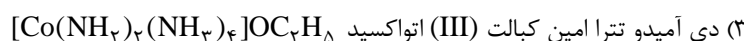
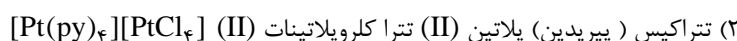
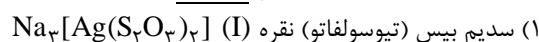
(آزاد ۸۷)

کج ۳۰- فرکانس کششی نمونه‌های زیر را به ترتیب از بزرگ‌ترین به کوچک‌ترین مقدار (فرکانس CO) بنویسید.



(سراسری ۸۹)

کج ۳۱- نام یا فرمول کدام کمپلکس نادرست است؟



(سراسری ۹۰)

کج ۳۲- براساس قاعده ۱۸ الکترون کدام مولکول نمی‌تواند وجود داشته باشد؟

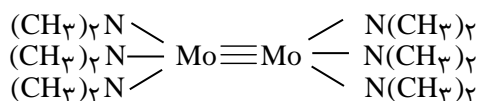




## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل هفتم

۱- گزینه «۴» تترا هیدرو فوران = THF = Tetra Hydro Furan

۲- گزینه «۳» با افزایش بار فلز، پیوند  $\pi$  برگشتی از فلز به کربونیل کمتر شده و در نتیجه فرکانس کشش  $C \equiv O$  بیشتر خواهد بود. در گزینه‌های ۲، ۳ و ۴ فلز Mn بار ۱+ دارد و به غیر از ۵ گروه کربونیل به ترتیب به  $CH_3^-$ ، CO و  $CF_3^-$  متصل است. از بین این سه لیگاند، CO قدرت کشندگی الکترون بیشتری دارد، چون دارای بار منفی هم نیست. بنابراین بیشترین بار مثبت بر روی Mn را در ترکیب  $[Mn(CO)_6]^+$  داریم.



۳- گزینه «۱» ساختار این ترکیب به صورت زیر است:

پس آرایش هندسی موضعی حول اتم Mo به شکل چهاروجهی است که زوایای آن با یک چهاروجهی منتظم مساوی نیستند.

۴- گزینه «۴» محصول نهایی واکنش باید از قاعده ۱۸ الکترون پیروی کند. برای NO، ۳ الکترون، برای CO، ۲ الکترون و برای Cr، ۶ الکترون ( $3d^5 4s^1$ ) در نظر می‌گیریم و الکترون‌ها را شمارش می‌کنیم:

$$Cr(CO)_4NO : 6 + (4 \times 2) + 3 = 17$$

$$Cr(CO)_4(NO)_2 : 6 + (4 \times 2) + (3 \times 2) = 20$$

$$Cr(NO)_6 : 6 + (6 \times 3) = 24$$

$$Cr(CO)_3(NO)_2 : 6 + (3 \times 2) + (2 \times 3) = 18$$

فقط گزینه (۴) از قاعده ۱۸ الکترون پیروی می‌کند.

۵- گزینه «۳» برای CO و  $PF_5$ ، ۲ الکترون و برای NO، ۳ الکترون در نظر می‌گیریم. مجموع الکترون‌های والانس برای فلز باید ۱۸ شود. مجموع الکترون‌های  $3d$  و  $4s$  برای  $Mn, Fe^{2+}, Co$  و Ni به ترتیب ۷، ۶، ۹ و ۱۰ می‌شود.

$$Mn(NO)(CO)_4 : 7 + 3 + 8 = 18$$

$$Fe(\eta^6 - C_6H_6)_2^+ : 6 + 12 = 18 \quad ; \quad Co(\eta^5 - C_5H_5)_2 : 9 + 10 = 19 \quad ; \quad Ni(PF_5)_4 : 10 + 8 = 18$$

۶- گزینه «۳» در قاعده ۱۸ الکترون، برای محاسبه تعداد الکترون‌های فلز باید هم الکترون‌های  $d$  و هم  $s$  را در نظر بگیریم. پس تعداد الکترون‌های فلزات  $Co, Fe, Mn, Ru$  در حالت خنثی به ترتیب برابر با ۷، ۸، ۹ و ۱۰ است. برای CO، دو الکترون، برای NO، ۳ الکترون و برای Cl، یک الکترون در نظر می‌گیریم و بار یون‌ها ( $x$ ) را به صورت جبری از تعداد الکترون‌ها تفریق می‌کنیم. در نتیجه داریم:

$$[Mn(CO)_4 NO]^x \quad 7 + (4 \times 2) + 3 - x = 18 \Rightarrow x = 0$$

$$[(\eta^5 - C_5H_5)_2 Co]^x \quad 9 + (2 \times 5) - x = 18 \Rightarrow x = +1$$

$$[(\eta^6 - C_6H_6)_2 Ru]^x \quad 8 + (2 \times 6) - x = 18 \Rightarrow x = +2$$

$$[(\eta^5 - C_5H_5)Fe(CO)_2 Cl]^x \quad 8 + 5 + (2 \times 2) + 1 + x = 18 \Rightarrow x = 0$$

پس گزینه ۳ صحیح است، چون بیشترین بار را دارد.

۷- گزینه «۱» نام‌های داده شده در گزینه‌های ۲، ۳ و ۴ همگی درست هستند. در گزینه ۱ عدد اکسایش کبالت داخل پرانتز مشخص نشده و همچنین گروه‌های هیدروکسو متصل به یک اتم Co هستند و نباید  $\mu$ - داشته باشند.

۸- گزینه «۱» ساختار  $Pb_3^{2-}$  به صورت هرم با قاعده مربع است.

۹- گزینه «۳»

راه اول: عنصر Mo در گروه ۶ (گروه کروم) است و مجموع الکترون‌های  $5s$  و  $4d$  آن شش است. برای سیکلوپنتا دی ان (Cp)، پنج الکترون و برای CO، ۲ الکترون در نظر می‌گیریم. پس برای مونومر (تکپار)  $MoCp(CO)_2$  داریم:

پس برای رسیدن به ۱۸ الکترون، اتم‌های Mo باید پیوند سه‌گانه با یکدیگر تشکیل دهند.

$$n = 6 + 5 + (2 \times 2) = 15 \leftarrow \text{تعداد الکترون}$$



راه دوم: از رابطه  $\frac{18M - N}{2} =$  درجه پیوند استفاده می‌کنیم.

در این رابطه  $M = 2$  و تعداد کل الکترون‌ها برابر است با:

$$\text{درجه پیوند} = \frac{18 \times 2 - 30}{2} = 3$$

در نتیجه:

۱۰- گزینه «۳» حلقه سیکلوتادی ان ۴ الکترون دارد و باید تعداد کل الکترون‌ها ۱۸ شود، پس داریم:

$$1) \quad 6(\text{Cr}) + 6(\text{بنزن}) + 4 = 16 \quad ; \quad 2) \quad 6(\text{Cr}) + 5(\text{Cp}) + 4 = 15 \quad ; \quad 3) \quad 9(\text{Co}) + 5(\text{Cp}) + 4 = 18 \quad ; \quad 4) \quad 7(\text{Mn}) + 6(\text{بنزن}) + 4 = 17$$

۱۱- گزینه «۳» تعداد الکترون‌های لایه والانس باید مساوی ۱۸ شود. برای  $\text{Cl}$  و  $\text{CH}_3$  یک الکترون، برای  $\text{PPh}_3$ ،  $\text{PEt}_3$  و  $\text{CO}$  دو الکترون و برای  $\text{C}_5\text{H}_5$  پنج الکترون در نظر می‌گیریم. برای فلزات واسطه هم مجموع الکترون‌های  $nd$  و  $(n+1)s$  را حساب می‌کنیم.

$$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4 : 10 + (4 \times 2) = 18$$

$$\text{Fe}(\text{CO})_5 : 8 + (5 \times 2) = 18$$

$$\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{ClCH}_3 : 10 + (2 \times 2) + 1 + 1 = 16$$

$$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2 : 7 + 5 + (3 \times 2) = 18$$

۱۲- گزینه «۲» ترکیبات ایزوپلی آنیون فقط اکسیژن و اتم فلزی را دارند، ولی ترکیبات هتروپلی آنیون علاوه بر آن یک اتم فلز یا غیرفلز اضافی نیز دارند.

در گزینه ۲،  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{4-}$  یک ترکیب ایزوپلی آنیون و دوتای دیگر هتروپلی آنیون هستند.

۱۳- گزینه «۳» هر چه بار مثبت روی کمپلکس بیشتر باشد، پیوند  $\pi$  برگشتی ضعیف‌تر شده و فرکانس کششی  $\text{CO}$  بیشتر می‌شود. از طرفی با افزایش بار

منفی روی کمپلکس، فلز دانسیته بار منفی را به اوربیتال  $\pi^*$  کربونیل منتقل می‌کند. به عبارتی در این حالت، پیوند  $\pi$  برگشتی بیشتر اتفاق می‌افتد و پیوند بین  $\text{C}$  و  $\text{O}$  فرکانس کششی پیوند کاهش می‌یابد. با توجه به گزینه‌های داده شده، نکته قابل توجه این است که فرکانس کششی  $\text{CO}$  در حالت آزاد بیشترین مقدار خود را دارا می‌باشد.

۱۴- گزینه «۳» عموماً ترکیبات کوئوردیناسیون که از قاعده سیجویک یا EAN پیروی می‌کنند، پایدار هستند. حالا به ترتیب گزینه‌ها، الکترون‌ها را می‌شماریم:

$$27 \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} : n = 6e(\text{Co}^{3+}) + 6 \times 2e(\text{NH}_3) = 18e$$

$$26 \text{Fe}_2(\text{CO})_9 : n = 8e(\text{Fe}) + 4 \times 2e(\text{CO}) + 1e(\text{Fe}-\text{Fe}) + 1e(\text{پل CO}) = 18e$$

$$25 \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} : n = 5e(\text{Mn}^{2+}) + 6 \times 2e(\text{H}_2\text{O}) = 17e$$

$$26 \text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5) : n = 8e(\text{Fe}) + 2 \times 2e(\text{CO}) + 5e(\eta^5) + 1e(\eta^1) = 18e$$

تنها گزینه‌ی ۳، دارای  $18e$  است و از این قاعده پیروی نمی‌کند.

۱۵- گزینه «۲» در گزینه‌های ۳ و ۴ نیتروژن را  $\text{N}^{3-}$ ، کلر را  $\text{Cl}^-$  و متیل را  $\text{CH}_3^-$  در نظر می‌گیریم و بنابراین عدد اکسایش  $\text{Os}$  و  $\text{W}$  هر دو ۶+ می‌شوند. در گزینه ۱ هم اگر فسفر را  $\text{P}^{3-}$  در نظر بگیریم و اکسیژن‌ها را به صورت  $\text{O}^{2-}$ ، عدد اکسایش  $\text{Mo}$  حتی بالاتر از ۶+ می‌شود که غیرممکن است، پس باید بعضی اکسیژن‌ها به صورت پراکسید باشند. در گزینه ۲ اگر گوگرد را به صورت  $\text{S}^{2-}$  و حلقه‌های  $\text{C}_5\text{Me}_5$  را دارای یک بار منفی در نظر بگیریم، عدد اکسایش  $\text{Zr}$  ۴+ می‌شود.

۱۶- گزینه «۲» برای  $\text{H}$  و  $\text{Cl}$  یک الکترون و برای  $\text{CO}$  دو الکترون در نظر می‌گیریم.  $\text{W}$  و  $\text{Mo}$  در گروه ۶ و  $\text{Re}$  در گروه ۷ قرار دارند. تعداد الکترون‌های حلقه‌های سیکلوتادی انیل  $(\text{Cp})_2$  را با  $x$  و  $y$  نشان می‌دهیم. بنابراین:

$$\text{Fe}(\text{Cp})_2 : 8 + x + y = 18 \Rightarrow x + y = 10$$

$$\text{W}(\text{CO})_2(\text{Cp})_2 : 6 + (2 \times 2) + x + y = 18 \Rightarrow x + y = 8$$

$$\text{Mo}(\text{H})_2(\text{Cp})_2 : 6 + (2 \times 1) + x + y = 18 \Rightarrow x + y = 10$$

$$\text{ReCl}(\text{Cp})_2 : 7 + 1 + x + y = 18 \Rightarrow x + y = 10$$

تنها در گزینه ۲،  $x + y$  برابر با ۸ است که نشان می‌دهد حلقه‌های  $\text{Cp}$  به صورت  $\eta^3$  و  $\eta^5$  هستند.



۱۷- گزینه «۴» با توجه به اینکه کلاستر سه فلزی داریم، مجموع الکترون‌ها ۴۸ است که سهم  $PMe$  در آن ۴ الکترون می‌باشد.



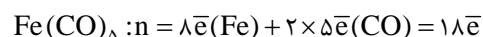
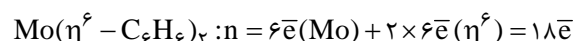
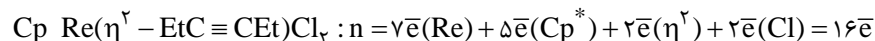
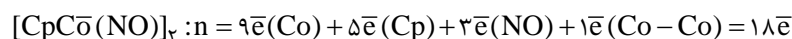
تعداد الکترون‌های نامستقر نیز ۱۲ است.

۱۸- گزینه «۱» بالاترین فرکانس کششی را  $CO$  آزاد دارد. هرچه تعداد اتم‌های فلز متصل به کربن بیشتر شود، میزان پیوند برگشتی بیشتر می‌شود و تشکیل پیوند برگشتی باعث کم شدن مرتبه پیوند بین  $C$  و  $O$  و در نتیجه کمتر شدن فرکانس کششی  $CO$  می‌شود.



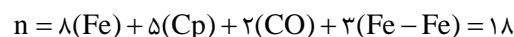
۱۹- گزینه «۳» هم  $\sigma$ -دهندگی و هم  $\pi$ -پذیرندگی منجر به تضعیف پیوند  $C-O$  و کاهش انرژی لازم برای کشیدن آن پیوند می‌شود (کاهش فرکانس). به عبارتی با کاهش چگالی الکترون اوربیتال مولکولی پیوندی و همچنین با افزایش چگالی الکترونی اوربیتال مولکولی ضدپیوندی هر دو باعث کاهش فرکانس می‌شوند. در فرکانس کششی  $CO$ ، هرچه بار مثبت روی گونه آلی فلزی بیشتر باشد،  $\pi$  برگشتی ضعیف‌تر شده و فرکانس کششی  $CO$  بیشتر می‌شود. از طرف دیگر، هرچه گروه‌های الکترون‌گاتیوتر روی گونه آلی فلزی قرار گیرد، باز هم پیوند  $\pi$  برگشتی تضعیف شده و فرکانس کششی  $CO$  افزایش می‌یابد. در این تست توجه به این نکته مهم است که فرکانس کششی  $CO$  در حالت آزاد بیشترین مقدار خود را دارا می‌باشد. بنابراین گزینه ۳ گزینه صحیح است.

۲۰- گزینه «۲»

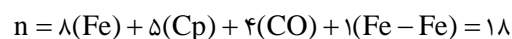


بنابراین تنها گزینه‌ی ۲ دارای ۱۶ الکترون بوده و از قاعده‌ی EAN پیروی نمی‌کند.

۲۱- گزینه «۱» در کربونیل‌های چند هسته‌ای فقط  $Rh_6(CO)_6$  است که از قاعده ۱۸ الکترون پیروی نمی‌کند. در ترکیب  $(\eta^5-C_5H_5)_4Fe_4(CO)_4$  اتم  $Fe$  به سه اتم  $Fe$  دیگر متصل است و همچنین یک لیگاند  $CO$  و یک لیگاند  $Cp$ . بنابراین:



در ترکیب  $(\eta^5-C_5H_5)_4Fe_4(CO)_4$  هر اتم  $Fe$  به دو لیگاند  $CO$  و یک  $Cp$  متصل است و یک پیوند  $Fe-Fe$  داریم. پس:



در ترکیب  $Os_4(CO)_4$  هم یک لیگاند  $CO$  به صورت پل و یک پیوند  $Os-Os$  وجود دارد و هر اتم  $Os$  به ۴ لیگاند  $CO$  دیگر هم متصل است. بنابراین:



۲۲- گزینه «۲» با توجه به قواعد نام‌گذاری، گزینه‌های ۱ و ۴ به دلیل رعایت نکردن ترتیب نام کاتیون و آنیون حذف می‌شوند. از طرفی کمپلکس  $[Fe(bipy)_2]Cl_2$  دارای بار مثبت یک است و کمپلکس  $[FeBr_4]^-$  دارای بار منفی یک. لذا در هر دو کمپلکس، عدد اکسایش آهن ۳+ است.

۲۳- گزینه «۲» این لیگاند دارای دو اتم  $N$  و دو اتم  $O$  است و به صورت چهار دندانه عمل می‌کند. چون در محصول نهایی دو اتم  $H$  از لیگاند جدا شده‌اند، پس دو مولکول  $HCl$  تشکیل شده و دو اتم کلر دیگر روی  $Si$  باقی مانده‌اند.

۲۴- گزینه «۱» وجود  $HCl$  باعث پروتون‌دار شدن  $NH_3$  و عدم تشکیل محصول مورد نظر می‌شود.

۲۵- گزینه «۱» گروه‌های  $-NH_2$  که به صورت پل قرار گرفته‌اند « $\mu$ -آمیدو» نامیده می‌شوند، پس گزینه صحیح را باید از بین ۱ و ۳ انتخاب کنیم. چون کمپلکس کبالت در کل بار مثبت دارد (کاتیون است) و در کنار نیترات (آنیون) قرار گرفته است، لفظ «ات» را نباید به انتهای نامش اضافه کرد. پس گزینه ۳ نادرست و گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۲۶- گزینه «۳» هرچه بار منفی روی کمپلکس بیشتر باشد، فلز دانسیته‌ی بار منفی را به اوربیتال  $\pi^*$  کربونیل منتقل می‌کند. به عبارتی دیگر در این حالت پیوند  $\pi$  برگشتی بیشتر اتفاق می‌افتد و پیوند بین C و O از حالت سه‌گانه خارج می‌شود و وقتی که پیوند بین C و O ضعیف‌تر شود، فرکانس کششی پیوند CO کاهش می‌یابد. در کمپلکس  $Fe(CO)_5^{2-}$  که بیشترین بار منفی را داراست، فرکانس کششی پیوند CO از همه ضعیف‌تر می‌شود.

۲۷- گزینه «۳» در کمپلکس‌های باردار آنیونی مانند گزینه‌های ۱، ۲ و ۳ در نامگذاری باید به آخر فلز مرکزی پسوند «ات» افزوده شود که در گزینه (۳) چنین نشده است به عبارت دیگر در کمپلکس  $[p + (ox)_2]^{2-}$  به جای پلاتین II در آخر اسم باید پلاتینات II می‌آمد.

۲۸- گزینه «۳» با توجه به داده‌های مربوط به فرکانس کششی CO نتیجه می‌شود که در این سری از بالا به پایین فرکانس کششی گروه کربونیل افزایش می‌یابد. یعنی میزان پیوند  $\pi$  برگشتی کمتر می‌شود. کاهش میزان پیوند  $\pi$  برگشتی حاکی از آن است که از بالا به پایین میزان الکترون‌دهی (قدرت بازی) لیگاندهای فسفین کاهش می‌یابد. بنابراین ترتیب قدرت بازی به صورت مقابل است:

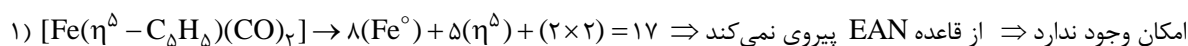


۲۹- گزینه «۱» وجود بار مثبت بیشتر (یا بار منفی کمتر) باعث بیشتر شدن فرکانس کششی CO می‌شود. از بین گزینه‌های ۱ و ۳ که در آن‌ها  $CO^+$  وجود دارد، بیشترین فرکانس را در گزینه ۱ داریم. زیرا در ترکیب  $H_3B^- - CO^+$  از بار منفی بور کمی به  $CO^+$  منتقل می‌شود و فرکانس را کاهش می‌دهد.

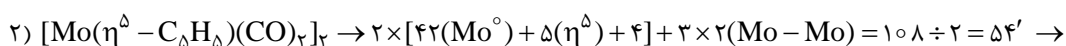
۳۰- گزینه «۲» هرچه بار مثبت روی کمپلکس بیشتر باشد، پیوند  $\pi$  برگشتی ضعیف‌تر شده و فرکانس کششی CO بیشتر می‌شود. از طرفی هرچه بار منفی روی کمپلکس بیشتر باشد، فلز دانسیته بار منفی را به اوربیتال  $\pi^*$  کربونیل منتقل می‌کند. به عبارتی در این حالت پیوند  $\pi$  برگشتی بیشتر اتفاق می‌افتد و پیوند بین C و O از حالت سه‌گانه خارج می‌شود و وقتی که پیوند بین C و O ضعیف‌تر شود، فرکانس کششی پیوند CO کاهش می‌یابد. بنابراین کمپلکس  $Mn(CO)_5^{2+}$  که بار مثبت بیشتری دارد، فرکانس CO بزرگ‌تری خواهد داشت.

۳۱- گزینه «۱» در گزینه (۱) چون کمپلکس  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  آنیونی می‌باشد در نتیجه باید به نام فلز مرکزی پسوند «ات» اضافه شود به عبارت دیگر باید نام گزینه (۱) را ذکر کند: سدیم بیس (تیوسولفاتو) آرژنات (I). در سایر گزینه‌ها نام‌گذاری صحیح می‌باشند.

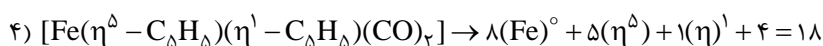
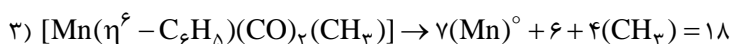
۳۲- گزینه «۱» با محاسبه قاعده EAN ترکیبی که از قاعده ۱۸ الکترونی پیروی نکند نمی‌تواند وجود داشته باشد. به این ترتیب در مورد گزینه‌ها داریم:



اما در مورد سایر گزینه‌ها نیز داریم:



از EAN تبعیت می‌کند. درجه پیوند فلز - فلز ۳ می‌باشد یعنی پیوند دو فلز Mo سه‌گانه است.





## فصل هشتم

## « ایزومری، خواص مغناطیسی و عوامل مؤثر در پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل هشتم

کله ۱- کمپلکس قرمز آجری  $KFe[Cr(CN)_6]$  در  $100^\circ C$  به کمپلکس سبز تیره  $KCr[Fe(CN)_6]$  تبدیل می‌شود. ساختار هر دو کمپلکس مانند ساختار مکعبی آبی پروس است. این تبدیل معرف کدام نوع ایزومری است؟  $Fe = 26$  (سراسری ۸۰)

(۱) اتصال (۲) کوئوردیناسیون (۳) لیگاند (۴) یونش

کله ۲- کدام کمپلکس دارای خاصیت پارامغناطیسی است؟ (سراسری ۸۱)

(۱)  $[_{28}Ni(CN)_5]^{3-}$  (۲)  $[_{79}AuCl_4]^-$  (۳)  $[_{44}Ru(NH_3)_6]^{3+}$  (۴)  $[_{78}PtCl_4]^{2-}$

کله ۳- کدام کمپلکس پارامغناطیس است؟ (سراسری ۸۱)

(۱)  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  (۲)  $[Rh(en)_3]^{3+}$  (۳)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  (۴)  $[Fe(phen)_3]^{3+}$

کله ۴- کمپلکس‌های  $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$  و  $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$  مربوط به کدام ایزومری‌اند؟ (آزاد ۸۱)

(۱) یونش (۲) اتصال (۳) لیگاند (۴) کوئوردیناسیون

کله ۵- کدام کمپلکس خاصیت پارامغناطیسی بیشتری دارد؟ (سراسری ۸۲)

(۱)  $Co(NH_3)_6^{2+}$  (۲)  $Cu(NH_3)_4(OH_2)_2^{2+}$  (۳)  $Co(NO_2)_6^{4-}$  (۴)  $Fe(CN)_6^{4-}$

کله ۶- در کدام یک از ترکیب‌های کمپلکس زیر، ممان مغناطیسی اسپینی (تنها) برابر صفر است و قاعده عدد اتمی مؤثر (EAN) درباره‌ی آن رعایت شده است؟ (آزاد ۸۳)

(۱)  $[_{26}Fe(NH_3)_6]^{3+}$  (۲)  $[_{27}Co(NH_3)_6]^{3+}$  (۳)  $[_{23}V(CO)_6]^-$  (۴)  $[_{27}Co(en)_3]^{2+}$

کله ۷- در کدام یک از گونه‌های شیمیایی زیر ایزومری پیوندی (اتصال یا Linkage) وجود دارد؟ (آزاد ۸۳)

(۱)  $[_{27}Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  (۲)  $[_{27}Co(NH_3)_2(en)_2]^{3+}$  (۳)  $[_{27}Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$  (۴)  $[_{27}Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$

کله ۸- برای کدام ساختار فضایی ایزومری نوری پیش‌بینی می‌شود؟ (آزاد ۸۲)

(۱)  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$  (۲)  $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  (۳)  $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$  (۴)  $cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

کله ۹- برای کمپلکس  $Mabcdfe$  با ساختار هشت‌وجهی چند ایزومر امکان‌پذیر است؟ (آزاد ۸۲)

(۱) ۱۰ (۲) ۳۰ (۳) ۲۰ (۴) ۱۵

کله ۱۰- شرط نوسان در ترکیبات کمپلکس‌ها چیست؟ (آزاد ۸۴)

(۱) شرط نوسان در ترکیبات معدنی این است که ترکیب فاقد مرکز تقارن باشد.

(۲) شرط نوسان در ترکیبات کمپلکس‌ها این است که تغییرات پلاریزاسیون نسبت به مکان  $\frac{d\alpha}{dq}$  مخالف صفر باشد.

(۳) شرط نوسان در ترکیبات کمپلکس‌ها این است که تغییرات دیپل ممان نسبت به مکان  $\frac{du}{dq}$  مخالف صفر باشد.

(۴) شرط نوسان این است که تغییرات دیپل ممان و پلاریزاسیون نسبت به مکان مساوی صفر باشد.

(آزاد ۸۴)

۱۱- ممان مغناطیسی یک کمپلکس چگونه به دست می‌آید؟

(۱) توسط ترازوی گوی اندازه‌گیری می‌شود.

(۲) توسط ترازوی گوی محاسبه می‌شود (از فرمول  $X = \frac{C}{T}$  به دست می‌آید).

(۳) هم ممان مغناطیسی و هم مغناطیس‌پذیری اندازه‌گیری می‌شوند و با رابطه بین آنها به دست می‌آید.

(۴) با اندازه‌گیری مغناطیس‌پذیری و از رابطه مغناطیس‌پذیری ممان مغناطیسی محاسبه می‌شود.

(آزاد ۸۴)

۱۲- ایزومری ترکیبات  $[\text{Co(en)}\text{Cl}_2]^+$ ،  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$  را ارائه دهید.

C

B

A

en = Ethylenediamin

(۱) ایزومر a = ۲، ایزومر b = ۲، ایزومر c = ۲

(۱) ایزومر a = ۳، ایزومر b = ۲، ایزومر c = ۲

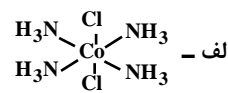
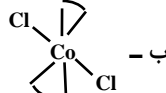
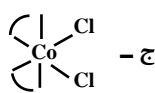
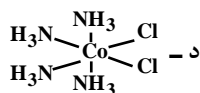
(۴) ایزومر a = ۲، ایزومر b = ۲، ایزومر c = ۱

(۳) ایزومر a = ۳، ایزومر b = ۳، ایزومر c = ۱

(سراسری ۸۵)

۱۳- عبارت کدام گزینه برای محاسبه انرژی پایداری میدان بلور در کمپلکس  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  درست است؟(۴)  $-4Dq + P$ (۳)  $-4Dq$ (۲)  $-24Dq + 3P$ (۱)  $-24Dq + 2P$ 

(آزاد ۸۵)

۱۴- کدام یک از نمونه‌های زیر دارای گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  بوده و فعال نوری است؟

(۲) فقط ج دارای فعالیت نوری می‌باشد.

(۱) الف و ب دارای فعالیت نوری هستند.

(۴) ب و ج دارای فعالیت نوری هستند.

(۳) فقط ب دارای فعالیت نوری می‌باشد.

۱۵- یون  $M^{2+}$  از فلزات واسطه سری اول در میدان مکعبی بالاترین رقم انرژی پایداری میدان بلور را دارد و در یک میدان هشت‌وجهی قوی و

(آزاد ۸۵)

ضعیف خواص مغناطیسی کاملاً متمایز از یکدیگر دارد. این یون کدام است؟

(۴) Co

(۳) Cr

(۲) Fe

(۱) Mn

(آزاد ۸۵)

۱۶- طرز شناسایی اکسید آهن مصنوعی به چه صورتی می‌باشد؟

(۴) با آب مقطر

(۳) با استفاده از  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (۲) با محلول  $\text{CN}^-$ 

(۱) با HCl گرم و غلیظ

(آزاد ۸۵)

۱۷- کمپلکس  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2$  چند نوع ایزومر دارد؟

(۴) چهار نوع ایزومر دارد.

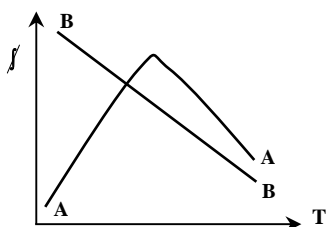
(۳) هیچ ایزومری ندارد.

(۲) دو نوع

(۱) یک نوع

(آزاد ۸۵)

۱۸- کدام یک از نمودارهای زیر نشان‌دهنده‌ی خاصیت پارامغناطیس و آنتی فرومغناطیس است؟



(۱) آنتی فرومغناطیس و B پارامغناطیس

(۲) A پارامغناطیس و B آنتی فرومغناطیس

(۳) تنها A خاصیت پارامغناطیس را بیان می‌کند.

(۴) تنها B خاصیت پارامغناطیس را بیان می‌کند.

(سراسری ۸۶)

۱۹- کدام عبارت برای ترکیب با فرمول  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$  نادرست است؟

(۲) از قاعده عدد اتمی مؤثر تبعیت می‌کند.

(۱) ایزومر کوئوردیناسیون دارد.

(۴) گروه نقطه‌ای یکی از ایزومرهای آن  $C_{3v}$  است.(۳) گروه نقطه‌ای یکی از ایزومرهای آن  $C_{2v}$  است.

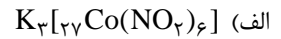
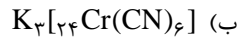
(سراسری ۸۶)

۲۰- تعداد الکترون‌های جفت‌نشده در کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟

(۴)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (۳)  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ (۲)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$ (۱)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

۲۱- کدام کمپلکس‌ها دیامغناطیسی‌اند؟

(سراسری ۸۷)



د (۴)

ج و د (۳)

د الف و د (۲)

الف (۱)

۲۲- از واکنش کمپلکس  $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$  با محلول HCl تنها محصول واکنش  $trans-[CoCl_3(NH_3)_3(H_2O)]$  است. کدام ویژگی

(سراسری ۸۷)

در مورد کمپلکس اولیه درست است؟

(۲) ایزومر کمربندی و بدون فعالیت نوری است.

(۱) ایزومر کمربندی و فعال نوری است.

(۴) ایزومر وجهی و فعال نوری است.

(۳) ایزومر وجهی و بدون فعالیت نوری است.

(سراسری ۸۷)

۲۳- یون کمپلکس  $[Co(en)(NH_3)_2Cl]^+$  دارای چند ایزومر هندسی است؟  $en = NH_2CH_2CH_2NH_2$

د (۴)

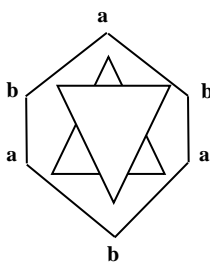
ب (۳)

ب (۲)

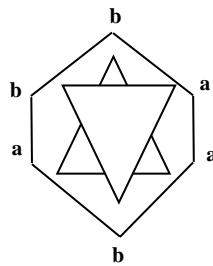
ب (۱)

(آزاد ۸۷)

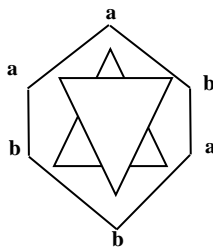
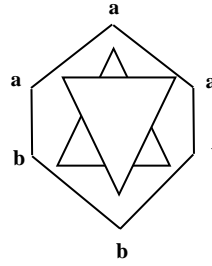
۲۴- کمپلکس‌های  $Ma_3b_3$  ساختار هشت وجهی که دو ایزومر فاس و مر دارد، در کدام شکل از گزینه‌ها درست می‌باشد؟



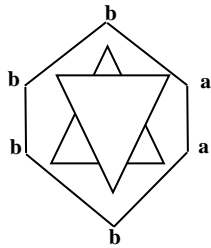
(۲)



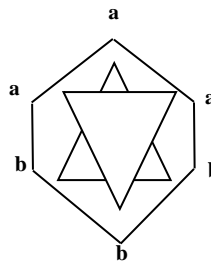
(۱)



(۴)



(۳)



(آزاد ۸۷)

۲۵- اگر کمپلکس  $ML_4X_2$  به صورت ضد منشور باشد، چند ایزومری دارد؟

(۴) ۵ ایزومری دارد.

(۳) ۲ ایزومری دارد.

(۲) ۳ ایزومری دارد.

(۱) چهار ایزومری دارد.

(آزاد ۸۷)

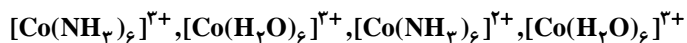
۲۶- وابستگی حرارتی ممان مغناطیسی ( $\mu$ ) و مغناطیس پذیری ( $\chi_M$ ) را چگونه به دست می‌آورند؟

(۱) از فرمول  $\chi_M = \frac{N_A |\mu|^2}{3RT}$  می‌توان وابستگی حرارتی  $\chi_M$  و  $\mu$  را به دست آورد.

(۲) فقط می‌توان وابستگی حرارتی  $\chi_M$  را از فرمول  $\chi_M = \frac{C}{T}$  به دست آورد.

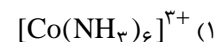
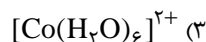
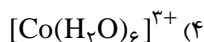
(۳) از فرمول  $\chi_M = \frac{C}{T}$  و  $\chi_M = \frac{N_A |\mu|^2}{3RT}$  می‌توان وابستگی حرارتی  $\chi_M$  و  $|\mu|$  را به دست آورد.

(۴) فقط با ترازوی گوی می‌توان وابستگی حرارتی  $\chi_M$  و  $\mu$  را به دست آورد.



۲۷- مقدار  $\Delta_o$  برای کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟

(سراسری ۸۸)



۲۸- در کمپلکس‌های هگزاگونال  $ML_4X_2$  و اکتاهدرال  $ML_4X_2$  و ضد منشور  $ML_4X_2$  چند ایزومری برای  $ML_4X_2$  وجود دارد؟ (آزاد ۸۸)

- (۱) در هگزاگونال  $ML_4X_2$  دو ایزومری، در هشت‌وجهی  $ML_4X_2$  سه ایزومری، در ضد منشور  $ML_4X_2$  سه ایزومری
- (۲) در هگزاگونال  $ML_4X_2$  دو ایزومری، در هشت‌وجهی  $ML_4X_2$  سه ایزومری، در ضد منشور  $ML_4X_2$  دو ایزومری
- (۳) در هگزاگونال  $ML_4X_2$  سه ایزومری، در هشت‌وجهی  $ML_4X_2$  دو ایزومری، در ضد منشور  $ML_4X_2$  سه ایزومری
- (۴) در هگزاگونال  $ML_4X_2$  سه ایزومری، در هشت‌وجهی  $ML_4X_2$  دو ایزومری، در ضد منشور  $ML_4X_2$  دو ایزومری

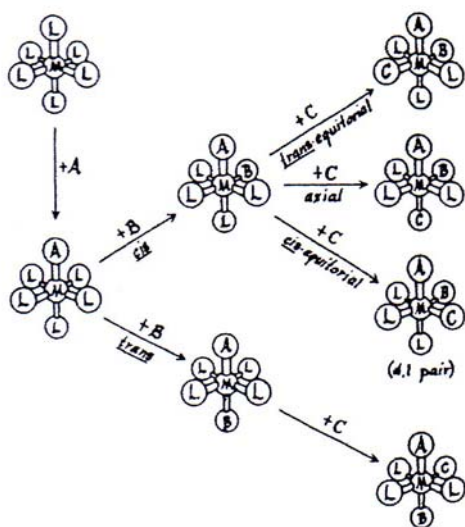
۲۹- برای کمپلکس  $[Co(en)_2CINCS]^+$ ، با توجه به دو سردندانه بودن  $NCS^-$  چند ایزومر هندسی وجود دارد؟ (en = اتیلن دی آمین)

(سراسری ۸۹)

- (۱) ۲      (۲) ۴      (۳) ۶      (۴) ۸

۳۰- تعداد ایزومرهای هندسی کمپلکس  $ML_3ABC$  کدام است؟ این کمپلکس دارای چند جفت انانتیومر است؟ (به ترتیب از راست به چپ)

(سراسری ۸۹)



(۱) ۳ و ۱

(۲) ۴ و ۱

(۳) ۴ و ۲

(۴) ۵ و ۲

۳۱- در ساختار هشت‌وجهی و ضد منشور چند ایزومر مشاهده می‌شود، اگر دو لیگاند آنها از  $ML_4$  به  $ML_4X_2$  تعویض شود؟

(آزاد ۸۹)

- (۱) در هشت‌وجهی سه ایزومر و در ضد منشور دو ایزومر مشاهده می‌شود.
- (۲) در هشت‌وجهی و ضد منشور سه ایزومر مشاهده می‌شود.
- (۳) در هشت‌وجهی سه ایزومر و در ضد منشور چهار ایزومر
- (۴) در هشت‌وجهی دو ایزومری و در ضد منشور سه ایزومر مشاهده می‌شود.

۳۲- مولکول  $Co(en)_2Cl_2$  چند ایزومری دارد؟ (en=Ethylenediamine)

(آزاد ۸۹)

- (۱) دو ایزومری      (۲) چهار ایزومری      (۳) سه ایزومری      (۴) یک ایزومری



## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل هشتم

۱- گزینه «۱» این کمپلکس‌ها در آب حل شده و یون‌های متفاوتی تولید می‌کنند:  

$$KFe[Cr(CN)_6] \xrightarrow{H_2O} K^+ + Fe^{2+} + Cr(CN)_6^{3-}$$

$$KCr[Fe(CN)_6] \xrightarrow{H_2O} K^+ + Cr^{3+} + Fe(CN)_6^{4-}$$
 بنابراین، ایزومری از نوع اتصال است.

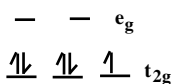
۲- گزینه «۳» یون  $Ru^{3+}$  آرایش  $d^5$  داشته و بنابراین دارای الکترون فرد و پارامغناطیس است.  $Ni^{2+}$ ،  $Au^{3+}$  و  $Pt^{2+}$  در اینجا همگی به صورت  $d^8$  کم اسپین هستند و یک اوربیتال  $d$  خالی دارند و دیامغناطیس هستند.

۳- گزینه «۴» برای پارامغناطیس بودن، مولکول باید الکترون فرد داشته باشد.  $Ru^{2+}$ ،  $Rh^{3+}$  و  $Co^{3+}$  هر سه آرایش الکترونی  $d^6$  کم اسپین دارند و دیامغناطیس هستند، ولی  $Fe^{3+}$  آرایش  $d^5$  دارد و پارامغناطیس است.

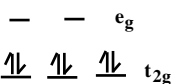
۴- گزینه «۴» در هر یک از کمپلکس‌های داده شده، هم بخش کاتیونی و هم بخش آنیونی وجود دارد که با تعویض لیگاندهای اطراف اتم‌های مرکزی با هم، دو کمپلکس به هم تبدیل می‌شوند. در چنین مواردی که توزیع لیگاندها بین دو لایه کوئوردیناسیون می‌تواند تغییر کند، ایزومری کوئوردیناسیون وجود خواهد داشت.

۵- گزینه «۱» در گزینه‌های ۱ تا ۴ به ترتیب  $Co^{2+}(d^7)$ ،  $Cu^{2+}(d^9)$ ،  $Co^{2+}(d^7)$  و  $Fe^{2+}(d^6)$  داریم. در ترکیبات  $Co(NO_2)_6^{4-}$  و  $Fe(CN)_6^{4-}$  به دلیل قوی بودن لیگاندها کمپلکس کم اسپین داریم ( $t_{2g}^6 e_g^0$  و  $t_{2g}^6 e_g^1$ ). یون  $Cu^{2+}$  هم ۱ الکترون فرد دارد و یون  $Co^{2+}$  در کمپلکس  $Co(NH_3)_6^{2+}$  به صورت پر اسپین است و ۳ الکترون فرد دارد. پس دارای بیشترین خاصیت پارامغناطیسی است.

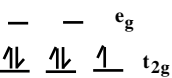
۶- گزینه «۲» ممان مغناطیسی یک کمپلکس فلزی، شاخصی از نوع پیوند و آرایش الکترونی آن است. مقادیر ممان مغناطیسی در تعیین خصوصیات برخی ترکیبات به ویژه کمپلکس‌های فلزی، مفید واقع می‌شوند. حرکت‌های اسپینی و اوربیتالی الکترون، منابع ممان مغناطیسی هستند.  $\mu_s$ ، ممان مغناطیسی اسپین، تنها با استفاده از فرمول  $\sqrt{n(n+2)}$  محاسبه می‌شود که  $n$  تعداد الکترون‌های فرد است. در صورتی که ترکیبی الکترون فرد نداشته باشد، ممان مغناطیسی اسپین - تنها برای آن صفر است. در این تست، باید ابتدا آرایش الکترونی هر یک از کمپلکس‌ها را رسم کرد و دید آیا الکترون فرد وجود دارد یا خیر. قاعده‌ی عدد اتمی مؤثر (EAN) به قاعده‌ی ۱۸ الکترونی یا قاعده گاز نجیب نیز معروف است. تعداد کل الکترون‌ها در اطراف یون مرکزی، از جمله الکترون‌های به دست آمده از طریق لیگاندها را عدد اتمی مؤثر (EAN) می‌گویند. عموماً ترکیبات کوئوردیناسیونی که از قاعده EAN پیروی کنند، پایدارتر هستند.



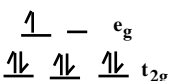
در کمپلکس  $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ :  $Fe^{3+}$  آرایش الکترونی  $d^5$  کم اسپین (میدان قوی) را دارد. بنابراین این کمپلکس دارای الکترون فرد بوده و ممان مغناطیسی اسپین - تنها دارد و با توجه به اینکه ۱۷ الکترون دارد، قاعده‌ی EAN برای آن رعایت نشده است.



کمپلکس  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ :  $Co^{3+}$  آرایش الکترونی  $d^6$  کم اسپین (میدان قوی) را دارد. با توجه به آرایش الکترونی برای این کمپلکس  $\mu_s$  برابر صفر است و با وجود داشتن ۱۸ الکترون از قاعده‌ی EAN پیروی می‌کند. بنابراین گزینه ۲ صحیح است. در سایر گزینه‌ها، در کمپلکس  $V(CO)_6$ :  $V$  آرایش الکترونی  $d^5$  کم اسپین را دارد.



بنابراین دارای الکترون فرد بوده و  $\mu_s \neq 0$  و طبق EAN، ۱۷ الکترون دارد. در کمپلکس  $[Co(en)_3]^{2+}$ ،  $Co^{2+}$  آرایش الکترونی  $d^7$  کم اسپین را دارد. بنابراین دارای الکترون فرد بوده و  $\mu_s \neq 0$  و با توجه به اینکه ۱۹ الکترون دارد، قاعده‌ی EAN درباره‌ی آن رعایت نشده است.



۷- گزینه «۳» یک نوع ایزومری در میان کمپلکس‌ها، ایزومری پیوندی (اتصال یا Linkage) است که شامل نحوه‌ی اتصال لیگاندها از طریق اتم‌های دهنده متفاوت است. لیگاند دو سر دندان  $NO_2^-$  می‌تواند از طریق O یا N به فلز M متصل گردد. در این صورت، این اختلاف در نحوه اتصال با دادن نام‌های متفاوت به لیگاندها مشخص می‌گردد. اگر  $NO_2^-$  از سر N با فلز اتصال برقرار کند ( $M-NO_2$ )، نیترو و اگر از سر O به فلز متصل شود ( $M-ONO$ ) نیتريتو نامیده می‌شود. تنها در گزینه‌ی ۳، لیگاندها دو سر دندان  $NO_2^-$  وجود دارد. بنابراین این کمپلکس ایزومری پیوندی دارد.



۸- گزینه «۳» لازم به ذکر است که محلول برخی از کمپلکس‌ها، صفحه قطبی‌اش نور قطبیده را در جهت ساعت‌گرد یا پادساعت‌گرد می‌چرخاند. این کمپلکس‌ها فعال نوری هستند و از آنها به عنوان ایزومرهای نوری یاد می‌شود. رابطه‌ی میان آنها، به منزله رابطه میان شیء و تصویر آینه‌ای آن است. بسته به اینکه صفحه دو قطبیده را به طور ساعت‌گرد یا پادساعت‌گرد بچرخانند، به آن‌ها دکسترو (راست‌گردان) یا لوو (چپ‌گردان) می‌گویند. برای اینکه ترکیبی ایزومری نوری از خود نشان دهد: الف) مولکول آن باید نامتقارن باشد. ب) صفحه تقارن نداشته باشد. به طور کلی، مولکول باید فاقد عمل تقارنی  $S_n$  باشد. ایزومری نوری در کمپلکس‌های هشت وجهی متداول است. البته در کمپلکس‌های چهاروجهی که چهار لیگاند تک‌دندانه متفاوت در اطراف دارد، دو ایزومر نوری وجود خواهد داشت. در این تست، ابتدا باید تقارن هر یک از کمپلکس‌ها را تعیین کرد: گزینه‌ی اول تقارن  $D_{2h}$  داشته که با وجود صفحه تقارن، ایزومر نوری ندارد. گزینه (۳) تقارن  $C_2$  دارد، بنابراین ایزومر نوری دارد.

۹- گزینه «۲» طبق قضیه پولیا در بیشتر موردها می‌توان ایزومرهای فضایی را با استفاده از تقارن رسم کرد. با کاربرد فرمول  $\frac{n!}{h}$  می‌توان دریافت که در مورد عددهای کوئوردیناسیون بالا بدون یک نگرش سیستماتیک، تعداد ایزومرها قابل کنترل نیست. مک دانیل توجه مفیدی از قضیه پولیا را در مورد تعیین تعداد ایزومرها ارائه داده است. تعداد ایزومرهای فضایی، همان تعداد آرایش‌های متمایزی‌اند که از تقسیم عدد کوئوردیناسیون بر مرتبه‌ی گروه چرخشی، گروه تقارنی به دست می‌آید:

$$n = \text{عدد کوئوردیناسیون}, h = \text{مرتبه گروه تقارنی}$$

$$\text{تعداد ایزومر} = \frac{n!}{h} = \frac{6!}{24} = 30$$

۱۰- گزینه «۱» در صورتی که مولکول مرکز تقارن نداشته باشد، کل یا بعضی ارتعاشات مولکول هم در رامان و هم در زیر قرمز فعال می‌باشند. بدین ترتیب شرط نوسان در ترکیبات معدنی این است که ترکیب فاقد مرکز تقارن باشد. همچنین از مقایسه طیف رامان و زیر قرمز یک مولکول می‌توان تشخیص داد که مولکول دارای مرکز تقارن است یا خیر.

۱۱- گزینه «۱» با انجام آزمایشی شامل تعیین وزن نمونه در خارج از میدان مغناطیسی و در داخل میدان، ممان مغناطیسی یک کمپلکس به دست می‌آید. این توزین با استفاده از ترازوی گوی صورت می‌پذیرد. بر این اساس که وزن ظاهری یک ماده در هوا در حضور یک میدان مغناطیسی اعمال شده از وزن آن در غیاب میدان بیشتر است. این اختلاف وزن نشانگر نیروی (F) است که روی نمونه عمل می‌کند و آن را به درون میدان می‌کشد. این نیرو طبق رابطه‌ی روبه‌رو با نفوذپذیری حجمی رابطه دارد:

$$F = C \times \frac{1}{\rho} (k_1 - k_2)$$

که در این رابطه:  $k_1$  نفوذپذیری حجمی نمونه؛  $k_2$  نفوذپذیری حجمی هوا؛ C مقداری ثابت است. در این حالت، با اندازه‌گیری F برای نمونه آزمون در دستگاه به  $k_1$  محاسبه می‌شود. نفوذپذیری جرمی  $\chi = k_1 / d$  است که در آن d دانسیته‌ی نمونه آزمون است. با ضرب X در وزن مولکولی، نفوذپذیری مولی  $\chi_M$  به دست می‌آید. در نتیجه ممان مغناطیسی یک کمپلکس با رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\mu = \sqrt{3RT\chi_m / N} = 2.84 \sqrt{\chi_M T}$$

۱۲- گزینه «۱» ترکیبات کوئوردیناسیون دو نوع ایزومری از خود نشان می‌دهند:

الف) ایزومری ساختاری و (ب) ایزومری فضایی. هر یک از اینها خود به گروه‌های کوچک‌تر تقسیم می‌شوند. ایزومری ساختاری شامل:

۱- ایزومری یونش

۲- ایزومری حلال‌پوشی

۳- ایزومری اتصال

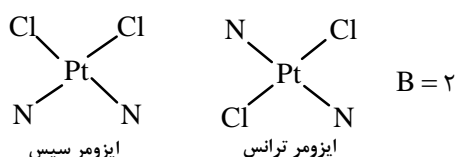
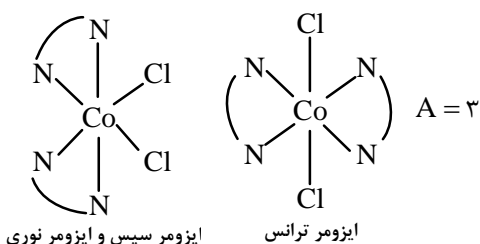
۴- ایزومری کوئوردیناسیون

۵- ایزومری لیگاند

۶- ایزومری پلیمری شدن است.

ایزومری فضایی شامل: ۱- ایزومری هندسی (سیس - ترانس)

۲- ایزومری نوری یا تصویر آینه‌ای است.

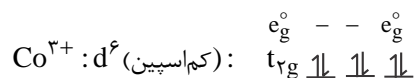


در کمپلکس  $[Co(en)_2Cl_2]^+$  که احتمالاً تعداد لیگاند اتیلن دی آمین (en)، ۲ است تا کمپلکس هشت‌وجهی شود. از آنجایی که این کمپلکس حداقل دو لیگاند مشابه دارد، بنابراین دارای ایزومری هندسی - ترانس است. ایزومر سیس این کمپلکس نیز یک ایزومر نوری خواهد بود چون در حالت سیس،



کمپلکس صفحه‌ی تقارن ندارد، پس فعال نوری است. به‌طور کلی مولکول‌هایی که فاقد عمل تقارنی  $S_n$  باشند، فعال نوری‌اند و ایزومری نوری از خود نشان می‌دهند. بنابراین این کمپلکس سه ایزومر دارد. کمپلکس  $[PtCl_4(NH_3)]$  نیز با توجه به توضیحات، دارای ایزومرهای سیس و ترانس است. کمپلکس  $[Co(NH_3)_5NO_2]$ ، به دلیل وجود لیگاند دو سر دندان  $NO_2^-$  دارای ایزومرهای اتصال است، در این کمپلکس لیگاند  $NO_2^-$  می‌تواند هم از سر N و هم از سر O به عنوان دهنده عمل کند. بنابراین این کمپلکس دارای ۲ ایزومری است  $C = 2$ .

۱۳- گزینه «۲» در کمپلکس  $[Co(CN)_6]^{3-}$  به دلیل حضور لیگاند میدان قوی  $CN^-$  آرایش  $(d^6)Co^{3+}$  به صورت  $d^6$  کم اسپین یا  $t_{2g}^6 e_g^0$  می‌شود. با توجه به اینکه برای هر الکترون با قرار گرفتن در تراز  $t_{2g}$  به اندازه الکترون در  $4Dq$  پایدار می‌شود:



و نیز سه جفت شدن الکترونی داریم در نتیجه می‌توان گفت:

$$CFSE = 6(-4Dq) + 3p = -24Dq + 3p$$

۱۴- گزینه «۲» ترکیبات فعال نوری یا ترکیبات کایرال ترکیباتی هستند که صفحه‌ی تقارن نداشته باشند. به‌طور کلی مولکول‌هایی که به گروه‌های چرخشی  $O, T, D_n, C_n$  تعلق دارند، فعال نوری هستند. در واقع مولکولی که فاقد محور چرخشی مرکب  $S_n$  (و صفحه‌ی تقارن  $S_1 = \sigma$  و مرکز وارونگی  $S_2 = i$ ) باشد، فعال نوری است و ایزومر نوری دارد. در این تست گونه‌ی A، گروه نقطه‌ای  $D_{4h}$  دارد و به علت داشتن صفحه‌ی تقارن غیرفعال نوری است. گونه B، گروه نقطه‌ای  $D_{2h}$  دارد و غیرفعال نوری است. ترکیب D، گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  دارد و غیرفعال نوری است. گروه نقطه‌ای ترکیب C،  $C_2$  است که صفحه‌ی تقارن ندارد و فعال نوری است.

۱۵- گزینه «۲» همان طور که می‌دانیم شیوه‌ی پر شدن الکترون‌ها در ترازهای اوربیتال در یک میدان قوی و میدان ضعیف با هم متفاوت است. بنابراین با توجه به طرز قرار گرفتن الکترون‌ها، ترکیب ممکن است خواص دیامغناطیس یا پارامغناطیس از خود نشان دهد. یک ترکیب دیامغناطیس هیچ الکترون فرد ندارد و به وسیله میدان مغناطیسی دفع می‌شود. در مقابل خاصیت پارامغناطیس از وجود الکترون‌های فرد نشأت می‌گیرد و ماده‌ی پارامغناطیس جذب میدان مغناطیسی می‌شود. در این سؤال باید در بین اتم‌های داده شده دید که کدام در میدان قوی دیامغناطیس (چون در میدان قوی الکترون‌ها در هر تراز پر می‌شوند و سپس به تراز بالایی می‌روند، برعکس میدان ضعیف) و در میدان ضعیف پارامغناطیس است، در این حالت خواص مغناطیسی کاملاً متمایز می‌باشد. ابتدا باید آرایش الکترونی هر یک از یون‌ها را در نظر گرفت:  $Mn^{2+}$  آرایش  $d^5$  دارد که چه در میدان قوی و چه در میدان ضعیف، الکترون فرد خواهد داشت.  $Cr^{2+}$  نیز با آرایش  $d^4$  در هر دو حالت الکترون فرد دارد و  $Co^{2+}$  با آرایش  $d^7$  نیز در هر دو حالت پارامغناطیس است.  $Fe^{2+}$  با آرایش  $d^6$  در میدان قوی هیچ الکترون فردی ندارد و بیشترین مقدار انرژی پایداری میدان بلور را در این حالت دارد و در میدان ضعیف هشت‌وجهی، ۴ الکترون فرد دارد که پارامغناطیس است. بدین ترتیب  $Fe^{2+}$  در یک میدان هشت‌وجهی قوی و ضعیف خواص مغناطیسی کاملاً متمایز نشان می‌دهد.

۱۶- گزینه «۱» طبق واکنش زیر، اکسید آهن مصنوعی می‌تواند با HCl گرم و غلیظ واکنش دهد. محصول واکنش  $FeCl_3$  به صورت رسوب می‌باشد که از این طریق قابل شناسایی است.

۱۷- گزینه «۱» کمپلکس  $Co(NH_3)_5NO_2$  به دلیل داشتن لیگاند  $NO_2^-$ ، ایزومری اتصال (یا پیوندی) دارد، چرا که لیگاند  $NO_2^-$  می‌تواند از سر O یا N به فلز کبالت متصل شود که در این صورت، این اختلاف در نحوه اتصال با دادن نام‌های متفاوت به لیگاند، مشخص می‌شود. در حالتی که  $NO_2^-$  از سر N با فلز اتصال دهد ( $M-NO_2$ )، نیترو خوانده می‌شود و اگر از سر O با فلز اتصال برقرار کند ( $M-ONO$ )، نیتریتو خوانده می‌شود. بنابراین این کمپلکس یک نوع ایزومر دارد.

۱۸- گزینه «۱» شیوه برهمکنش یک ماده با میدان مغناطیسی اعمال شده، مشخص‌کننده خاصیت مغناطیسی آن ماده است. کمپلکس‌های فلزی می‌توانند خواص دیامغناطیسی، پارامغناطیسی، فرومغناطیسی و یا آنتی فرومغناطیسی داشته باشند. در اجسام پارامغناطیس، مغناطیس‌پذیری با افزایش دما، کاهش می‌یابد. در اجسام فرومغناطیس پایین‌تر از دمایی به نام دمای کوری (Tc) مغناطیس‌پذیری ناگهان افزایش می‌یابد. در بالای دمای کوری رفتار مواد فرومغناطیس مشابه رفتار اجسام پارامغناطیس است. با توجه به توضیحات مذکور، نمودار A نشان‌دهنده‌ی خاصیت آنتی فرومغناطیسی و نمودار B نشان‌دهنده‌ی خاصیت پارامغناطیسی است.

۱۹- گزینه «۱» فاکتورهای مؤثر در بزرگی  $\Delta_o$  عبارت‌اند از: ۱- بار فلز: هر چه بار مثبت فلز بیشتر باشد مقدار  $\Delta_o$  بیشتر است.

۲- قدرت میدان لیگاند: هر چقدر لیگاند میدان قوی‌تری ایجاد کند  $\Delta_o$  بزرگ‌تر می‌شود.

به این ترتیب گزینه (۱) یعنی  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  اولاً به دلیل بار مثبت فلزی بیشتر یعنی  $+3$  و ثانیاً به دلیل داشتن لیگاند با میدان قوی‌تر یعنی  $\text{NH}_3$  نسبت به  $\text{H}_2\text{O}$  دارای  $\Delta_o$  بیشتری است.

۲۰- گزینه «۳» توجه شود که در گزینه (۴)، به دلیل لیگاند بسیار قوی  $\text{CN}^-$  آرایش  $\text{Mn}^{2+}(d^5)$  کم اسپین می‌شود.

۱)  $\text{Co}^{2+} : d^7$  (پراسپین)  $\Rightarrow$  ۳ الکترون منفرد

۲)  $\text{Cr}^{2+} : d^4$  (پراسپین)  $\Rightarrow$  ۴ الکترون منفرد اما در حالت پراسپین:

۳)  $\text{Fe}^{3+} : d^5$  (پراسپین)  $\Rightarrow$  ۵ الکترون منفرد  $\Rightarrow$  بیشترین تعداد الکترون منفرد

۴)  $\text{Mn}^{2+} : d^5$  (کم اسپین)  $\Rightarrow$  ۱ الکترون منفرد

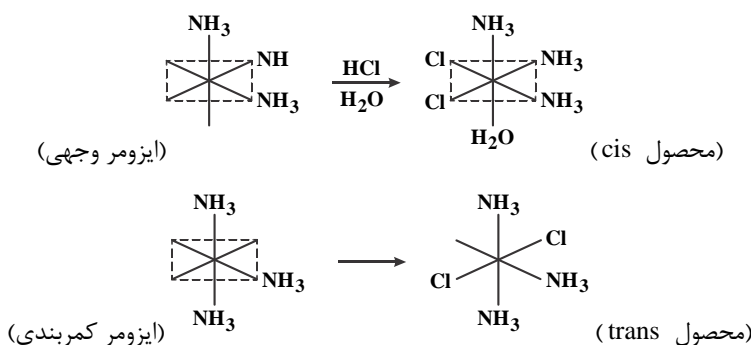
۲۱- گزینه «۱» کمپلکس دیامغناطیس یعنی هسته مرکزی دارای الکترون فرد نباشد. حال با توجه به اینکه لیگاندهای  $\text{NO}_2^-$  و  $\text{CN}^-$  میدان قوی ایجاد کرده و اتم مرکزی را کم اسپین می‌کنند، به آرایش الکترونی ترکیبات داده شده می‌پردازیم که به ترتیب عبارت‌اند از:

مجموع الکترون‌ها فرد بوده در نتیجه پارامغناطیس است  $\Rightarrow d^7 : \text{Co}^{2+}$  ج بدون e منفرد و دیامغناطیس  $\Rightarrow t_{2g}^6$  (کم اسپین)  $(d^6) : \text{Co}^{3+}$  (الف)

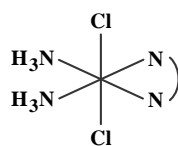
پارامغناطیس  $\Rightarrow t_{2g}^6 e_g^1$  (کم اسپین)  $d^4 : \text{Mn}^{3+}$  د با ۳e منفرد و پارامغناطیس  $\Rightarrow t_{2g}^3$   $d^3 : \text{Cr}^{3+}$  (ب)

پس فقط ترکیب الف دیامغناطیس بوده و پاسخ صحیح گزینه (۱) می‌باشد.

۲۲- گزینه «۲» گزینه‌های (۱) و (۴) نادرست هستند؛ زیرا ماده اولیه دارای صفحه تقارن بوده و در نتیجه فعال نوری و کایرال نمی‌باشد. پس فقط می‌ماند گزینه‌های (۲) و (۳). باید ببینیم که ماده اولیه وجهی بوده یا کمربندی. حال با توجه به اینکه  $\text{NH}_3$ ‌ها جابه‌جا نشده‌اند اگر ایزومر اولیه وجهی باشد همان‌طور که مشاهده می‌شود محصول trans نمی‌دهد و فقط در صورتی که ماده اولیه ایزومر کمربندی باشد محصول trans می‌دهد که به دلیل داشتن صفحه تقارن دربرگیرنده ۳ لیگاند  $\text{NH}_3$  دارای فعالیت نوری نیز نمی‌باشد.

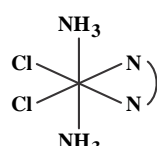


۲۳- گزینه «۲» این ترکیب هشت وجهی و دارای عدد کوئوردیناسیون ۶ می‌باشد. از طرفی لیگاند en به صورت دو دندانه عمل می‌کند. در نتیجه چهار مکان دیگر می‌توانند توسط گروه‌های  $\text{NH}_3$  و  $\text{Cl}^-$  اشغال شوند که در این صورت سه ایزومر می‌تواند به وجود آید.



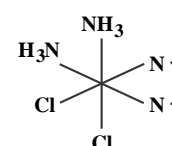
trans ها با هم

Cis ها با هم



trans ها با هم

Cis ها با هم

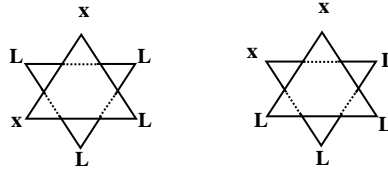


Cis ها با هم

Cis ها با هم

۲۴- گزینه «۲» کمپلکس‌های هشت‌وجهی  $Ma_3b_3$  دارای ایزومرهای فاس (Facial) و مر (Meridional) هستند. در ایزومر فاس (وجهی) سه لیگاند در رأس‌های مثلثی یک وجه هشت‌وجهی و سه لیگاند دیگر در رأس‌های متفاوت مقابل این هشت‌وجهی قرار می‌گیرند که چنین ساختاری گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  را خواهد داشت. در ایزومر مر یا کمربندی یا نصف‌النهار، سه لیگاند در رأس‌های صفحه‌ی نصف‌النهار و سه لیگاند دیگر در صفحه‌ی استوایی عمود بر آن قرار می‌گیرند که این ایزومر دارای گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  است. بنابراین دو ایزومر فاس و مر در گزینه‌ی ۲ دیده می‌شود.

۲۵- گزینه «۳» کمپلکس  $ML_4X_2$  به صورت چند منشور می‌تواند به یکی از دو شکل زیر رسم شود که دو ایزومری دارد.



۲۶- گزینه «۳» هنگامی که میدان مغناطیسی روی یک ماده پارامغناطیس اعمال می‌شود، ممان‌های یون‌ها یا مولکول‌های پارامغناطیس تمایل به همسوسدن در راستای میدان دارند، ولی چنین جهت‌گیری‌هایی بر اثر گرما تغییر و به صورت تصادفی درمی‌آیند. با در نظر گرفتن محاسبات نظری، نفوذپذیری واقعی یا مغناطیس‌پذیر با رابطه روبه‌رو ارائه می‌شود:

$$f = \frac{N_A |\mu|^2}{3RT}$$

ثابت  $N$  آووگادرو؛  $k$  ثابت بولتزمن؛  $\mu$  ممان مغناطیسی مولکول و  $T$  دمای مطلق است که رابطه‌ی بین  $f$  و  $\mu$  نیز به صورت زیر است:

$$\mu = 2/83 \sqrt{fT} \quad \text{یا} \quad \mu = 2/83 \sqrt{C_M}$$

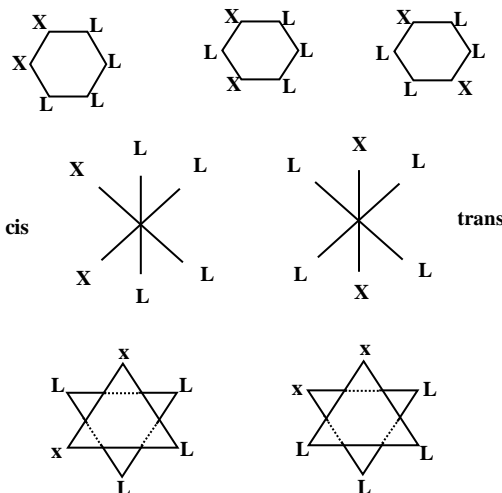
$$C_M = f \cdot T \rightarrow f = \frac{C_M}{T}$$

که  $C_M$  ثابت کوری است و به صورت روبرو تعریف می‌شود:

که علاوه بر رابطه بالا، این رابطه نیز ارتباط بین مغناطیس‌پذیری و ممان مغناطیسی با دما را بیان می‌کند.

۲۷- گزینه «۱» مقدار  $\Delta_0$  با افزایش بار مثبت فلز افزایش می‌یابد و از بین گزینه‌های ۱ و ۴ نیز به علت قوی‌تر بودن میدان لیگاند  $NH_3$  نسبت به  $H_2O$ ، بیشترین مقدار  $\Delta_0$  را کمپلکس  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  دارد.

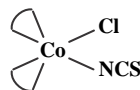
۲۸- گزینه «۴» در کمپلکس‌های هگزاگونال  $ML_4X_2$  ایزومرها را می‌توان به صورت مقابل نشان داد:



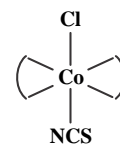
از این رو، سه ایزومری برای هگزاگونال خواهیم داشت. در کمپلکس‌های هشت‌وجهی می‌توان دو ایزومر هندسی سیس و ترانس را به طریق مقابل رسم کرد:

در کمپلکس‌های ضد منشور دو ایزومری به صورت مقابل می‌توان داشت:

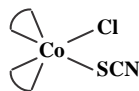
۲۹- گزینه «۲» لیگاند en یک لیگاند دو دندانه است و با قرار گرفتن دو لیگاند en اطراف CO، دو لیگاند دیگر یعنی  $Cl^-$  و  $NCS^-$  می‌توانند نسبت به یکدیگر به صورت cis یا trans قرار گیرند.



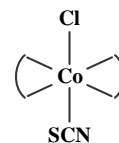
cis (N سر)



(trans) (N سر)



cis (S سر)

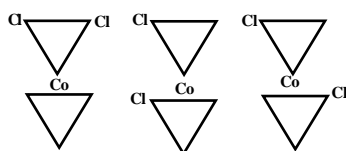


tra (S سر)

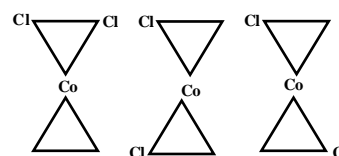
از طرفی دیگر لیگاند  $\overline{\text{NCS}}$  نیز یک لیگاند دو سر دندان‌های است و می‌تواند ایزومری اتصال پدید آورد و یعنی از هر یک از دو سر N یا S خود می‌تواند با CO کوئوردینه شود به این ترتیب هر یک از دو ایزومر cis یا trans به دو ایزومر اتصال از سر N یا از سر S تبدیل شوند. پس در مجموع ۴ ایزومر برای این ترکیب وجود دارد.

۳۰- گزینه «۲» تعداد ایزومرهای هندسی این ترکیب چهار ایزومر می‌باشند که اتفاقاً همگی در صورت سؤال نمایش داده شده‌اند. از طرفی در مورد انانتیومرها نیز باید گفت که فقط ایزومر سوم از بالا که در آن لیگاندهای L به صورت وجهی هستند بر تصویر آینه‌ای خود منطبق نشده و در نتیجه این ترکیب فقط یک جفت انانتیومر دارد. به این ترتیب گزینه (۲) پاسخ مورد نظر می‌باشد.

۳۱- گزینه «۴» در ساختار هشت وجهی دو ایزومر cis و trans و در ساختار ضد منشور (و منشور) مثلثی ۳ ایزومر مشاهده می‌شود.

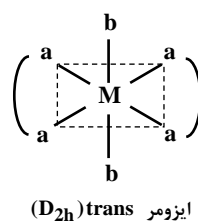
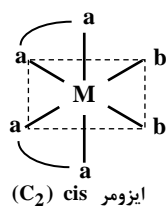


منشور مثلثی



ضد منشور مثلثی

۳۲- گزینه «۱» به طور کلی ترکیبات  $M(\text{aa})_2\text{bc}$  و  $M(\text{aa})_2\text{bc}$  که در آن (aa) یک لیگاند دو دندان‌های متقارن می‌باشد، دارای دو ایزومر cis و trans می‌باشند.





## فصل نهم

## « نظریه‌های پیوند در شیمی کوئوردیناسیون »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل نهم

کله ۱- در صورتی که تراز انرژی اوربیتال‌های  $d$  به صورت زیر باشد،

$$d_{z^2} = 5/14Dq, d_{xy} = -3/14Dq, d_{xz} = 0/57Dq, d_{yz} = 0/57Dq, d_{x^2-y^2} = -3/14Dq$$

میدان الکترواستاتیک مربوط به کدام آرایش هندسی است؟

(۱) مربعی (۲) دوهرمی مثلث القاعده (۳) خطی (۴) هرمی مربع القاعده

کله ۲- شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  در کمپلکس‌های مسطح مربعی ( $D_{4h}$ ) و دوازده‌وجهی ( $D_{2d}$ ) به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (سراسری ۸۱)

(۱) ۳ و ۳ (۲) ۳ و ۴ (۳) ۴ و ۳ (۴) ۴ و ۴

کله ۳- اوربیتال‌های  $d$  در میدان‌های دوهرمی مثلثی ( $D_{3h}$ ) و مسطح مربعی ( $D_{4h}$ ) به ترتیب از راست به چپ چند تراز شکافتگی حاصل می‌کنند؟ (آزاد ۸۱)

(۱) ۳ و ۲ (۲) ۳ و ۴ (۳) ۴ و ۳ (۴) ۲ و ۳

کله ۴- در کدام گونه شیمیایی زیر اثر یان - تلمر انتظار می‌رود؟ (آزاد ۸۱)

(۱)  ${}_{25}Mn(H_2O)_6^{2+}$  (۲)  $MnBr_4^{2-}$  (۳)  ${}_{28}Ni(H_2O)_6^{2+}$  (۴)  $Mn_6^{2+}$  (اوره)

کله ۵- معمولاً شعاع عناصر از سمت چپ به راست در جدول تناوبی کوچک می‌شوند. با توجه به این مطلب شعاع یونی کمپلکس‌های  $[ML_6]^{2+}$  که  $M$  عناصر واسطه  $V^{2+}$ ،  $Cr^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  باشد را به ترتیب از شعاع بزرگ به کوچک بنویسید و علت اختلاف شعاع یونی تجربی و محاسباتی را هم بیان نمایید. (آزاد ۸۱)

(۱) علت اختلاف در انرژی هیدراتاسیون آن‌ها می‌باشد.

(۲) علت اختلاف در آن است که در موقع محاسبات انرژی پایداری میدان لیگاند را به حساب نیاورده‌اند.

(۳) علت اختلاف: چون در موقع محاسبات انرژی پایداری میدان لیگاند را به حساب نیاورده‌اند.

(۴) علت اختلاف: چون انرژی هیدراتاسیون مختلف دارند و ضمناً در آن‌ها اوربیتال‌های  $d$  کمتر از ۵ الکترون دارند.

کله ۶- کدام یک از یون کمپلکس‌های زیر پارامغناطیس است؟ (آزاد ۸۱)

(۱)  ${}_{45}RhF_6^{3-}$  (۲)  ${}_{27}CoF_6^{3-}$  (۳)  ${}_{27}Ni(CN)_4^{2-}$  (۴)  ${}_{78}PtCl_4^{2-}$

کله ۷- اندازه  $\Delta$  یا  $10Dq$  براساس نظریه میدان بلور (CFT)، برای کدام یون کمپلکس بیشتر است؟ (آزاد ۸۱)

(۱)  ${}_{74}W(CO)_6$  (۲)  ${}_{24}Cr(CO)_6$  (۳)  ${}_{42}Mo(CO)_6$  (۴)  ${}_{28}Ni(CO)_4$

کله ۸- الگوی شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  اتم مرکزی در کمپلکس  $Fe(CO)_5$  با کدام مورد مطابقت می‌کند؟ (سراسری ۸۲)

(۱)  $(d_{xz}, d_{yz}) < (d_{x^2-y^2}, d_{xy}) < d_{z^2}$

(۲)  $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) < (d_{xz}, d_{yz}) < d_{z^2}$

(۳)  $(d_{xz}, d_{yz}) < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$

(۴)  $d_{xy} < (d_{xz}, d_{yz}) < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$

کله ۹- اثر یان - تلمر در کدام کمپلکس چهاروجهی با آرایش  $d^8$  مشاهده نمی‌شود؟ (سراسری ۸۲)

(۱)  $d^3$  (۲)  $d^4$  (۳)  $d^7$  (۴)  $d^8$

کله ۱۰- اندازه  $\Delta$  یا  $10Dq$  براساس نظریه میدان بلور (CFT) برای کدام کمپلکس فلزی زیر بیشتر است؟ (آزاد ۸۲)

(۱)  ${}_{42}Mo(CO)_6$  (۲)  ${}_{24}Cr(CO)_6$  (۳)  ${}_{74}W(CO)_6$  (۴)  ${}_{28}Ni(CO)_4$

کله ۱۱- در کدام گونه شیمیایی زیر واپیچش یان - تلمر انتظار نمی‌رود؟  $Cr = 24$ ،  $Co = 27$ ،  $Cu = 29$  (آزاد ۸۲)

(۱)  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  (۲)  $K_2Ba[Co(NO_2)_6]$  (۳) ساختار بلور کروم (II) کلرید (۴)  $K_3[Co(NH_3)_6]$

(آزاد ۸۲)

۱۲- در کدام میدان، شکافتگی ترازهای انرژی **d** بیشتر است؟

- (۱) هشت‌وجهی ( $O_h$ ) (۲) مکعبی (۳) چهاروجهی ( $T_d$ ) (۴) مسطح مربعی ( $D_{4h}$ )

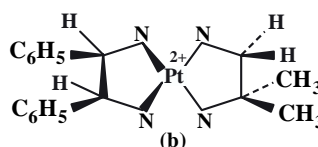
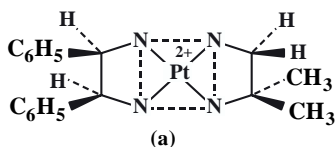
(سراسری ۸۳)

۱۳- کدام الگوی شکافتگی اوربیتال‌های **d** مربوط به تقارن  $D_{4d}$  است؟ (ترتیب افزایش انرژی از چپ به راست است.)

- (۱)  $(d_{z^2})(d_{xz}, d_{yz})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$   
 (۲)  $(d_{z^2})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})(d_{xz}, d_{yz})$   
 (۳)  $(d_{yz}, d_{xz})(d_{z^2})(d_{xy})(d_{x^2-y^2})$   
 (۴)  $(d_{yz}, d_{xz})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})(d_{z^2})$

(سراسری ۸۳)

۱۴- عبارت کدام گزینه در مورد دو کمپلکس الف یا ب درست است؟



- (۱) (ب) مسطح مربعی، غیرفعال نوری (۲) (الف) چهاروجهی، فعال نوری (۳) (ب) چهاروجهی، فعال نوری (۴) (الف) مسطح مربعی، فعال نوری

(آزاد ۸۳)

۱۵- کدام یک از گونه‌های شیمیایی زیر آرایش فضایی هشت‌وجهی نامنظم دارد؟

- (۱)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  (۲)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (۳)  $[MnF_6]^{3-}$  (۴)  $[CrCl_6]^{3-}$

۱۶- کدام گزینه مقدار OSPE/OSSE بر حسب **Dq** در دو کمپلکس:  $[Fe(H_2O)_n]^{2+}$  وقتی که یک بار  $n=4$  و بار دیگر  $n=6$  در نظر

(آزاد ۸۳)

گرفته شود، صادق است؟

- (۱)  $-2/66$  (۲)  $-1/34$  (۳)  $-3/66$  (۴)  $-8/54$

۱۷- با در نظر گرفتن الگوی شکافتگی اوربیتال‌های **d** در میدان‌های الکتروستاتیک مختلف، در کدام گروه نقطه‌ای اوربیتال  $d_{z^2}$  در بالاترین سطح

(سراسری ۸۴)

انرژی قرار می‌گیرد؟

- (۱)  $D_{4h}$  (۲)  $C_{4v}$  (۳)  $D_{4d}$  (۴)  $D_{3h}$  (دو هرمی مثلث‌القاعده)

۱۸- براساس نظریه میدان بلور یون‌های منفی نسبت به مولکول‌های خنثی میدان‌های لیگاند قوی‌تری ایجاد می‌کنند. ترتیب کاهش میدان

(سراسری ۸۴)

لیگاندهای  $CO > H_2O > OH^-$  را چگونه توجیه می‌کنید؟

- (۱)  $OH^-$  پذیرنده  $\pi$  قوی و  $CO$  دهنده  $\pi$  قوی است.  
 (۲)  $CO$  و  $H_2O$  هر دو پذیرنده  $\pi$  قوی هستند.  
 (۳)  $H_2O$  دهنده  $\pi$  قوی و  $CO$  پذیرنده  $\pi$  قوی است.  
 (۴)  $OH^-$  دهنده  $\pi$  قوی و  $CO$  پذیرنده  $\pi$  قوی است.

(آزاد ۸۴)

۱۹- کدام یک از الگوهای شکافتگی اوربیتال **d** با ساختار مربع مسطح تطابق دارد؟

- (۱)  $-d_{z^2}$   
 $-d_{x^2-y^2}$   
 $-d_{xy}$   
 $-d_{xz}$   
 $-d_{yz}$   
 (۲)  $-d_{z^2}$   
 $= d_{xy}, d_{x^2-y^2}$   
 $= d_{xz}, d_{yz}$   
 (۳)  $-d_{x^2-y^2}$   
 $-d_{xy}$   
 $-d_{z^2}$   
 $= d_{xz}, d_{yz}$   
 (۴)  $= d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$   
 $-d_{xy}$   
 $= d_{xz}, d_{yz}$

(آزاد ۸۴)

۲۰- فرق اصلی تئوری میدان لیگاند و تئوری نوار ظرفیت در چیست؟

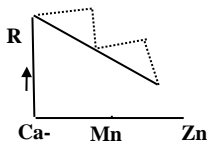
- (۱) در تئوری میدان لیگاند عامل اصلی پیوند، نیروی الکتروستاتیکی است. ولی در تئوری نوار ظرفیت از همپوشانی اوربیتال صحبت به عمل می‌آید.  
 (۲) در تئوری میدان بلور عمل هیبریداسیون وجود ندارد؛ ولی در تئوری نوار ظرفیت انجام می‌پذیرد.  
 (۳) در تئوری میدان لیگاند اوربیتال‌های **d** شکافته می‌شود، ولی در تئوری نوار ظرفیت شکافتگی اوربیتال **d** نداریم.  
 (۴) تفاوتی وجود ندارد. تئوری میدان بلور، تئوری نوار ظرفیت را تأیید می‌کند.



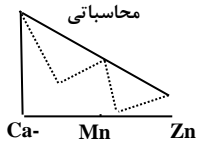
(آزاد ۸۴)

۲۱- منحنی نمایش شعاع یونی تجربی و محاسباتی را ارائه و چرا این دو بر هم منطبق نیستند (در فلزات واسطه):

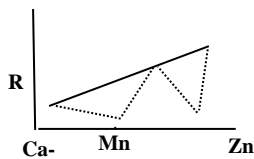
نقطه چین تجربی (... خط - محاسباتی -)



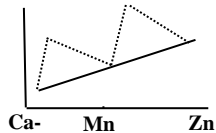
(۱) چون در محاسباتی از ۵ اوربیتال d فقط اوربیتال‌های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  را به میان می‌کشد.



(۲) چون در موقع محاسبات، انرژی میدان لیگاند را به حساب نیاورده‌اند.



(۳) چون در موقع محاسبات، نه انرژی مولکولی را در نظر گرفته‌اند و نه انرژی میدان لیگاند را.



(۴) چون در محاسبات مولکول را به صورت گازی در نظر می‌گیرند؛ ولی در کریستال و تجربی به صورت شبکه است.

(آزاد ۸۴)

۲۲- ترکیب  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  چه شکل ساختمانی را دارا می‌باشد و چرا؟

(۱) هشت‌وجهی نامنظم؛ چون لیگاند آب، لیگاند نسبتاً قوی می‌باشد و شکافتگی بزرگی را در اوربیتال‌های d به وجود می‌آورد که کمپلکس را از حالت هشت‌وجهی منظم خارج می‌کند.

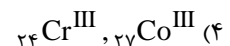
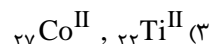
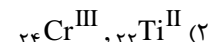
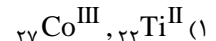
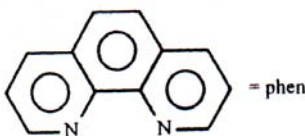
(۲) هشت‌وجهی نامنظم؛ چون لیگاند آب یک لیگاند نسبتاً قوی (از طرف اکسیژن به فلز مس متصل می‌باشد)؛ به‌علاوه بسیاری از ترکیبات مس مربع سطح است.

(۳) هشت‌وجهی منظم؛ چون  $H_2O$  یک لیگاند نرمی است و سطح انرژی‌های  $t_{2g}$  و  $e_g$  شکافته می‌شود.

(۴) هشت‌وجهی نامنظم؛ کمپلکس  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  یک سیستم  $d^9$  می‌باشد و به دلیل وجود سه الکترون در اوربیتال  $e_g$ ، اثر یان-تلر در آن ظاهر و باعث انحراف از حالت هشت‌وجهی می‌شود.

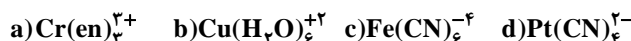
(سراسری ۸۵)

۲۳- ایزومرهای نوری کدام کمپلکس‌های زیر را می‌توان به آسانی جدا نمود؟  $[M(Phen)_3]^{n+}$



(آزاد ۸۵)

۲۴- کدام یک از نمونه‌های زیر دارای تقارن  $O_h$  است؟



(۱) گزینه b دارای شکل ساختمانی هشت‌وجهی می‌باشد.

(۲) گزینه c هشت‌وجهی  $O_h$  می‌باشد.

(۳) گزینه a دارای شکل هشت‌وجهی است.

(۴) گزینه d شکل  $O_h$  را دارد.

(آزاد ۸۵)

۲۵- فرق عمده بین تئوری میدان لیگاند و تئوری نوار ظرفیت در چیست؟

(۱) در تئوری میدان لیگاند اوربیتال‌های d شکافته می‌شود؛ ولی در تئوری نوار ظرفیت شکافته نمی‌شود.

(۲) در تئوری نوار ظرفیت هیبریداسیون به‌وقوع می‌پیوندد، در صورتی که در تئوری میدان لیگاند هیچ هیبریداسیون به‌وقوع نمی‌پیوندد.

(۳) تئوری نوار ظرفیت به‌صورت اشتراکی فلز و لیگاند الکترون به اشتراک می‌گذارند، همین‌طور در تئوری میدان لیگاند و هیچ فرقی از لحاظ اتصالی وجود ندارد.

(۴) تئوری میدان لیگاند بر مبنای نیروی الکتروستاتیکی لیگاند و فلز بهم متصل هستند؛ ولی در تئوری نوار ظرفیت از همپوشانی اوربیتال‌ها صحبت در میان است.



۲۶- کدام یک از فلزات واسطه زیر دارای بزرگترین انرژی پایداری میدان لیگاند است و کوچکترین شعاع یونی البته در حوزه میدان ضعیف Sc, Ti, V, Cr, Mn (آزاد ۸۵)

- (۱) Ti و Sc دارای بزرگترین انرژی پایداری میدان لیگاند و کوچکترین شعاع یونی است.
- (۲) Mn دارای بزرگترین انرژی پایداری میدان لیگاند و کوچکترین شعاع یونی است.
- (۳) V دارای بزرگترین انرژی پایداری میدان لیگاند و دارای کوچکترین شعاع یونی است.
- (۴) Cr دارای بزرگترین انرژی پایداری میدان لیگاند و کوچکترین شعاع یونی است.

۲۷- در یک کمپلکس  $ML_6$  و سیستم  $d^9$  کدام یک از شکل‌های ساختمانی را مشاهده می‌کنید و چرا؟ (آزاد ۸۵)

- الف - هشت‌وجهی  $O_h$  ب - هشت‌وجهی منحرّف شده ج - منشوری د - مکعبی
- (۱)  $O_h$  منظم هشت‌وجهی منظم چون انتقال الکترونی در سیستم  $d^9$  مشاهده نمی‌شود.
  - (۲) منشوری چون از ۶ مثلث متساوی‌الاضلاع درست شده است.
  - (۳) هشت‌وجهی منحرّف شده به دلیل وجود اثر یان تلر در سیستم  $d^9$
  - (۴) مکعبی چون به صورت پلی هدرال ۲:۲:۲ ظاهر می‌شود.

۲۸- شمای اوربیتال زیر معرف کدام یک از هیبریداسیون می‌باشد؟ البته در یک سیستم  $ML_4$  و V.B. (نقطه چین، الکترون‌های لیگاند می‌باشد).



- (۱) معرف یک هیبریداسیون منحرّف شده  $sp^3$
- (۲) معرف یک هیبریداسیون  $dsp^2$  و مربع مسطح
- (۳) معرف هیبریداسیون  $dsp^2$  و دو هرمی مثلث القاعده
- (۴) معرف هیبریداسیون  $sp^3$  و هرم مربع القاعده

۲۹- محصول واکنش زیر کدام است؟  $[Fe(CN)_6(NO)]^{2-} + 2OH^- \rightarrow ?$  (سراسری ۸۶)



۳۰- برای ترکیب  $[Co(N(CH_2CH_2PPh_2)_3)(SMe)]^+$  حالت اکسایش کبالت، عدد کوئوردیناسیون کبالت، آرایش هندسی لیگاندها پیرامون اتم کبالت و آرایش الکترونی کبالت به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (سراسری ۸۶)

- (۱)  $Co^I$ ، چهار، دوهرمی با قاعده مثلث،  $3d^8$
- (۲)  $Co^{II}$ ، چهار، هرم با قاعده مربع،  $3d^7$
- (۳)  $Co^{II}$ ، پنج، دو هرمی با قاعده مثلث،  $3d^7$
- (۴)  $Co^I$ ، پنج، هرم با قاعده مربع،  $3d^8$

۳۱- در جداسدگی اوربیتال‌های  $d$  در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای  $\pi$ -پذیر کدام گزینه صحیح است؟ (آزاد ۸۶)

- (۱) مقدار جداسدگی اوربیتال‌های  $d$  افزایش دارد.
- (۲) مقدار جداسدگی اوربیتال‌های  $d$  تغییر نمی‌یابد.
- (۳) مقدار جداسدگی اوربیتال‌های  $d$  کاهش می‌یابد.
- (۴) همه موارد ذکر شده صحیح هستند.

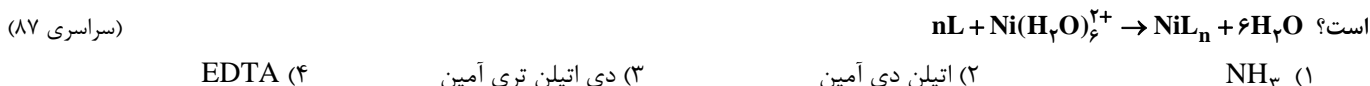
۳۲- کدام گزینه صحیح است؟ (آزاد ۸۶)

- (۱) در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای فسفین اوربیتال‌های  $\pi$  فلز لیگاند نقش پذیرنده دارند.
- (۲) در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای فسفین اوربیتال‌های  $\pi^*$  فلز نقش پذیرنده دارند.
- (۳) در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای فسفین اوربیتال‌های  $\sigma^*$  پیوند  $P-R$  نقش پذیرنده را دارند.
- (۴) تمام موارد صحیح است.

۳۳- گروه نقطه‌ای یون کمپلکس  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  کدام است؟ (آزاد ۸۶)



۳۴- چنانچه تشکیل کمپلکس‌های نیکل (II) با لیگاندهای ذکر شده را براساس انجام واکنش زیر در نظر بگیریم، کدام کمپلکس از همه پایدارتر





۴۳- از نظر تئوری نوار ظرفیت چه تفاوت‌هایی بین دو کمپلکس  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  و  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  وجود دارد؟ (آزاد ۸۸)

(۱)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  دیامغناطیس است، از اوربیتال  $3d$  استفاده نمود، از لحاظ مغناطیسی غیرنرمال است؛ ولی  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  پارامغناطیس است و از اوربیتال  $4d$  استفاده نموده و از لحاظ مغناطیسی نرمال می‌باشد.

(۲)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  دیامغناطیس است، از اوربیتال  $3d$  استفاده نموده و از لحاظ مغناطیسی نرمال است و  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  پارامغناطیس است و از اوربیتال  $3d$  استفاده نموده و از لحاظ مغناطیسی غیرنرمال است.

(۳)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  و  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  هر دو هشت‌وجهی و از  $3d$  استفاده نموده و از لحاظ مغناطیسی یکی نرمال و دیگری غیرنرمال است.

(۴)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  سمی است و دیامغناطیس و از اوربیتال  $3d$  استفاده نموده است، ولی  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  سمی نیست و پارامغناطیس و از اوربیتال  $4d$  استفاده نموده و از لحاظ مغناطیسی غیرنرمال است.

۴۴- اگر از کمپلکس  $\text{ML}_6$  یک لیگاند از سطح  $xy$  دور نماییم (حذف کنیم)، چه شکل ساختاری حاصل می‌شود و چه تقارنی دارد؛ در صورتی که همه لیگاندها یکسان باشند؟ (آزاد ۸۸)

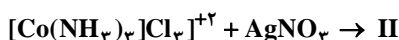
(۱) با حذف یک لیگاند، کمپلکس به صورت هرم مربع القاعده با تقارن  $C_{4h}$

(۲) با حذف یک لیگاند به صورت پنتاگونال با تقارن  $D_{5h}$

(۳) با حذف لیگاند به صورت هرم مربع القاعده با تقارن  $D_{4h}$

(۴) با حذف یک لیگاند، کمپلکس به صورت دوهرمی مثلث القاعده با تقارن  $D_{3h}$

۴۵- از واکنش نیترات نقره با ترکیبات زیر، چند مولکول  $\text{AgCl}$  رسوب می‌کند؟ (آزاد ۸۸)



(۱) از واکنش I سه مول، از واکنش II سه مول و از واکنش III یک مول  $\text{AgCl}$  رسوب می‌کند.

(۲) از واکنش I سه مول، از واکنش II هیچ و از واکنش III فقط یک مول  $\text{AgCl}$  رسوب می‌کند.

(۳) از واکنش I هیچ رسوبی به دست نمی‌آید. از واکنش II سه مول و از واکنش III یک مول  $\text{AgCl}$  رسوب می‌کند.

(۴) در هر سه واکنش کلرها با  $\text{AgNO}_3$  رسوب  $\text{AgCl}$  به دست می‌آید؛ یعنی همه کلرها با  $\text{AgNO}_3$  واکنش می‌دهند و در همه سه مول  $\text{AgCl}$  رسوب می‌کند.

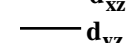
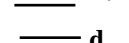
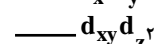
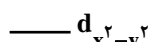
۴۶- شکافتگی زیر به کدام یک از اشکال هندسی مربوط می‌باشد؟ (آزاد ۸۸)

(۱) هشت‌وجهی منحرف شده  $(O_h)$  و به صورت  $D_3$

(۲) چهاروجهی منحرف شده  $T_d$

(۳) مربع مسطح با تقارن  $D_{4h}$

(۴) هرم مربع القاعده با تقارن  $C_{4v}$



۴۷- انرژی پایداری میدان لیگاند را برای سیستم‌های  $d^1$ ،  $d^2$  و  $d^8$  را برای حالت پر اسپین ارائه دهید؛ بدون در نظر گرفتن  $E_p$  (انرژی جفت شدن) (آزاد ۸۸)

$$d^1 = -6Dq$$

$$d^2 = -6Dq$$

$$d^3 = -6Dq$$

$$d^4 = -12Dq$$

$$d^5 = -8Dq \quad (۴)$$

$$d^6 = -18Dq \quad (۳)$$

$$d^7 = -8Dq \quad (۲)$$

$$d^8 = -12Dq \quad (۱)$$

$$d^9 = -12Dq$$

$$d^{10} = -12Dq$$

$$d^{11} = -8Dq$$

$$d^{12} = -8Dq$$

۴۸- رابطه  $\Delta_0$  با آرایش کم اسپین و پر اسپین در چیست؟ (آزاد ۸۸)

(۱) هرچه  $\Delta_0$  بزرگتر باشد با نیروی دافعه الکتروستاتیک جفت شدن الکترون‌ها در تراز  $d$  اتم مرکزی مقابله کرده و الکترون‌ها به صورت جفت شده و کم اسپین می‌باشد.

(۲) هرچه  $\Delta_0$  بزرگ باشد با افت نیروی دافعه بین الکترون‌های  $d$  مواجه می‌شویم و سیستم پر اسپین را ترجیح می‌دهد.

(۳) هرچه  $\Delta_0$  بزرگتر شود نیروی دافعه الکترون‌های  $d$  بیشتر می‌شود و سیستم پر اسپین را انتخاب می‌کند.

(۴) هرچه  $\Delta_0$  کوچک یا بزرگ باشد با افت و افزایش نیروی الکتروستاتیکی مواجه می‌شویم ولی تغییر در کم و پر اسپین سیستم ندارد.



۴۹- برای کدام آرایش الکترونی که جمله طیفی حالت پایه آن در میدان هشت وجهی نشان داده شده است، اثر یان - تلر انتظار نمی‌رود؟

(سراسری ۸۹)



۵۰- شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان ۸ لیگاند (مکعب)، ۶ لیگاند (هشت‌وجهی) و ۴ لیگاند (چهاروجهی) را در نظر گرفته و رابطه آنها را نسبت به هم تعیین کنید.

(آزاد ۸۹)

$$\frac{1}{2}\Delta_w = 2\Delta_t = -\frac{8}{9}\Delta_o \quad (1) \quad \Delta_w = 2\Delta_t = -\frac{8}{9}\Delta_o \quad (2) \quad \frac{1}{2}\Delta_w = 2\Delta_t = -\frac{8}{9}\Delta_o \quad (3) \quad \Delta_w = 4\Delta_t = -\frac{9}{8}\Delta_o \quad (4) \quad \frac{1}{2}\Delta_w = 4\Delta_t = -\frac{9}{8}\Delta_o \quad (5)$$

۵۱- برای هر یک از کمپلکس‌های زیر حالت اکسایش فلز واسطه و آرایش هندسی کمپلکس مربوط داده شده است. اطلاعات کدام گزینه نادرست است؟

(سراسری ۹۰)



(سراسری ۹۰)

۵۲- در هر یک از زوج‌های زیر کدام لیگاند دهنده  $\pi$  قوی‌تری به یون فلزی می‌باشد؟



## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل نهم

۱- گزینه «۳» طبق ترازهای انرژی اوربیتال‌های  $d$ ، بالاترین انرژی مربوط به اوربیتال  $d_{z^2}$  و پس از آن مربوط به  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  است. این نشان‌دهنده ساختار خطی است که در آن لیگاندها در محور  $Z$  قرار گرفته‌اند و اوربیتال  $d_{z^2}$  به شدت ناپایدار می‌شود و سطح انرژی اوربیتال‌های  $XZ$  و  $YZ$  هم تا حدی افزایش می‌یابد.

۲- گزینه «۴» در کمپلکس مربعی ( $D_{4h}$ )، انرژی اوربیتال‌های  $d$  به صورت زیر است:

$$(D_{4h}) \quad xz = yz < z^2 < xy < x^2 - y^2$$

بنابراین ۴ تراز انرژی مختلف داریم. چون تقارن  $D_{2d}$  پایین‌تر از تقارن  $D_{4h}$  است، پس شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  در تقارن  $D_{2d}$  باید بیشتر و یا حداقل مساوی با تقارن  $D_{4h}$  باشد. در بین گزینه‌ها، گزینه آخر که تعداد ۴ و ۴ را نشان می‌دهد، گزینه صحیح است.

۳- گزینه «۳» هنگامی که پنج اوربیتال  $d$  یک یون فلز در حضور یک میدان بارهای منفی با تقارن غیرکروی قرار گیرد، اوربیتال‌های که لپ‌های آن‌ها در فضای میان مسیر نزدیک شدن لیگاندها قرار دارد، دافعه بیشتری با لیگاندها احساس خواهند کرد، در نتیجه انرژی این اوربیتال‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی به منظور حفظ توازن، انرژی اوربیتال‌های دیگر کاهش می‌یابد. پنج اوربیتال  $d$  که در یون فلز آزاد هم انرژی بودند، تحت تأثیر لیگاندهای نزدیک‌شونده شکافته می‌شوند. در ساختار مربع مسطح، لیگاندها در راستای محورهای  $X$  و  $Y$  به یون مرکزی نزدیک می‌شوند.

با توجه به شکل اوربیتال‌های  $d$ ، اوربیتال‌های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  مشابه هم بوده و نواحی مشابهی را بین محورهای مختصات اشغال می‌کنند. دو اوربیتال دیگر یعنی  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  با این سه اوربیتال و با یکدیگر تفاوت دارند. در اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  نواحی دانسیته الکترونی در راستای دو محور  $X$  و  $Y$  گسترده شده‌اند. در اوربیتال  $d_{z^2}$  بیشتر این نواحی در راستای محور  $Z$  کشیده شده و یک بخشی نیز روی صفحه  $XY$  قرار دارد. بنابراین در ساختار مربع مسطح، اوربیتال‌هایی که دانسیته الکترونی آن‌ها بیشتر در اطراف یا در راستای محورهای  $X$  و  $Y$  گسترده شده است، دافعه بیشتری را احساس خواهند کرد. در نتیجه، پنج اوربیتال  $d$  در ساختار مربع مسطح به چهار تراز به صورت روبرو شکافته می‌شوند:

$$\text{—} \quad d_{x^2-y^2}$$

$$\text{—} \quad d_{xy}$$

$$\text{—} \quad d_{z^2}$$

$$\text{—} \quad \text{—} \quad d_{xz}, d_{yz}$$

در ساختار دوهرمی مثلثی، اوربیتال  $d_{z^2}$  که دانسیته الکترونی آن در راستای محور  $Z$  گسترده شده است، دافعه بیشتری با لیگاندها احساس خواهد کرد و انرژی آن افزایش می‌یابد و اوربیتال‌های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  که دارای مؤلفه‌های  $X$  و  $Y$  هستند نیز تحت تأثیر دافعه لیگاندهایی که در امتداد سطح نزدیک می‌شوند، قرار می‌گیرند. در نتیجه پنج اوربیتال  $d$  در ساختار دوهرمی مثلث به صورت روبرو شکافته می‌شوند:

$$\text{—} \quad \text{—} \quad d_{xy}, d_{x^2-y^2}$$

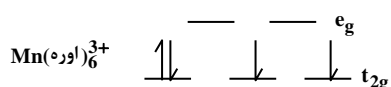
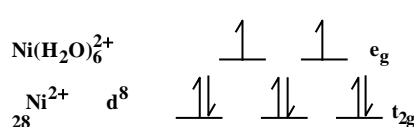
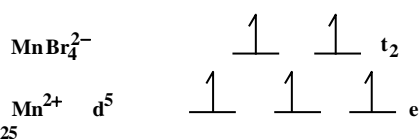
$$\text{—} \quad \text{—} \quad d_{xz}, d_{yz}$$

۴- گزینه «۴» هنگامی که در ساختارهای هشت‌وجهی و یا چهاروجهی، حداقل یکی از ترازهای  $t_2$  یا  $e$  به صورت نامتقارن پر شوند، انحراف یان - تله رخ می‌دهد. طبق قضیه یان - تله هر سیستم مولکولی غیرخطی در یک حالت الکترونی هم تراز بی‌ثبات بوده، تحت تأثیر برخی انواع انحراف، از تقارن و انرژی آن کاسته شده، حالت هم تراز از بین می‌رود. ابتدا باید آرایش الکترونی اتم مرکزی هر یک از کمپلکس‌های داده شده را رسم کرد.



همان‌طور که مشاهده می‌شود به غیر از گونه  $e_g^{3+}$  (اوره)  $Mn$  در بقیه گونه‌ها هر دو تراز  $e_g$  و  $t_{2g}$  به صورت متقارن توسط الکترون‌ها اشغال شده‌اند و دارای انحراف یان - تله نمی‌باشند.

آرایش فضایی هشت‌وجهی منتظم، بدون انحراف یان - تله



در این کمپلکس تراز  $t_{2g}$  به صورت نامتقارن پر شده است.

بنابراین این کمپلکس آرایش فضایی هشت‌وجهی نامنتظم دارد و دارای انحراف یان - تله است.

۵- گزینه «۳» در  $V^{2+}$ ،  $(t_{2g})^3(e_g)^0$ ، اثر شکافتگی میدان بلور آشکارتر است. به علت وجود سه الکترون در تراز  $t_{2g}$  افزایش بار هسته اثر بزرگتری برای  $V^{2+}$  دارد. بنابراین شعاع یونی آن کمتر از بقیه می‌شود. در  $Cr^{2+}$ ،  $(t_{2g})^3(e_g)^1$ ، تراز  $e_g$  یک الکترون دارد. این اوربیتال  $d$  یک الکترون دارد. این موضوع باعث توزیع کروی بار اطراف هسته می‌گردد. در نتیجه شعاع هشتموجهی برای  $Mn^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  همان مقدار مورد انتظار را دارد و البته شعاع  $Mn^{2+}$  به دلیل افزایش بار مؤثر هسته کوچک‌تر از  $Ca^{2+}$  خواهد بود.

۶- گزینه «۲» خاصیت پارامغناطیس از وجود الکترون‌های فرد نشأت می‌گیرد؛ بنابراین وقتی یون مرکزی در یک کمپلکس دارای الکترون فرد باشد، این کمپلکس پارامغناطیس بوده، جذب میدان مغناطیسی می‌شود. ابتدا باید آرایش الکترونی هر یک از کمپلکس‌ها را در نظر گرفت. در کمپلکس  $Rh^{3+}$ ،  $RhF_6^{3-}$  با آرایش الکترونی  $d^6$  کم اسپین، الکترون فرد ندارد و دیامغناطیس است. کمپلکس‌های  $Ni(CN)_4^{2-}$  و  $PtCl_4^{2-}$  هر دو با آرایش الکترونی  $d^8$  ساختار مربع مسطح داشته و الکترون فرد ندارند. بنابراین دیامغناطیس هستند. کمپلکس  $CoF_6^{3-}$  با آرایش  $d^6$  پر اسپین، چهار الکترون فرد دارد، بنابراین این کمپلکس پارامغناطیس است.

۷- گزینه «۱» در توضیح عوامل مؤثر بر مقدار  $\Delta$  یا  $10Dq$  باید گفت در کمپلکس  $Ni(CO)_4$  اتم مرکزی  $Ni$  با آرایش الکترونی  $d^{10}$  دارای ساختار چهاروجهی است. از آنجایی که یکی از عوامل مؤثر بر مقدار  $\Delta$  یا انرژی شکافتگی میدان بلور، شکل هندسی مولکول است و با توجه به ترتیب زیر:

$$\Delta_{\text{چهاروجهی}} > \Delta_{\text{مکعبی}} > \Delta_{\text{هشتوجهی}} > \Delta_{\text{مسطح مربعی}}$$

مقدار  $\Delta$  برای کمپلکس  $Ni(CO)_4$  از همه کمتر است؛ بنابراین گزینه (۴) حذف می‌شود. شکافتگی میدان بلور برای کمپلکس‌های حاوی الکترون‌های  $d^5$  از همه بیشتر و برای  $d^3$  از همه کمتر است. با توجه به گزینه‌ها، اتم‌های  $Mo$ ،  $Cr$  و  $W$  در یک گروه عناصر واسطه قرار دارند. از آنجایی که  $W$  در زیر این عناصر قرار دارد و دارای اوربیتال‌های  $d^5$  است؛ بنابراین کمپلکس  $W(CO)_6$  بیشترین مقدار  $\Delta$  را خواهد داشت.

۸- گزینه «۱» کمپلکس  $Fe(CO)_5$  ساختار دو هرمی مثلث القاعده دارد که در آن  $d_{z^2}$  بالاترین انرژی را دارد و پس از آن  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  قرار دارند و کمترین انرژی مربوط به اوربیتال‌های  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  است.

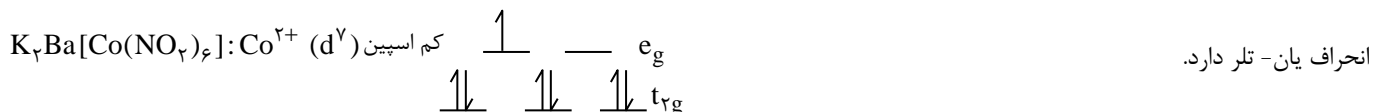
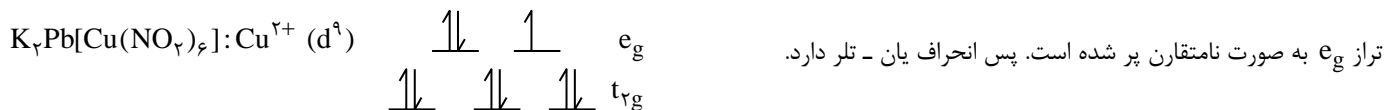
۹- گزینه «۳» اثر یان - تلر زمانی مشاهده می‌شود که اوربیتال  $e$  یا  $t_{2g}$  به صورت غیریکنواخت اشغال شده باشند. همان‌طور که در شکل‌های زیر نشان داده شده است، در آرایش الکترونی  $d^3$ ،  $d^4$  و  $d^8$  در میدان چهاروجهی اوربیتال‌های  $t_{2g}$  به‌طور غیریکنواخت اشغال شده‌اند؛ ولی در آرایش  $d^5$ ، انحراف یان - تلر وجود ندارد و پاسخ این سؤال گزینه ۳ است.

$$d^3: \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad e \end{array} \quad t_{2g} \quad d^4: \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad e \end{array} \quad t_{2g} \quad d^5: \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad e \end{array} \quad t_{2g} \quad d^8: \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad e \end{array} \quad t_{2g}$$

۱۰- گزینه «۳» اختلاف انرژی میان ترازهای اوربیتال‌های شکافته شده در اثر نزدیک شدن لیگاندها را انرژی شکافتگی میدان بلور می‌نامند که با  $\Delta$  یا  $10Dq$  نشان می‌دهند. بعضی از مهمترین عوامل مؤثر بر مقدار  $\Delta$  یا  $10Dq$  عبارتند از:

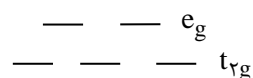
- (الف) شکل هندسی مولکول: میزان شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  از شکل هندسی مولکول تأثیر می‌پذیرد:
- $$\Delta_{\text{چهاروجهی}} > \Delta_{\text{مکعبی}} > \Delta_{\text{هشتوجهی}} > \Delta_{\text{مسطح مربعی}}$$
- (ب) حالت اکسایش یون فلز مرکزی: هرچه بار اتم مرکزی بیشتر باشد، جاذبه لیگاندها بیشتر شده و شکافتگی بیشتر می‌شود.
- (ج) عدد کوانتومی اصلی اوربیتال: شکافتگی میدان بلور برای کمپلکس‌های حاوی الکترون‌های  $d^5$  از همه بیشتر و برای  $d^3$  از همه کمتر است. چون گسترش اوربیتال‌های  $d^5$  در فضا بیشتر بوده پس برهمکنش با لیگاندها بیشتر خواهد بود و این صفحه باعث افزایش شکافتگی می‌شود.
- (د) ماهیت لیگاند: لیگاندهایی که دارای توانایی شکافتگی کمتر هستند، لیگاندهای میدان ضعیف نامیده می‌شوند. حال آنکه لیگاندهایی دارای قدرت شکافتگی بالا را لیگاندهای میدان قوی می‌نامند؛ بنابراین طبق سری اسپکتروشیمیایی، ماهیت لیگاندها نیز بر میزان شکافتگی اوربیتال‌ها تأثیر می‌گذارد.
- با توجه به نکته چهاروجهی  $\Delta > \Delta_{\text{هشتوجهی}}$ ، گزینه‌ی ۴ در ابتدا حذف می‌شود. با توجه به اینکه سه گزینه دیگر در یک گروه قرار دارند، باید به عدد کوانتومی اصلی اوربیتال  $d$  توجه نمود. همان‌طور که گفته شد شکافتگی میدان بلور برای اوربیتال  $d^5$  از همه بیشتر است. بنابراین کمپلکس  $W(CO)_6$  که دارای اوربیتال  $d^5$  است، اندازه  $\Delta$  یا  $10Dq$  بیشتری را خواهد داشت.

۱۱- گزینه «۴» طبق قضیه یان - تلر هر سیستم مولکولی غیرخطی در یک حالت الکترونی هم‌تراز بی‌ثبات بوده، تحت تأثیر برخی انواع انحراف، از تقارن و انرژی آن کاسته شد و حالت هم‌ترازی از بین می‌رود. آرایش فضایی هشتوجهی نامنظم به دلیل وجود انحراف یا واپیچش یان - تلر ایجاد می‌شود. در کمپلکس‌های مورد سوال ابتدا آرایش الکترونی هر یک را رسم نموده در صورتی که ترازهای  $t_{2g}$  و  $e_g$  به صورت متقارن پر شده باشند، واپیچش یان - تلر وجود خواهد داشت:

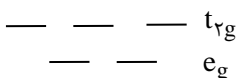


۱۲- گزینه «۴» با فرض اینکه منظور سؤال تعداد شکافتگی‌ها باشد،

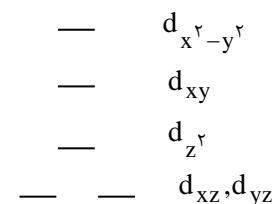
در یک میدان هشت‌وجهی، ترازهای انرژی  $d$  به دو تراز  $t_{2g}$  و  $e_g$  به صورت روبه‌رو شکافته می‌شوند:



در یک میدان مکعبی و چهاروجهی، ترازهای انرژی  $d$  به دو تراز  $e_g$  و  $t_{2g}$  به صورت مقابل شکافته می‌شوند:



در یک میدان مسطح مربعی ترازهای انرژی  $d$  به ۴ تراز به صورت مقابل شکافته می‌شوند:

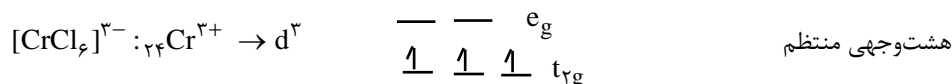
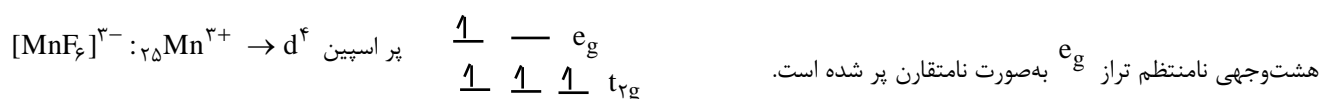
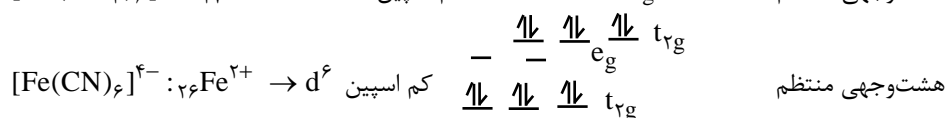
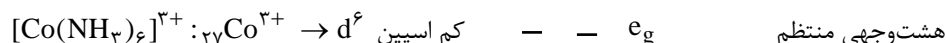


که در این میدان مسطح مربعی، تعداد شکافتگی از همه بیشتر است. بنابراین گزینه‌ی ۴ صحیح است.

۱۳- گزینه «۲» در تقارن  $D_{4d}$  ساختار به صورت دو مربع ناپوشیده است که در آن اوربیتال‌های  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  بیشتر در جهت لیگاندها هستند و بالاترین انرژی را دارند.

۱۴- گزینه «۴» ترکیب (الف) مسطح مربعی و فعال نوری است؛ ولی ترکیب (ب) چهاروجهی است و فعالیت نوری ندارد.

۱۵- گزینه «۳» آرایش فضایی هشت‌وجهی نامنتظم به دلیل وجود انحراف یان - تدر ایجاد می‌شود. طبق قضیه‌ی یان - تدر هر سیستم مولکولی غیرخطی در یک حالت الکترونی هم‌تراز بی‌ثبات بوده، تحت تأثیر برخی انواع انحراف، از تقارن و انرژی آن کاسته شده و حالت هم‌ترازی از بین می‌رود. انحراف تتراگونالی که در نتیجه انحراف یان - تدر حاصل می‌شود و به دو صورت بلند شدن و یا کوتاه شدن طول پیوند در امتداد محور  $Z$  و یا محور دوران  $C_4$  ظاهر می‌شود، در اثر این انحراف گروه نقطه‌ای هشت‌وجهی منتظم از  $O_h$  به هشت‌وجهی نامنتظم  $D_{4h}$  تغییر می‌کند. در کمپلکس‌های مورد سؤال ابتدا باید آرایش الکترونی هر یک را رسم کرده، در صورتی که ترازهای  $t_{2g}$  و  $e_g$  به صورت متقارن پر شده باشند، آرایش هشت‌وجهی منتظم ( $O_h$ ) می‌باشد. ولی در حالتی که ترازها به صورت نامتقارن پر شده باشند، انحراف یان - تدر وجود داشته و آرایش فضایی وجهی نامنتظم ( $D_{4h}$ ) خواهد بود:





۱۶- گزینه «۲» عبارت OSSE (OSPE) انرژی پایداری محل هشت‌وجهی به صورت روبرو می‌باشد:

$$OSSE = CFSE_{(O_h)} - CFSE_{(T_d)}$$

CFSE یا انرژی پایداری میدان بلور برابر است با اختلاف انرژی بین ترازهای انرژی اوربیتال‌های d که در اثر نزدیک شدن لیگاندها، شکافته شده‌اند. برای حالتی که  $n = 6$  باشد، کمپلکس  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  به صورت هشت‌وجهی درمی‌آید که الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d آن به صورت زیر است. در این حالت ۵ اوربیتال d به دو تراز  $t_{2g}$  و  $e_g$  شکافته می‌شوند.

$${}_{26}Fe^{2+} + 6Dq \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{array} (e_g) \\ - 4Dq \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{array} (t_{2g})$$

آرایش الکترونی  ${}_{26}Fe^{2+}$  و  $d^6$  پر اسپین است که CFSE این کمپلکس به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$CFSE_{(O_h)} = 4 \times (-4Dq) + 2 \times (6Dq) = -4Dq(O_h)$$

بنابراین اختلاف انرژی بین دو تراز  $t_{2g}$  و  $e_g$  در ساختار هشت‌وجهی قرار گرفته و در میدان لیگاند برابر  $-4Dq$  می‌باشد.

برای حالتی که  $n = 4$  باشد، کمپلکس  $[Fe(H_2O)_4]^{2+}$  با آرایش الکترونی  $d^6$  به صورت چهاروجهی می‌باشد که الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d آن به صورت زیر است. در این حالت ۵ اوربیتال d به دو تراز  $t_{2g}$  و  $e_g$  شکافته می‌شوند. از آنجایی که اوربیتال‌های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  بین محور گسترده شده‌اند،

$$+ 4Dq \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{array} (t_2) \\ - 6Dq \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \end{array} (e)$$

بیشتر در معرض نزدیک شدن لیگاندها قرار دارند. در نتیجه، انرژی این اوربیتال‌ها افزایش می‌یابد و در تراز بالاتر یعنی  $d_{t_{2g}}$  قرار می‌گیرند.

CFSE این کمپلکس به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$CFSE_{(T_d)} = 3 \times (-6Dq) + 3 \times (4Dq) = -6Dq_{(T_d)} = -6Dq \times \frac{4}{9} = -2/66Dq(O_h)$$

$$OSSE = CFSE_{(O_h)} - CFSE_{(T_d)} = -4Dq + 2/66Dq = -1/34Dq$$

۱۷- گزینه «۴» در دو هرمی مثلث القاعده، لپ‌های مثبت اوربیتال  $d_{z^2}$  در امتداد لیگاندهای محوری و لپ منفی آن نزدیک لیگاندهای استوایی است.

بنابراین بالاترین سطح انرژی را دارد. الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در این میدان به صورت زیر است:

$$\begin{array}{c} \text{--- } z^2 \\ \text{--- } x^2 - y^2 \\ \text{--- } xy \\ \text{--- } yz \\ \text{--- } xz \end{array}$$

۱۸- گزینه «۴» لیگاندهایی که پذیرنده  $\pi$  قوی باشند، میدان قوی‌تر ایجاد می‌کنند و لیگاندهایی که دهنده  $\pi$  قوی باشند، میدان ضعیف‌تر ایجاد می‌کنند.

۱۹- گزینه «۳» هنگامی که پنج اوربیتال d یک یون فلز در حضور یک میدان بارهای منفی با تقارن غیرکروی (لیگاندهای اطراف) قرار گیرد، اوربیتال‌هایی که لب‌های آنها در فضای میان مسیر نزدیک شدن لیگاندها قرار دارد، دافعه بیشتری با لیگاندها احساس خواهند کرد. در نتیجه، انرژی این اوربیتال‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی به منظور حفظ توازن، انرژی اوربیتال‌های دیگر کاهش می‌یابد. در نتیجه پنج اوربیتال d که در یون فلز آزاد هم انرژی بودند، تحت تأثیر لیگاندهای نزدیک‌شونده، شکافته می‌شوند. در ساختار مسطح مربع، لیگاندها در راستای محورهای X و Y به یون مرکزی نزدیک می‌شوند. با توجه به شکل اوربیتال‌های d، اوربیتال‌های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  مشابه هم بوده و نواحی مشابهی را بین محورهای مختصات اشغال می‌کنند. دو اوربیتال دیگر یعنی  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  با این سه اوربیتال و با یکدیگر تفاوت دارند. در اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  نواحی دانسیته الکترونی در راستای دو محور X و Y گسترده شده‌اند. در اوربیتال  $d_{z^2}$  بیشتر این نواحی در راستای محور Z کشیده شده، یک بخشی نیز روی صفحه XY قرار دارد. بنابراین در ساختار مربع مسطح، اوربیتال‌هایی که دانسیته الکترونی آنها بیشتر در اطراف یا راستای محورهای X و Y گسترده شده است، دافعه بیشتری را احساس خواهند کرد. بدین ترتیب، الگوی شکافتگی اوربیتال d با ساختار مربع مسطح در گزینه ۳ دیده می‌شود.

۲۰- گزینه «۳» طبق نظریه VBT یا نوار ظرفیت با توجه به نوع هیبریداسیون می‌توان شکل هندسی مولکول‌ها را پیش‌بینی کرد. از این نظریه می‌توان دریافت که فلز مرکزی چند اوربیتال خالی به تعداد عدد کوئوردیناسیون خود برای تشکیل پیوندهای کووالانسی با اوربیتال‌های لیگاند در دسترس قرار می‌دهد. نظریه میدان لیگاند یا LFT، به طور کیفی شکافتگی اوربیتال‌های d ناشی از لیگاندهای گوناگون را توضیح می‌دهد. اهمیت تشکیل پیوندهای



کووالانسی یا پیوندهای  $\pi$  در ترتیب برخی لیگاندها در سری اسپکتروشمیایی نشان داده می‌شود؛ بنابراین در تئوری میدان لیگاند اوربیتال‌های  $d$  شکافته می‌شوند، ولی در تئوری نوار ظرفیت شکافتگی اوربیتال  $d$  نداریم.

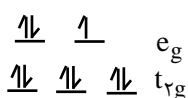
۲۱- گزینه «۲» بدون در نظر گرفتن شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  یا به عبارتی در حالت محاسباتی، شعاع یونی فلزهای واسطه باید با افزایش بار هسته به تدریج کاهش یابد. بنابراین انتظار می‌رود شعاع یونی برای یون  $M^{2+}$  از  $Ca^{2+}$  تا  $Zn^{2+}$  به علت افزایش بار هسته به صورت یکنواخت کاهش یابد. در این پیکربندی تقریباً میدان کروی در اطراف هسته‌ها احساس می‌شود که CFSE برای آنها صفر است؛ ولی با در نظر گرفتن شکافتگی میدان لیگاند، الکترون‌ها، اوربیتال‌هایی را اشغال می‌کنند که بین لیگاندها جهت‌گیری کرده‌اند. بنابراین، محافظتی برای بار هسته وجود ندارد و لیگاندها بیشتر به سمت هسته کشیده می‌شوند. در نتیجه، شعاع یونی آن کمتر از میزان مورد انتظار در غیاب اثر میدان بلور خواهد شد. در حالتی که در تراز  $e_g$  الکترون قرار می‌گیرد، این اوربیتال به سوی لیگاند متمایل است و همپوشانی خوبی با لیگاندها فراهم می‌سازد. بنابراین لیگاندها نمی‌توانند خیلی به فلز نزدیک شوند. پس شعاع یونی این کاتیون‌ها مانند  $Cr^{2+}$  یا  $Cu^{2+}$  بیشتر از کاتیون‌هایی است که فقط در  $t_{2g}$  الکترون دارند. ولی هنوز از مقدار مورد انتظار آن در غیاب اثرات میدان بلور کمتر است. برای کاتیون‌هایی چون  $Ca^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  که توزیع کروی بار اطراف هسته وجود دارد، شعاع یونی همان مقدار مورد انتظار (در غیاب اثرات میدان بلور) را دارد.

۲۲- گزینه «۴» در ترکیب  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  ابتدا باید آرایش الکترون یون مرکزی را به دست آورد:

با توجه به این که این کمپلکس هشت‌وجهی است، شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  آن به صورت بالا رسم می‌شود. در تراز  $e_g$  الکترون‌ها به صورت نامتقارن پر شده‌اند. بنابراین این ساختار هشت‌وجهی نامنظم بوده و انحراف یان - تدر دارد. طبق قضیه یان - تدر هر سیستم مولکولی غیرخطی در یک حالت الکترونی هم‌تراز بی‌ثبات بوده، تحت تأثیر برخی انواع انحراف، از تقارن و انرژی آن کاسته شده و حالت هم‌ترازی از بین می‌رود.

۲۳- گزینه «۴» در کمپلکس‌های فعال یا labile ایزومرهای نوری به سادگی به یکدیگر تبدیل می‌شوند و در نتیجه به سادگی قابل تفکیک از یکدیگر نمی‌باشند. پس برای جواب به این سؤال باید به دنبال کاتیون‌هایی باشیم که بعد از کوئوردینه شدن با این لیگاند نسبتاً قوی یک کمپلکس غیرفعال تولید شود. لازم به یادآوری است که اگر فلز مرکزی دارای الکترون در ترازهای  $e_g$  خود باشد و انحراف یان تدر نیز داشته باشد، کمپلکس فعال یا labile خواهد بود. حال با توجه به اینکه لیگاند phen یک لیگاند نسبتاً قوی است پس اگر  $Co^{III}$  با آن کوئوردینه شود در کمپلکس حاصل  $Co^{III}$  به صورت  $d^6$  کم‌اسپین یا  $t_{2g}^6 e_g^0$  و غیرفعال خواهد بود.  $Ti^{II}(d^2)$ ،  $Cr^{III}(d^3)$  نیز به دلیل گرفتن آرایش  $t_{2g}^3$  غیرفعال می‌شود. یون  $Ti^{2+}$  به دلیل انحراف یان تدر دارای فعالیت بیشتر می‌شود. در نتیجه کاتیون‌های گزینه (۴) یعنی  $Co^{III}$  و  $Cr^{III}$  کم‌فعال‌ترین خواهند بود و از این رو می‌توان ایزومرهای نوری آن‌ها را به سادگی از یکدیگر جدا نمود.

۲۴- گزینه «۲» آرایش فضایی هشت‌وجهی منتظم تقارن  $O_h$  را دارد. یعنی در حالتی که الکترون‌ها ترازهای  $t_{2g}$  و



$e_g$  شکافته شده را به صورت متقارن پر کرده باشند و کمپلکس انحراف یان - تدر نداشته باشد. در کمپلکس  $en, Cr(en)_3^{3+}$  اتیلن دی آمین یک لیگاند دو دندانه است که این کمپلکس با آرایش الکترونی  $d^3$ ، تقارن  $D_3$  را دارد. در کمپلکس  $Cu(H_2O)_6^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$  آرایش الکترونی  $d^9$  را دارد که الکترون‌ها تراز  $e_g$  را به صورت نامتقارن پر کرده‌اند. در نتیجه این کمپلکس انحراف یان - تدر داشته و آرایش هشت‌وجهی نامنتظم با تقارن  $D_{4h}$  دارد. در کمپلکس  $Pt(CN)_4^{2-}$ ، آرایش الکترونی  $Pt^{2+}$  و  $d^8$  است که ساختار مربع مسطح با تقارن  $D_{4h}$  است. در کمپلکس  $Fe(CN)_6^{4-}$ ، آرایش الکترونی  $Fe^{2+}$  و  $d^6$  کم‌اسپین بوده که الکترون‌ها به صورت متقارن تراز  $t_{2g}$  را پر کرده‌اند؛ بنابراین این کمپلکس، آرایش هشت‌وجهی منتظم یا هدرال با تقارن  $O_h$  را دارد.

۲۵- گزینه «۱» طبق نظریه VBT یا نوار ظرفیت با توجه به نوع هیبریداسیون می‌توان شکل هندسی مولکول‌ها را پیش‌بینی کرد. از این نظریه می‌توان دریافت که فلز مرکزی چند اوربیتال خالی به تعداد عدد کوئوردیناسیون خود برای تشکیل پیوندهای کووالانسی با اوربیتال‌های لیگاند در دسترس قرار می‌دهد. در نظریه میدان لیگاند یا LFT، به طور کیفی شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  ناشی از لیگاندهای گوناگون را توضیح می‌دهد. اهمیت تشکیل پیوندهای کووالانسی یا پیوندهای  $\pi$  در ترتیب برخی لیگاندها در سری اسپکتروشمیایی نشان داده می‌شود؛ بنابراین در تئوری میدان لیگاند، اوربیتال‌های  $d$  شکافته می‌شوند، ولی در تئوری نوار ظرفیت شکافتگی اوربیتال  $d$  نداریم.

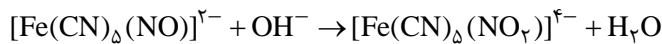
۲۶- گزینه «۳» البته در صورت مسأله اشاره‌ای به بار یون نشده است. فرض می‌کنیم بار یون  $+2$  است. با توجه به آرایش الکترونی هر یک از کاتیون‌ها،  $V^{2+}$ ، سه الکترون در تراز  $t_{2g}$  دارد که اثر شکافتگی میدان بلور در آن آشکارتر است و افزایش بار هسته اثر بزرگتری برای  $V^{2+}$  دارد و الکترون اضافه شده حفاظتی ایجاد نمی‌کند، بنابراین شعاع یونی آن از سایر کاتیون‌ها کمتر می‌شود. همچنین آرایش  $d^3$  بزرگترین انرژی پایداری میدان لیگاند را در حوزه میدان ضعیف دارد که  $V^{2+}$  دارای این آرایش است.

۲۷- گزینه «۳» در یک کمپلکس  $ML_6$  و سیستم  $d^9$ ، تراز  $e_g$  به صورت نامتقارن توسط الکترون‌ها پر می‌شود. طبق قضیه یان - تلر: هر سیستم مولکولی غیرخطی در یک حالت الکترونی هم‌تراز بی‌ثبات بوده، تحت تأثیر برخی انواع انحراف، از تقارن و انرژی آن کاسته شده و حالت هم‌ترازی از بین می‌رود. بنابراین در این سیستم به دلیل وجود انحراف یان - تلر، انحراف  $Z-out$  هشت‌وجهی و اپیچیده (منحرف شده) مشاهده می‌شود.

۲۸- گزینه «۲» طبق نظریه VBT از روی هیبریداسیون می‌توان شکل هندسی مولکول را پیش‌بینی کرد. برای پیش‌بینی نوع هیبریداسیون باید تعدادی از اوربیتال‌های خالی فلز را که با عدد کوئوردیناسیون آن برابر است، در نظر گرفت. به عبارتی دیگر، با استفاده از نظریه VBT می‌توان دریافت فلز مرکزی چند اوربیتال خالی و چند نوع اوربیتال به تعداد عدد کوئوردیناسیون خود برای تشکیل پیوندهای کووالانسی با اوربیتال‌های لیگاند در دسترس قرار می‌دهد. با توجه به شمای اوربیتال رسم شده در این تست، زوج الکترون‌های لیگاند در یک اوربیتال  $d$ ، یک اوربیتال  $s$  و دو اوربیتال  $p$  وارد شده است؛ بنابراین فلز از اوربیتال هیبریدی  $dsp^2$  استفاده می‌کند. این اوربیتال هیبریدی معرف ساختار مربع مسطح در یک سیستم  $ML_4$  است.

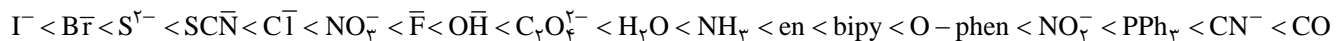
۲۹- گزینه «۴» (با توجه به واکنشگرها (و محصولات احتمالی داده‌شده در گزینه‌ها) ترکیب  $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ ، دارای ۵ لیگاند  $CN^-$  می‌باشد در نتیجه با در نظر گرفتن بار مجموع  $-2$  کمپلکس مجموع بار  $Fe$  و  $NO$  برابر  $+3$  می‌باشد (و با گونه‌های  $Fe^{2+}$  و  $NO^+$  در ترکیب می‌توانیم داشته باشیم. (با اضافه شدن یک  $OH^-$  به  $NO^+$ ، تولید  $HNO_2$  و سپس به آزاد شدن  $H$  اسیدی آن و خنثی شدن با  $OH^-$  (اضافه) در محیط آبیون  $NO_2^-$  در ترکیب می‌ماند).

پس واکنش به صورت مقابل می‌باشد:



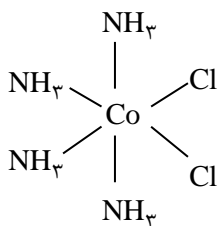
۳۰- گزینه «۳» با توجه به اینکه بار کل کمپلکس  $+1$  می‌باشد و لیگاند  $SMe^-$  در ترکیب داریم لذا عدد اکسایش کبالت  $+2$  می‌باشد. از طرفی توجه شود که لیگاند  $\ddot{N}(CH_3CH_2PPh_2)_3$  یک لیگاند چهار دندانه می‌باشد یعنی از ۱ سر  $N$  و ۳ سر  $P$  عمل می‌کند. از طرفی لیگاند  $SMe^-$  نیز یک دندان بوده در نتیجه عدد کوئوردیناسیون ترکیب ۵ می‌شود. به این ترتیب پاسخ صحیح گزینه (۳) می‌باشد. البته در ادامه می‌توان گفت یکی از ساختارهای عدد کوئوردیناسیون ۵ ساختار دو هرمی مثلثی است و با توجه به عدد اکسایش  $+2$  کبالت نیز آرایش آن  $3d^7$  می‌باشد.

۳۱- گزینه «۱» شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  در اثر نزدیک شدن لیگاندها را شکافتگی میدان بلور می‌نامند که ویژگی اصلی نظریه میدان بلور است. شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  به عوامل بستگی دارد مانند: شکل هندسی مولکول، حالت اکسایش یون فلز مرکزی، عدد کوانتومی اصلی اوربیتال  $d$  و ماهیت لیگاند. ماهیت لیگاندها، به طور قابل ملاحظه‌ای بر میزان شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  تأثیر می‌گذارد. لیگاندهایی که دارای توانایی شکافتگی کمتری هستند، لیگاندهای میدان ضعیف نامیده می‌شوند. حال آنکه لیگاندهایی دارای قدرت شکافتگی بالا را لیگاندهای میدان قوی می‌نامند. توانایی شکافتگی لیگاندهای گوناگون از روی طیف کمپلکس‌های آنها قابل استنتاج است. لیگاندها به ترتیب افزایش توانایی شکافتگی خود مرتب شده‌اند و سری مربوطه را سری اسپکتروشیمیایی می‌نامند. این سری به صورت زیر است:



همان طور که در این سری مشاهده می‌کنید، لیگاندهای  $\pi$ -پذیر به عنوان لیگاندهای میدان قوی نشان داده شده‌اند و میزان شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  را افزایش می‌دهند.

۳۲- گزینه «۳» لیگاندهای فسفین دارای اوربیتال‌های مولکولی نوع  $\pi$  و  $\pi^*$  نیستند و از طریق اوربیتال‌های  $\sigma^*$  می‌توانند الکترون از فلز بپذیرند؛ بنابراین گزینه ۳ مورد نظر است.

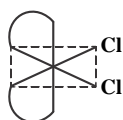


۳۳- گزینه «۳» برای پیدا کردن گروه نقطه‌ای کمپلکس مورد سؤال ابتدا باید ساختار آن رسم شود و با توجه به عناصر تقارن آن گروه نقطه‌ای تعیین شود. در ایزومری سیس، حداقل دو لیگاند باید مشابه باشند که این لیگاند باید در کنار هم کشیده شوند. با توجه به شکل، این ترکیب دارای محور  $C_4$  به صورت افقی است و با وجود صفحه تقارن در برگیرنده محور  $C_2$ ، گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  دارد.

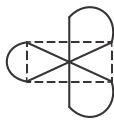
۳۴- گزینه «۴» از آنجایی که لیگاند EDTA یک لیگاند ۶ دندانه می‌باشد به دلیل اثر کی‌لیت، کمپلکس پایدارتری ایجاد می‌کند.

۳۵- گزینه «۳» هر چقدر خلصت  $\sigma$  الکترون‌دهی لیگاند بیشتر باشد میزان بار منفی روی فلز بیشتر شده و میزان پیوند  $\pi$  برگشتی از طرف فلز به کربونیل بیشتر می‌شود. همان‌طور که در دی‌اگرام اوربیتال مولکولی CO مشاهده می‌کنیم که تراز ضدپیوندی خالی بوده و با دریافت الکترون جدید یا بار الکترونی به تراز ضد پیوندی می‌رود در نتیجه باعث ضعیف شدن پیوند بین کربن و اکسیژن و کاهش فرکانس کششی CO می‌شود. به این ترتیب گزینه (۳) که در آن CO کمترین فرکانس را دارد پاسخ صحیح می‌باشد.

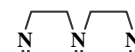
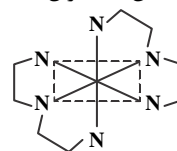
۳۶- گزینه «۳» دقت شود که لیگاندهای en،  $C_2O_4$  و acac دو دندانه ولی لیگاند dien سه دندانه می‌باشد. کمپلکس‌های ۱، ۲ و ۴ فاقد صفحه تقارن بوده و کایرال می‌باشند ولی کمپلکس ۳ کایرال نیست.



ساختار کمپلکس ۱- فاقد صفحه تقارن و کایرال است  
 $Cis(CO(en)_2Cl)_2^+$



ساختار کمپلکس‌های ۲ و ۴- فاقد صفحه تقارن کایرال است  
 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  و  $Cr(acac)_3$



ساختار کمپلکس ۳-  $fac[Co(dien)_3]^{2+}$  دارای صفحه تقارن در نتیجه کایرال نیست. (لیگاند dien)

۳۷- گزینه «۳» گزینه‌های (۱) و (۲) و (۴) همگی صحیح می‌باشند. اما در گزینه (۳) توجه شود که لیگاند dtc یا دی‌تیو کارباماتو دارای بار -۱ می‌باشد پس چون کمپلکس کبالت داده شده دارای ۳ لیگاند dtc بوده و بار کلی کمپلکس نیز با این حال +۱ می‌باشد پس بار کبالت باید +۴ باشد تا بار کمپلکس +۱ بشود. پس گزینه (۳) نادرست می‌باشد.

۳۸- گزینه «۴» یکی از موارد مهم که باعث اختلاف در محاسبات و داده‌ها می‌شود، انرژی پایداری میدان بلور است که می‌تواند کاملاً بر داده‌های تجربی مؤثر باشد.

۳۹- گزینه «۱» با توجه به اینکه اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  بیشترین پایداری را در میدان بلور پیدا کرده است و پس از آن نیز اوربیتال  $d_{xy}$  قرار دارد، این آرایش مربوط به میدان مسطح مربعی می‌باشد.

۴۰- گزینه «۳» اوربیتال‌هایی که دافعه بیشتری را احساس کنند، انرژی آنها افزایش می‌یابد. اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  در ساختار مربع مسطح که دانسیته الکترونی آن در راستای محورهای X و Y، به عبارتی در راستای نزدیک شدن لیگاند است، در معرض دافعه بیشتری قرار دارد؛ بنابراین بیشترین انرژی را دارد. سپس اوربیتال  $d_{xy}$  در ترتیب بعدی انرژی قرار می‌گیرد که دانسیته الکترونی آن در بین محورهای X و Y گسترده شده است.

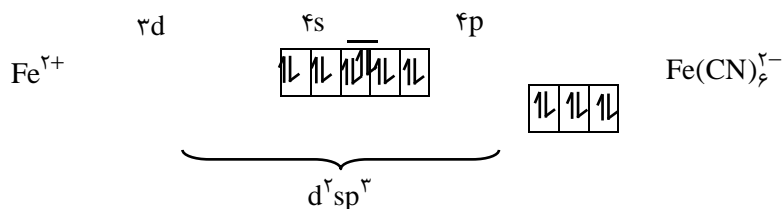
۴۱- گزینه «۴» همان‌طور که در متن کتاب داریم عدد کوئوردیناسیون ۸ دارای ساختارهای زیر می‌باشد:

(الف) ساختار مکعبی (Oh)  
(ب) ضد منشور مربعی ( $D_{4d}$ )  
(ج) ۱۲ وجهی با وجوه مثلثی ( $D_{2d}$ )  
(د) منشور مثلثی دو کلاهکی ( $D_{3h}$  یا  $C_{2v}$ )  
(ه) دو هرمی با قاعده شش ضلعی ( $D_{6h}$ )

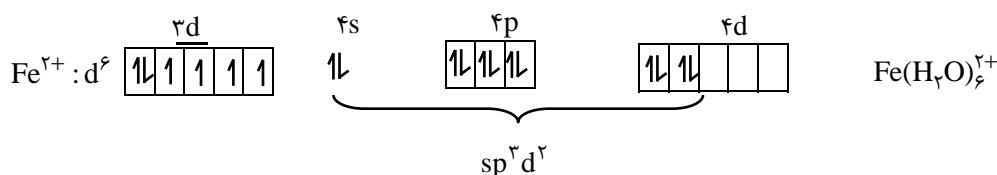
به این ترتیب گروه نقطه‌ای  $D_{3d}$  مربوط به ساختارهای عدد کوئوردیناسیون ۸ نبوده و مربوط به عدد کوئوردیناسیون ۶ می‌باشد که از واپیچش هشت وجهی به وجود می‌آید.

۴۲- گزینه «۲» انرژی پایدار میدان بلور (CFSE) از عوامل بسیار مؤثر در تفاوت بین داده‌های تجربی و تئوری می‌باشد. با توجه به اینکه این انرژی در بسیاری از محاسبات حساب نمی‌شود؛ ولی تفاوت ایجاد می‌کند. به‌ویژه در مورد ترکیباتی که CFSE آنها بسیار بالاست.

۴۳- گزینه «۱» آرایش الکترونی یون مرکزی  $Fe^{2+}$  در هر دو کمپلکس  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  و  $Fe(CN)_6^{4-}$ ، به صورت  $d^6$  است. در کمپلکس  $Fe(CN)_6^{4-}$ ، اتم مرکزی از اوربیتال‌های  $3d$  برای تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی استفاده کرده است که این کمپلکس را کمپلکس اوربیتال داخلی می‌نامند، به این علت که لیگاند  $CN^-$  قدرت جفت کردن الکترون‌ها را دارد. بنابراین  $Fe^{2+}$  در این کمپلکس دارای آرایش کم اسپین است. بنابراین این کمپلکس که الکترون فردی ندارد، دیامغناطیس است.



در کمپلکس  $Fe(H_2O)_6^{2+}$ ، اتم مرکزی از اوربیتال‌های  $4d$  برای تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی استفاده کرده است که این کمپلکس را کمپلکس اوربیتال خارجی می‌نامند، چرا که لیگاند  $H_2O$ ، لیگاند ضعیف است و قادر به جفت کردن الکترون‌ها نیست. بنابراین  $Fe^{2+}$  آرایش پر اسپین را خواهد داشت.



بنابراین کمپلکس  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  پارامغناطیس بوده، به دلیل داشتن الکترون‌های فرد توسط میدان مغناطیسی جذب می‌شود. ولی کمپلکسی که الکترون فرد ندارد، توسط میدان مغناطیسی دفع می‌شود.

۴۴- گزینه «۳» در صورتی که یک لیگاند از سطح  $xy$  دور شود و یا به عبارتی در صورت بلند شدن یا کوتاه شدن طول پیوند در امتداد محور  $Z$  (و یا محور دوران  $C_4$ )، انحراف تتراگونالی رخ می‌دهد که این نوع انحراف در نتیجه انحراف یان - تدر حاصل می‌شود. در اثر این نوع انحراف، گروه نقطه‌ای هشتوجهی از  $O_h$  به  $D_{4h}$  تغییر کرده و ساختار به صورت هرم مربع القاعده درمی‌آید.

۴۵- گزینه «۲» طبق نظریه ورنر، فلزها عموماً دو نوع ظرفیت از خود نشان می‌دهند، ظرفیت اولیه و ظرفیت ثانویه. ظرفیت اولیه را یونش‌پذیر و ظرفیت ثانویه را ظرفیت یونش‌ناپذیر نیز می‌نامند. آنیون‌ها می‌توانند ظرفیت اولیه را اشغال کنند. به بیان دیگر، ظرفیت اولیه همان عدد اکسایش و ظرفیت ثانویه همان عدد کوئوردیناسیون است. در کمپلکس  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ، ظرفیت‌های اولیه توسط سه یون کلرید اشغال می‌شوند. شش ظرفیت ثانویه را مولکول‌های آمونیاک اشغال می‌کنند که این مولکول‌ها پیوند بسیار محکمی با کبالت داشته، لذا در محلول تفکیک نمی‌شوند. ولی سه یون کلرید از کبالت مرکزی دورترند و از این رو، فلز آنها را با استحکام کمتر نگه می‌دارد. به همین دلیل سه یون کلرید در محلول تفکیک شده و  $Ag^+$  با هر سه یون کلرید رسوب می‌دهد. در کمپلکس  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$  شش ظرفیت ثانویه توسط گونه‌های  $NH_3$  و  $Cl$  اشغال شده است که به علت پیوند محکم این مولکول‌ها با فلز، قادر به جدا شدن در محلول نیستند. بنابراین هیچ  $AgCl$  رسوب نمی‌کند. در کمپلکس  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ، دو یون کلرید ظرفیت اولیه را اشغال کرده و در کره خارجی قرار دارند و از آنجایی که کره بیرونی دارای پیوند یونی بوده، در آب تفکیک می‌شود و دو مول  $AgCl$  رسوب می‌کند.

۴۶- گزینه «۳» با توجه به ناپایداری اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  و همچنین ناپایداری اوربیتال  $d_{xy}$  این شکافتگی مربوط به آرایش میدان مسطح مربع است. چون در این میدان، اوربیتال‌های مربوط به میدان در صفحه  $xy$  بیشترین تأثیرپذیری را دارند.

۴۷- گزینه «۴» شکافتگی پنج اوربیتال  $d$  به ترازهای انرژی  $e_g$  و  $t_{2g}$  در اثر نزدیک شدن لیگاندها را شکافتگی میدان بلور می‌نامند. اختلاف انرژی میان ترازهای  $e_g$  و  $t_{2g}$  را با  $\Delta_0$  یا  $10Dq$  نشان می‌دهند که انرژی شکافتگی میدان بلور در شکل هندسی هشتوجهی نامیده می‌شوند. این انرژی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$d^4 \text{ پر اسپین } \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array} \begin{array}{l} e_g \\ t_{2g} \end{array} \quad \begin{array}{l} +6Dq \\ -4Dq \end{array} \quad (t_{2g})^3 (e_g)^1$$

$$CFSE = (3) \times (-4Dq) + (1) \times (+6Dq) = -6Dq$$

$$d^8 \text{ پر اسپین } \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array} \begin{array}{l} e_g \\ t_{2g} \end{array}$$

$$CFSE = (6) \times (-4Dq) + (2) \times (+6Dq) = -12Dq$$

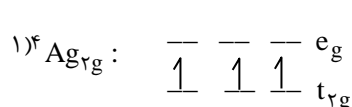
$$\text{CFSE} = (\Delta) \times (-4Dq) + (2) \times (+6Dq) = -8Dq$$

◆ ◆ ◆ ◆

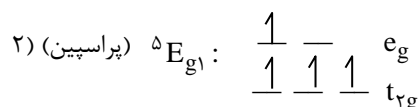
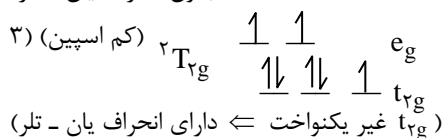
۴۸- گزینه «۱» تفاوت انرژی میان یک حالت پر اسپین و انرژی همان آرایش الکترونی در حالت کم اسپین را انرژی جفت شدن می‌نامند و با  $E_p$  نشان می‌دهند که شامل دو جمله‌ی متمایز است. یعنی انرژی دافعه الکتروستاتیک که به دافعه الکترون - الکترون اشاره دارد و انرژی تبدیلی که به قاعده هوند اشاره دارد و همان انرژی لازم برای تغییر اسپین الکترون است. در کمپلکس‌های هشت‌وجهی هرگاه مقدار  $\Delta_0$  بزرگتر از  $E_p$  باشد، با نیروی دافعه الکتروستاتیک جفت شدن الکترون‌ها در تراز  $d$  اتم مرکزی مقابله کرده و الکترون‌ها به صورت جفت‌شده و کم اسپین درمی‌آیند.

◆ ◆ ◆ ◆

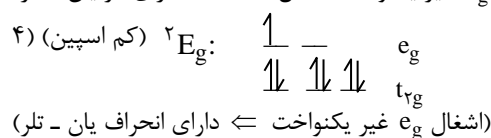
۴۹- گزینه «۱» با توجه به آرایش الکترونی مربوط به هر یک از جمله‌های طیفی داده‌شده، دنبال آرایشی می‌گردیم که اوربیتال‌های تراز  $e_g$  و یا  $T_{2g}$  آن به صورت یکنواخت شش‌گانه شده باشد تا اثر یان - تلر در آن وجود نداشته باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود از بین جمله‌های داده‌شده فقط در گزینه (۱) با  $A_{2g}$  یکنواخت بوده و اثر یان - تلر در آن رخ نمی‌دهد.



(بدون انحراف یان - تلر)



( $e_g$  غیر یکنواخت اشغال شده  $\Rightarrow$  دارای اثر یان - تلر)



۵۰- گزینه «۱» با توجه به رابطه‌ای که بین میزان شکافتگی انرژی در میدان بلور برای آرایش‌های مختلف وجود دارد، داریم:

$$\Delta_{\text{مکعبی}} = 2\Delta_t = -2 \times \frac{4}{9} \Delta_0$$

◆ ◆ ◆ ◆

۵۱- گزینه «۳» لیگاند  $O_4^{2-}$  یک لیگاند دو دندانه بوده و عدد کوئوردیناسیون کمپلکس نیز ۷ می‌باشد. در نتیجه ساختار دوهرمی با قاعده مثلث نادرست می‌باشد.

◆ ◆ ◆ ◆

۵۲- گزینه «۲» از بین لیگاندهای  $P(CH_3)_3$  و  $P(OCH_3)_3$ ، لیگاند  $P(CH_3)_3$  لیگاند  $\pi$  دهنده بهتر و  $P(OCH_3)_3$  نیز لیگاند  $\sigma$  دهنده بهتری می‌باشد. از بین لیگاندهای  $CS$  و  $CO$  نیز لیگاند  $CS$  دهنده  $\pi$  بهتری نسبت به  $CO$  می‌باشد؛ زیرا الکترونگاتیوی  $S$  کمتر از  $O$  می‌باشد. به این ترتیب گزینه (۳) پاسخ مورد نظر است.



## فصل دهم

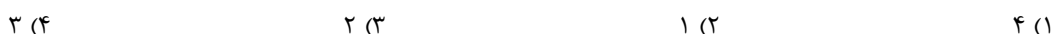
## « تفسیر طیف‌های الکترونی در ترکیبات کوئوردیناسیون »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل دهم

کله ۱- طیف الکترونی کدام گونه شیمیایی به طیف الکترونی حالت‌های اتمی شبیه‌تر است؟ (آزاد ۸۱)



کله ۲- تعداد جهش‌های الکترونی  $d \rightarrow d$  (مجاز از نظر اسپینی) برای یون کمپلکس  $\text{V(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  کدام است؟ (آزاد ۸۲)



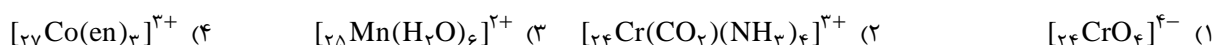
کله ۳- تعداد جهش‌های الکترونی ممکن (مجاز از نظر اسپین) برای یون  $\text{Cr}^{3+}$  در میدان هشت‌وجهی چند است؟ (آزاد ۸۳)



کله ۴- اوربیتال‌های  $p$  و  $d$  در میدان دو هرمی مثلثی با تقارن ( $D_{3h}$ ) (از سمت راست به چپ) به چند تراز، شکافتگی حاصل می‌کنند؟ (آزاد ۸۳)



کله ۵- شدت نوارهای جذبی در طیف الکترونی کدام گونه شیمیایی زیر بیشتر است؟ (آزاد ۸۳)

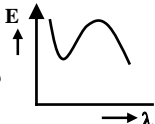


کله ۶- در کمپلکس  $[\text{Mn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ ، نماد ترم طیفی حالت پایه کدام است و چند جهش مجاز می‌تواند وجود داشته باشد؟ (آزاد ۸۳)



کله ۷- آرایش الکترونی یک سیستم  $Dq$  را با لیگاند قوی در حالت مربع مسطح تعیین کنید (به ترتیب افزایش انرژی از چپ به راست). (آزاد ۸۴)



کله ۸- طیف UV ترکیب  $\text{Ti(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  به صورت  می‌باشد، دلیل نامتقارن بودن طیف در چیست؟ (آزاد ۸۴)

- (۱) چون یک الکترون در اوربیتال‌های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  می‌باشد، باعث بهم خوردن این تراز انرژی می‌گردد و طیف را نامتقارن می‌کند (اثر یان - تدر).
- (۲) چون لیگاند  $\text{H}_2\text{O}$  یک لیگاند ضعیف می‌باشد و نمی‌تواند روی ترازهای انرژی  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  اثر بگذارد و در تراز انرژی تغییری حاصل نمی‌شود و این باعث نامتقارن بودن طیف می‌شود.
- (۳) از اثر انتقال از  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  توسط UV باعث نامتقارن شدن پیک می‌شود.
- (۴) از انتقال الکترون به تراز  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  باعث بهم خوردن تراز انرژی و به وجود آمدن اثر یان - تدر می‌شود.

کله ۹- با اثر دادن میدان مغناطیسی بر روی طیف خط اتمی عنصر سدیم، شاهد چگونه طیفی خواهیم بود و چرا؟ (آزاد ۸۴)

- (۱) یک طیف پهنی که از ده خط درست شده است، می‌باشیم. زیرا ترم‌های  $S$  و  $P$  در میدان مغناطیسی (طبق اثر زیمنان) شکافته می‌شود.
- (۲) یک طیف پهن که از ۱۲ خط درست شده است، می‌باشیم. زیرا ترم‌های  $P$  به ۴ و ۶ تایی در میدان مغناطیسی شکافته می‌شود و ترم  $S$  به دوتایی تبدیل می‌شود.
- (۳) یک طیفی که از ۲ خط درست شده و رنگ زرد دارد. یکی انتقال  $D_1$ -line و دیگری انتقال  $D_2$ -line می‌باشد.
- (۴) یک طیفی که از ۲ خط درست شده، یکی انتقال  $P_1 \rightarrow S$  و دیگری نشر آن یعنی  $S \rightarrow P$  که رنگ زرد را از خود نشان می‌دهد.

(آزاد ۸۵)

کج ۱۰- علت رنگی بودن کمپلکس‌ها در چیست؟ مثلاً در  $O_h$ :

- ۱) به دلیل اینکه فلزات واسطه در کمپلکس‌ها شرکت دارند.
- ۲) به دلیل وجود لیگاند و انتقال الکترونی درون لیگاند می‌باشد.
- ۳) به دلیل اینکه انتقال الکترون از  $t_{2g}$  به  $e_g$  و برگشت آن در محدوده قابل رؤیت قرار دارد.
- ۴) انتقال الکترون از  $s$  به  $p$  می‌باشد.

(سراسری ۸۶)

کج ۱۱- جمله طیفی حالت پایه یون  $Mn^{2+}$  در دو حالت پر اسپین و کم اسپین در میدان الکترواستاتیک هشت وجهی از راست به چپ کدام است؟کج ۱۲- در تشخیص دو گونه  $cis-[Co(en)_2F_2]^+$  و  $trans-[Co(en)_2F_2]^+$  به کمک طیف بینی، عبارت کدام گزینه درست است؟

(سراسری ۸۶)

- ۱) شدت نوارهای جذبی سیس و ترانس در طیف بینی مرئی - فرابنفش با یکدیگر برابر است.
- ۲) به کمک طیف بینی مرئی - فرابنفش تشخیص این دو ایزومر از یکدیگر امکان پذیر است.
- ۳) تعداد نوارهای جذبی سیس و ترانس در طیف مرئی - فرابنفش با هم برابر است.
- ۴) نوارهای جذبی ایزومر سیس ضعیف تر از ایزومر ترانس است.

کج ۱۳- مقدار  $\beta$  میزان رانش‌های بین الکترونی را در یون مرکزی کمپلکس‌های فلزات واسطه نمایش می‌دهد. کدام گزینه صحیح است؟ (آزاد ۸۶)

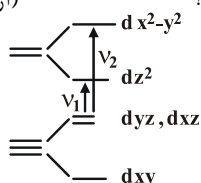
- ۱) برای مورد کمپلکس‌های با لیگاندهای  $\pi$ -دهنده مقدار  $\beta$  به واحد نزدیک تر است.
- ۲) در مواردی که  $\beta$  به واحد نزدیک تر می‌گردد، مقدار رانش الکترون - الکترون ماکزیمم است.
- ۳) برای مورد کمپلکس‌های با لیگاندهای  $\pi$ -پذیر همانند CN، مقدار  $\beta$  به واحد نزدیک تر است.
- ۴) هر سه مورد صحیح است.

(آزاد ۸۶)

کج ۱۴- کدام مورد صحیح است؟

- ۱) طیف‌های جذبی انتقال بار همیشه در انرژی‌های پایین اتفاق می‌افتد.
- ۲) باندهای انتقال بار و باندهای طیف‌های جذبی معمولاً در انرژی‌های پایین تر صورت می‌گیرند.
- ۳) طیف‌های جذبی در میدان‌های لیگاند قوی در انرژی‌های بالاتر و در منطقه نزدیک به فرابنفش اتفاق می‌افتد.
- ۴) طیف‌های انتقال بار معمولاً دارای شدت‌های بالایی نیستند.

(آزاد ۸۶)

کج ۱۵- در کمپلکس‌های  $M(CO)_5L$ ، تابش دهی  $\nu_1$  (شکل مقابل) موجب چه تغییری می‌گردد. گزینه صحیح کدام است؟

- ۱) تابش دهی  $\nu_1$  موجب تغییر پذیری (lability) لیگاند در امتداد Z می‌شود.
- ۲) تابش دهی  $\nu_1$  موجب تغییر پذیری لیگاند واقع در صفحه XY می‌شود.
- ۳) تابش دهی  $\nu_2$  موجب تغییر پذیری لیگاند واقع در امتداد محور Z می‌شود.
- ۴) تابش دهی  $\nu_1$  و  $\nu_2$  به هم وابسته‌اند.

(آزاد ۸۶)

کج ۱۶- طیف‌های الکترونی  $MnCl_4^{2-}$  و  $MnBr_4^{2-}$  همانند طیف الکترونی  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  است. کدام گزینه صحیح است؟

- ۱) انتقال الکترونی  $MnCl_4^{2-}$  و  $MnBr_4^{2-}$  اسپین قدغن ولی انتقال الکترونی  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  اسپین مجاز است.
- ۲) مقدار شدت نوارهای جذبی برای  $MnCl_4^{2-}$  و  $MnBr_4^{2-}$  بالاتر از مورد  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  است.
- ۳) کلیه انتقال در هر سه مورد  $d-d$  اسپین مجازند.
- ۴) ارتباطی بین انتقال در دو مورد وجود ندارد.

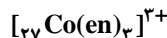
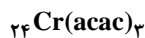
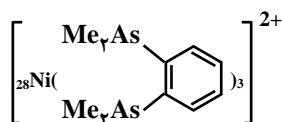
(سراسری ۸۷)

کج ۱۷- جمله طیفی حالت پایه کدام کمپلکس  ${}^1A_{1g}$  است؟



کدام گزینه درباره هر چهار کمپلکس زیر درست است؟ اتیلن دی آمین تتراستات = EDTA، اتیلن دی آمین = en و استیل استون = acac

(سراسری ۸۷)



(۱) هر چهار کمپلکس به شدت رنگی هستند.

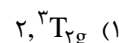
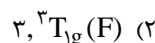
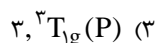
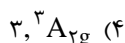
(۲) هر چهار کمپلکس از اثر لیگاند بر نمک مربوط به فلز واسطه در آن حالت اکسایش خاص تهیه می‌شوند.

(۳) تفکیک ایزومرهای نوری هر چهار کمپلکس به سادگی امکان‌پذیر است.

(۴) یکی از آنها پارامغناطیسی و سه تای دیگر دیامغناطیسی‌اند.

(سراسری ۸۷)

۱۹- جمله طیفی حالت پایه و تعداد جهش‌های مجاز برای آرایش الکترونی  $d^2$  در میدان هشت وجهی کدام است؟



(آزاد ۸۷)

۲۰- طیف UV ترکیب  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  متقارن نمی‌باشد، دلیل نامتقارن بودن آن مربوط به چیست؟

(۱) چون یک الکترون در  $t_{2g}$  و یک الکترون در  $e_g$  می‌باشد، باعث بهم خوردن تراز انرژی می‌گردد و طیف را نامتقارن می‌کند (اثر یان - تلو).

(۲) چون لیگاند  $\text{H}_2\text{O}$  ضعیف است و نمی‌تواند روی تراز انرژی  $t_{2g}$  اثر بگذارد و  $\Delta_0 > E_{\text{pair}}$  به این دلیل طیف نامتقارن است.

(۳) بر اثر انتقال الکترون از  $d_{xy}$  به  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  باعث نامتقارن شدن طیف می‌شود.

(۴) به دلیل انتقال الکترون به تراز  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  باعث از بین رفتن هم‌ترازی در  $e_g$  می‌شود و انحراف از هشت‌وجهی به وجود می‌آید (اثر یان - تلو).

(آزاد ۸۷)

۲۱- با تأثیر میدان مغناطیسی بر روی طیف خط اتمی عنصر سدیم چه تغییری حاصل می‌شود؟

(۱) هیچ تغییری در طیف سدیم که انتقال الکترون از S به P می‌باشد، به وجود نمی‌آید.

(۲) انتقال الکترون از  ${}^2S_{1/2}$  به  ${}^2P_{1/2}$  و  ${}^2P_{3/2}$  و برگشت آنها دو خط مشاهده می‌کنیم (اثر زیمنان) شکاف  ${}^2P_{1/2}$  و  ${}^2P_{3/2}$  بر اثر تأثیر میدان به وجود می‌آید.

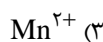
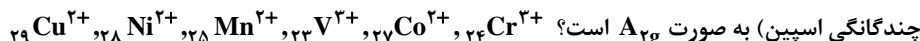
(۳) باعث از بین رفتن طیف می‌شود و انتقال الکترون صورت نمی‌گیرد.

(۴) میدان باعث شکافتگی  ${}^2S_{1/2}$ ،  ${}^2P_{1/2}$  و  ${}^2P_{3/2}$  می‌شود که حدود ۱۰ خط نزدیک به هم دیده می‌شود، نه یک خط (اثر زیمنان) که از انتقالات الکترون

S به P و برگشت آنها به وجود می‌آید.

۲۲- حالت پایه حاصل از شکافتگی جمله طیفی F در یک میدان الکترواستاتیک ضعیف هشت وجهی برای کدام یون‌های زیر (صرف نظر از

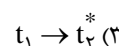
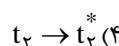
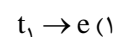
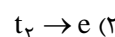
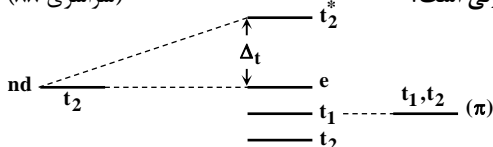
(سراسری ۸۸)



۲۳- در یون  $\text{MnO}_4^-$  چهار جهش الکترونی لیگاند به فلز در  $17700$ ،  $29500$  و  $30300$  و  $44400 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. با توجه به بخشی از

(سراسری ۸۸)

نمودار اوربیتال مولکولی که در زیر آمده است، رنگ ارغوانی پرمنگنات مربوط به کدام جهش الکترونی است؟



(سراسری ۸۸)

۲۴- عبارت کدام گزینه نادرست است؟

(۱) انرژی نوار انتقال بار در  $\text{MnO}_4^-$  بیشتر از این انرژی در  $\text{CrO}_4^{2-}$  است.

(۲) جهش الکترونی  $4s \rightarrow 4p$  در پتانسیم قوی‌تر از جهش  $4s \rightarrow 4d$  است.

(۳) کمپلکس  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  در مقایسه با  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  بی‌رنگ است.

(۴) جهش الکترونی d-d در  $[\text{NiI}_4]^{2-}$  قوی‌تر از جهش در  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  است.



کله ۲۵- کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$  با فرض تقارن تقریباً هشت وجهی دارای یک نوار جذبی ضعیف، دو نوار جذبی متوسط و یک نوار جذبی شدید است. منشأ این جهش‌ها به ترتیب کدام است؟ ( LF میدان لیگاند، LMCT انتقال بار از لیگاند به فلز) (سراسری ۸۸)

- ۱) یک نوار LF اسپین مجاز، ۲ نوار LF اسپین غیرمجاز و یک نوار جذبی LMCT
- ۲) یک نوار MLCT اسپین غیرمجاز، ۲ نوار LF اسپین مجاز و یک نوار جذبی LF
- ۳) یک نوار LF اسپین غیرمجاز، ۲ نوار LF اسپین مجاز و یک نوار جذبی LMCT
- ۴) یک نوار LF اسپین غیرمجاز، ۲ نوار LF لاپورت مجاز و یک نوار جذبی LMCT

کله ۲۶- با اثر دادن میدان مغناطیسی بر روی طیف خط اتمی عنصر سدیم ما شاهد چگونه طیفی خواهیم بود و این اثر چه نام دارد؟ (آزاد ۸۸)

۱) یک طیف که از دو خط درست شده یکی انتقال  $S_1 \rightarrow P_1$  و دیگری نشر آن  $P \rightarrow S$  که رنگ زرد را از خود نشان می‌دهد و این افکت را زیمان می‌گویند.

۲) یک طیف که از دو خط درست شده و رنگ زرد دارد و انتقالات  $D_1 - line$  و  $D_2 - line$  می‌باشد و این اثر را دو رنگ‌نمایی می‌گویند.

۳) یک طیف که مربوط به جذب است و یک طیف مربوط به نشر و رنگ زرد دارد و این افکت را حالت گازی می‌گویند.

۴) یک طیف پهنی که از ده خط درست شده است، زیرا ترم‌های  $S$  و  $P$  در حوزه میدان مغناطیسی شکافته می‌شود و این اثر را افکت زیمان می‌نامند.

کله ۲۷- نور قطبیده را تعریف کنید. (آزاد ۸۸)

۱) نور قطبیده نوری است که توسط منشور تک‌فام شده است.

۲) نور قطبیده نوری است که در سطح می‌چرخد.

۳) نور قطبیده از دو نور راست و چپ‌گردان که نسبت به هم انانتیومر هستند و با ترکیباتی که فعالیت نوری دارند، مثل یک ماده انانتیومر عمل می‌کند.

۴) نور قطبیده نوری است که مثل ماوراء بنفش باعث انتقال الکترون می‌شود.

کله ۲۸- جمله طیفی حالت پایه برای کمپلکس  $[\text{FeCl}_4]^-$  کدام است؟ (سراسری ۸۹)

- ۱)  ${}^6E_g$  (۱)      ۲)  ${}^2T_{2g}$  (۲)      ۳)  ${}^6A_{1g}$  (۳)      ۴)  ${}^6A_{2g}$  (۴)

کله ۲۹- توصیف کدام گزینه نادرست است؟ (سراسری ۸۹)

۱) یون  $[\text{FeI}_6]^{3-}$  ناپایدار است و تشکیل نمی‌شود.

۲) یون  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  زرد رنگ است و این رنگ مربوط به جهش انتقال بار است.

۳) یون  $[\text{FeBr}_6]^{3-}$  قهوه‌ای رنگ است و این رنگ مربوط به جهش انتقال بار است.

۴) یون  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  بی‌رنگ است، جهش  $d \rightarrow d$  آن مجاز و جهش انتقال بار آن در فرابنفش صورت می‌گیرد.

کله ۳۰- جمله طیفی حالت پایه کدام کمپلکس به صورت  ${}^1A_{1g}$  است؟ (سراسری ۹۰)

- ۱)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (۱)      ۲)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  (۲)      ۳)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (۳)      ۴)  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  (۴)

کله ۳۱- طیف جذبی  $\text{VCl}_4$  یک پیک در  $1100 \text{ nm}$  دارد، طول موج طیف جذبی  $\text{VCl}_6^{2-}$  کدام است؟ (سراسری ۹۰)

- ۱)  $489 \text{ nm}$  (۱)      ۲)  $552 \text{ nm}$  (۲)      ۳)  $2200 \text{ nm}$  (۳)      ۴)  $2475 \text{ nm}$  (۴)

کله ۳۲- جمله طیفی حالت پایه برای یون کمپلکس  ${}^2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  کدام است؟ (سراسری ۹۰)

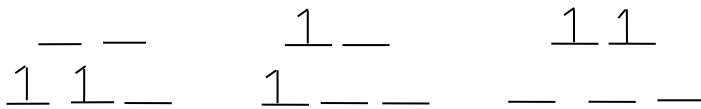
- ۱)  $E_g$  (۱)      ۲)  $B_{2g}$  (۲)      ۳)  $T_{2g}$  (۳)      ۴)  $T_{1g}$  (۴)



## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل دهم

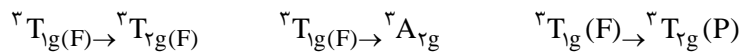
۱- گزینه «۳» اوربیتال‌های  $f$  که در عناصر واسطه گروه لاتانیدها وجود دارند، اوربیتال‌های عمقی هستند و برهمکنش بسیار کمی با لیگاندها دارند. از این رو، تأثیری روی طیف کمپلکس‌ها نخواهند داشت. برخلاف اوربیتال‌های  $d$  که روی این کمپلکس تأثیرگذار هستند. اتم مرکزی لانتانیم در کمپلکس  $La(H_2O)_9^{3+}$  دارای اوربیتال‌های  $f$  و آرایش الکترونی لایه ظرفیت  $d^0$  می‌باشد که طیف الکترونی آن به طیف الکترونی حالت‌های اتمی شبیه است.

۲- گزینه «۴» با توجه به اینکه  $V^{3+}$  در کمپلکس  $V(H_2O)_6^{3+}$ ، آرایش الکترونی  $d^2$  دارد، انتقالات مجاز آن به صورت زیر می‌باشد:



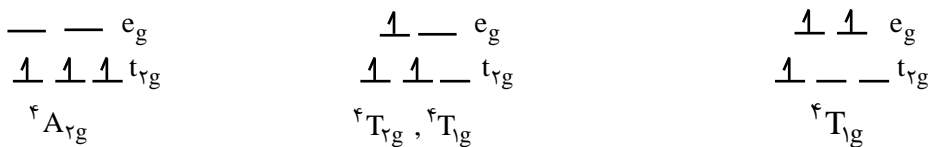
ترم پایه :  ${}^3T_{1g}(F)$   ${}^3T_{2g}(F)$   ${}^3A_{2g}$

سه جهش الکترونی  $d \rightarrow d$  مجاز برای این کمپلکس وجود دارد:

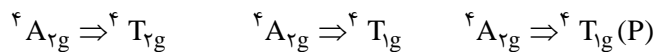


بنابراین گزینه ۴، گزینه صحیح است.

۳- گزینه «۱» آرایش الکترونی  $Cr^{3+}$  در یک میدان هشت‌وجهی به صورت  $d^3$  می‌باشد که دارای انتقالات مجاز به صورت زیر است:



سه الکترون در تراز  $t_{2g}$  می‌توانند به تراز  $e_g$  در حالت‌های نشان داده شده، انتقال یابند. همان طور که مشاهده می‌شود یون  $Cr^{3+}$  می‌تواند سه جهش الکترونی ممکن داشته باشد:



۴- گزینه «۴» هنگامی که اوربیتال‌های یک یون فلز در حضور یک میدان بارهای منفی با تقارن غیرکروی (لیگاندهای اطراف) قرار گیرند، اوربیتال‌هایی که لپ‌های آنها در فضای میان مسیر نزدیک شدن لیگاندها قرار دارد، دافعه بیشتری با لیگاندها احساس خواهند کرد. در نتیجه انرژی این اوربیتال‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی به منظور حفظ توازن، انرژی اوربیتال‌های دیگر کاهش می‌یابد. بنابراین اوربیتال‌هایی که در یون فلز آزاد هم انرژی بودند، تحت تأثیر لیگاندهای نزدیک شونده شکافته می‌شوند. در ساختار دو هرمی مثلثی با تقارن  $D_{3h}$ ، اوربیتال  $d_{z^2}$  که دانسیته الکترونی آن در راستای محور  $Z$  گسترده شده است، دافعه بیشتری با لیگاندها احساس خواهد کرد و انرژی آن افزایش می‌یابد. اوربیتال‌های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  که دارای مؤلفه‌های  $x$  و  $y$  هستند نیز، تحت تأثیر دافعه لیگاندهایی که در امتداد سطح نزدیک می‌شوند، قرار می‌گیرند. در نتیجه ۵ اوربیتال  $d$  در ساختار دوهرمی مثلثی به سه تراز به صورت  $(d_{z^2})$   $(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$  شکافته می‌شوند. شکافتگی اوربیتال‌های  $p$  این ساختار نیز به صورت  $(p_z)$   $(p_x, p_y)$  به دو تراز شکافته می‌شوند. اوربیتال  $p_z$  به دلیل داشتن مؤلفه  $Z$ ، بیشتر تحت تأثیر لیگاندها قرار می‌گیرد و انرژی آن افزایش می‌یابد.

۵- گزینه «۱» عموماً برانگیختگی‌های الکترونی در کمپلکس‌های فلزی در ناحیه مرئی و نیز در ناحیه فرابنفش از طیف (یعنی در گستره  $10000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $50000 \text{ cm}^{-1}$ ) رخ می‌دهد. در این ناحیه از طول موج، نور به چند دلیل به وسیله کمپلکس جذب می‌شود. انواع طیف‌های جذبی برای کمپلکس‌ها عبارتند از:

(الف) طیف‌های لیگاند: برخی لیگاندها در ناحیه فرابنفش دارای جذب‌های مشخصی هستند. مانند لیگاند آب و برخی لیگاندهای آلی مانند پیریدین، اتانول و غیره.  
(ب) طیف‌های یون مخالف: یون همراه با یون کمپلکس را یون مخالف گویند که مانند لیگاندها از خود جذب نشان می‌دهد.  
(ج) طیف‌های انتقال بار (CT): انتقالات میان اوربیتال‌هایی که عمدتاً به فلز و لیگاند تعلق دارند، ممکن است در برخی کمپلکس‌ها رخ دهد که موجب تغییر مکان مرکز الکتریکی مولکول می‌شوند. این جهش‌ها از نظر قاعده تقارن و اسپین مجازند و در مقایسه با نوارهای میدان لیگاند دارای شدت جذب بالایی هستند. گاهی اوقات منشأ رنگ کمپلکس‌ها به وسیله نوارهای انتقال بار قابل توجیه است.

د) طیف‌های میدان لیگاند: انتقالات میان اوربیتال‌های  $d$  از فلز (که به وسیله میدان لیگاند شکافته می‌شوند) طیف‌های میدان لیگاند را تولید می‌کنند. این طیف‌ها را طیف  $d-d$  می‌نامند. از آنجایی که انرژی این نوارها به وسیله قدرت میدان لیگاند مشخص می‌شود با تعویض لیگاندهای سری اسپکتروشیمیایی در کمپلکس‌ها جابه‌جا می‌شوند. در این تست تنها در کمپلکس  $[CrO_4]^{2-}$  انتقال بار CT وجود دارد. همان طور که می‌دانیم شدت انتقال بار CT از شدت انتقالات  $d-d$  بیشتر است.

۶- گزینه «۳» آرایش الکترونی  $Mn^{2+}$  در کمپلکس  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  به صورت  $d^5$  پر اسپین می‌باشد.

$$d^5: \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$$

$$m_l: 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

$$L = \sum m_l = (2) \times 1 + (1) \times 1 + (0) \times 1 + (-1) \times 1 + (-2) \times 1 = 0 \Rightarrow S: \text{ترم طیفی} \left. \vphantom{L} \right\} \Rightarrow {}^6S \quad \text{ترم حالت پایه:}$$

$$S = \sum m_s = 5 \left( \frac{1}{2} \right) = \frac{5}{2} \Rightarrow +1 = \text{تعداد الکترون فرد} = 2s + 1 = \text{چندگانگی کل} = \frac{5}{2}$$

وقتی  $L = 0$  باشد، نشان‌دهنده ترم طیفی  $S$  است.

$$\text{از طرفی: } J = (L + S), \dots, |L - S| \rightarrow J = \frac{5}{2}$$

با توجه به شکل کلی جمله طیفی  $z^{2s+1}L_{\frac{5}{2}} \leftarrow {}^6S_{\frac{5}{2}}$ . لذا ترم طیفی در حالت پایه کمپلکس  ${}^6S_{\frac{5}{2}}$  می‌باشد که کلیه جهش‌های آن از نظر اسپین غیرمجازند.

۷- گزینه «۲» اوربیتال‌هایی که دافعه بیشتری را احساس کنند، انرژی آنها افزایش می‌یابد. در اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  دانسیته الکترونی آن در راستای محورهای  $x$  و  $y$  به عبارتی در راستای نزدیک شدن لیگاند است، در معرض دافعه بیشتری قرار دارد. بنابراین بیشترین انرژی را دارد. سپس اوربیتال  $d_{xy}$  که دانسیته الکترونی آن در بین محورهای  $x$  و  $y$  گسترده شده است، قرار می‌گیرد.

۸- گزینه «۱» طبق قضیه یان - تلر هر سیستم مولکولی غیرخطی در یک حالت الکترونی هم‌تراز بی‌ثبات بوده، تحت تأثیر برخی انواع انحراف، از تقارن و انرژی آن کاسته شده و حالت هم‌ترازی از بین می‌رود. در کمپلکس  $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  آرایش الکترونی  $d^1$  را دارد که این کمپلکس انحراف یان - تلر با حالت  $Z-in$  را دارد. وجود انحراف یان - تلر در نتیجه عدم تقارن در اشغال تراز  $t_{2g}$  سبب می‌شود که اوربیتال‌های  $d$  این تراز هم انرژی نباشند و در نتیجه دو انتقال نزدیک به هم دیده می‌شود. در واقع طیف جذبی کمپلکس‌هایی که این انحراف را دارند با آنها بی‌کیسه‌اند، متفاوت است. به جای به‌دست آوردن یک منحنی گوسین، به علت انحراف تنها منحنی که به صورت شانه است، درمی‌آید.

۹- گزینه «۱» آرایش الکترونی اتم سدیم به صورت روبه‌رو می‌باشد:  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1$  در لایه آخر یک الکترون وجود دارد که دو خط طیفی جذبی و نشری را نشان می‌دهد. البته در حضور میدان مغناطیسی اثر زیمنان مشاهده می‌شود که شکافتگی ترم‌های طیفی را نشان می‌دهد.

۱۰- گزینه «۳» یکی از دلایل رنگی بودن کمپلکس‌ها انتقالات الکترونی  $d-d$  می‌باشد. انتقالات میان اوربیتال‌های  $d$  از فلز (که به وسیله میدان لیگاند شکافته می‌شوند)، طیف‌های میدان لیگاند را تولید می‌کنند، این طیف‌ها را طیف  $d-d$  می‌نامند. جهش‌های الکترونی  $d-d$  کمپلکس‌های فلزهای واسطه در بسیاری از موارد منجر به تنوع رنگ در این کمپلکس‌ها می‌شود. از آنجا که انرژی این نوارها به وسیله قدرت میدان لیگاند مشخص می‌شود و با تعویض لیگاندهای سری اسپکتروشیمیایی جابه‌جا می‌شوند، آنها را به طور معمول نوارهای میدان لیگاند ( $LF$ ) می‌نامند. اگر شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  کم باشد، نوارهای جذبی  $d-d$  در ناحیه زیر قرمز نزدیک و چنانچه شکافتگی زیاد باشد، در ناحیه فرابنفش ظاهر می‌شوند. اما به طور معمول این نوارها در گستره مرئی دیده می‌شوند و تنوع رنگ‌های زیبای بیشتر کمپلکس‌های فلزات واسطه ناشی از این نوارهاست.

۱۱- گزینه «۱»  $Mn^{2+}$  به صورت آرایش  $d^5$  می‌باشد که در حالت پراسپین و کم اسپین آن می‌توان گفت: آرایش آن به صورت زیر است:

$$\left. \begin{array}{l} A_{2g} \times A_{2g} = A_{1g} \\ Mn^{2+} (پراسپین): (t_{2g})^3 (e_g)^2 \Rightarrow \\ \text{از طرفی: } 2s + 1 = 2 \times \left( \frac{5}{2} \right) + 1 = 6 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^6A_{2g}$$



$$\text{Mn}^{2+} (\text{کم اسپین}) : (t_{2g})^3 (e_g)^2 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} A_{2g} \times T_{1g} = T_{2g} \\ \text{از طرفی: } 2g + 1 = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow {}^2T_{2g}$$

۱۲- گزینه «۲» ایزومر سیس به دلیل تقارن پایین‌تر و نداشتن مرکز تقارن شدت جذب بیشتری دارد و تعداد نوارهای جذبی مجاز آن نیز بیشتر است. پس هر ۳ گزینه (۱)، (۳) و (۴) نادرست می‌باشند. اما به دلیل تفاوت در نوارهای جذبی این دو ایزومر و نیز شدت جذب آن‌ها در ناحیه UV امکان تشخیص آن‌ها در روش طیف سنجی مرئی - فرابنفش وجود دارد. در نتیجه فقط گزینه (۲) پاسخ صحیح می‌باشد.

۱۳- گزینه «۲» در نمودارهای تانابه- سوگانو انرژی E به صورت E/B و قدرت میدان به صورت  $\Delta_0/B$  بیان می‌گردد. مقدار B برای یک کمپلکس همواره کوچک‌تر از مقدار مربوط به یون آزاد است. این مشاهده به اثر نفلوکس یا نفلوکسیتی نسبت داده می‌شود. اثر نفلوکسیتی عبارت است از نامستقر شدن الکترون‌های فلز روی اوربیتال‌های مولکولی که هم فلز و هم لیگاند را در بر می‌گیرند.

در نتیجه اثر نفلوکس یا نفلوکسیتی یا انبساط ابری میانگین دافعه الکترونی به مقداری کاهش می‌یابد که با  $B'$  نشان داده می‌شود (مقدار  $B'$  از B کمتر است). نسبت  $\beta = \frac{B'}{B}$  را نسبت نفلوکس یا نفلوکسیتی می‌نامند که همواره کوچک‌تر از واحد (۰/۹ - ۰/۶) است. این مقدار با افزایش عدم استقرار الکترون‌ها کاهش می‌یابد و با افزایش دافعه بین الکترونی در یون‌های فلز واسطه نفلوکس  $\beta$  افزایش می‌یابد و به واحد نزدیک می‌شود.

۱۴- گزینه «۳» یکی از عوامل تأثیرگذار روی شکافتگی اوربیتال‌های d، ماهیت لیگاند می‌باشد. هرچه لیگاند میدان قوی‌تر داشته باشد، انرژی پایداری میدان بلور بیشتر خواهد شد و انتقالات بین ترازها نیاز به انرژی بیشتری خواهد داشت. به عبارتی هرچه لیگاند میدان قوی‌تر داشته باشد، نوارهای جذبی در انرژی‌های بالاتری ظاهر می‌شوند و ممکن است تا نزدیکی منطقه فرابنفش کشیده شوند.

۱۵- گزینه «۱» تابش‌دهی در فرکانس  $D_1$  الکترون را از تراز  $d_{\pi}$  به تراز خالی  $\sigma_{(Z)}^*$  می‌برد که در آنجا به تغییرپذیر شدن لیگاندها در راستای Z کمک می‌کند. تابش‌دهی در  $\nu_2$  صفحه xy را تغییرپذیر می‌کند.

۱۶- گزینه «۲» از آنجایی که کمپلکس‌های چهاروجهی فاقد مرکز تقارن هستند، قاعده‌ی لاپورت در مورد آنها صدق نمی‌کند. به عبارتی قاعده لاپورت سست می‌شود، لذا انتقالات d-d در آنها قوی است. همچنین باید به این نکته توجه داشت که شدت نوارهای جذبی کمپلکس‌های چهاروجهی بیشتر از هشت‌وجهی است. بنابراین کمپلکس‌های  $\text{MnCl}_4^{2-}$  و  $\text{MnBr}_4^{2-}$  که چهاروجهی هستند، مقدار شدت باندهای جذبی آن از  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  هشت‌وجهی بیشتر است. بنابراین گزینه ۲، گزینه مورد نظر است.

۱۷- گزینه «۲» آرایش الکترونی فلز مرکزی در کمپلکس‌های گزینه (۱) تا (۴) به ترتیب عبارت‌اند از:  $\text{Co}^{2+} (d^7_{\text{کم اسپین}})$ ،  $\text{Co}^{3+} (d^6_{\text{کم اسپین}})$ ،  $\text{Mn}^{2+} (d^5)$  و  $\text{Ni}^{2+} (d^8)$ . حال توجه می‌کنیم که از ما جمله طیفی  ${}^1A_{1g}$  را خواسته است، یعنی حداکثر چندگانگی برابر ۱ یعنی  $2s + 1 = 1$  و به عبارت دیگر  $\sum s = 0$  یا  $s = 0$ . پس آرایش مورد نظر نباید دارای الکترون منفرد باشد. پس اولاً قطعاً گزینه (۱) و (۳) یعنی  $d^5$  و  $d^7$  نمی‌تواند باشد. ثانیاً، در گزینه (۴) یعنی آرایش  $d^8$  که به صورت  $(t_{2g})^6 (e_g)^2$  است به دلیل داشتن ۲ الکترون منفرد  $s = 2 \times \frac{1}{2} = 1$  است. پس می‌ماند گزینه (۲) که (کم اسپین)  $d^6$  بوده و به صورت  $(t_{2g})^6 (e_g)^0$  است و  $\sum s = s = 0$  و البته جمله طیفی آن نیز  $A_{1g}$  با چندگانگی اسپین به صورت  ${}^1A_{1g}$  می‌باشد.

۱۸- گزینه «۳» گزینه (۱) نادرست است؛ زیرا کاتیون  $\text{Ca}^{2+}$  اصلاً الکترون در تراز d ندارد و در نتیجه رنگی نمی‌باشد.

گزینه (۲) نیز نادرست است؛ زیرا اولاً اصلاً فلز  $\text{Ca}^{2+}$  یک فلز واسطه نیست. ثانیاً روش تهیه  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  در گزینه (۲) غلط می‌باشد.

گزینه (۳) صحیح بوده و تفکیک ایزومرهای نوری این کمپلکس‌ها به سادگی امکان‌پذیر است. در نتیجه پاسخ صحیح گزینه (۳) می‌باشد.

گزینه (۴) نیز نادرست است؛ زیرا دو کمپلکس  $\text{Cr}^{3+} (d^3)$  و  $\text{Ni}^{2+} (d^8)$  پارامغناطیس و دو کمپلکس  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Co}^{3+} (d^6)$  (کم اسپین) دیامغناطیس هستند.

۱۹- گزینه «۲» همانند آنچه در متن کتاب آمده است بدون حضور میدان هشتوجهی، آرایش  $d^2$  جمله طیفی  ${}^3F$  دارد زیرا:

$$\left. \begin{aligned} L = \sum m_l = 2+1+0 = 3 \rightarrow F \\ S = \sum m_s = 2 \times \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow 2s+1 = 3 \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{نماد طیفی } {}^3F \quad (\text{بدون حضور میدان } O_h)$$

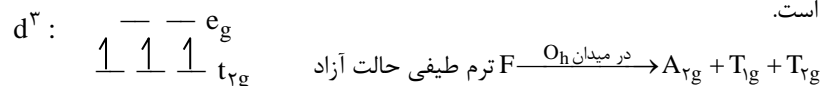
اما نماد  ${}^3F$  با قرار گرفتن در میدان هشتوجهی به نمادهای طیفی  ${}^3T_{1g}(F)$ ،  ${}^3T_{2g}$ ،  ${}^3A_{2g}$  شکافته می‌شود و حالت پایه آن نیز در مورد  $d^2$  نماد طیفی  ${}^3T_{1g}(F)$  می‌باشد. در این حالت سه جهش مجاز همان‌طور که در شکل زیر دیده می‌شود به ترتیب عبارت‌اند از:



۲۰- گزینه «۴» یون  $Ti^{3+}$  با آرایش  $d^1$  دارای انحراف یان-تلاز نوع  $Z-in$  می‌باشد. بنابراین شکافتگی در اوربیتال‌های  $d^1$  به وجود می‌آید. انتقالی که بر اثر این ناهم‌ترازی به وجود می‌آید، باعث نامتقارن شدن طیف می‌شود.

۲۱- گزینه «۴» اثر میدان مغناطیسی باعث شکافتگی ترازهای انرژی می‌شود. بر اثر میدان مغناطیسی ترازهای  $P$  شکافته می‌شوند.

۲۲- گزینه «۱» ترم طیفی ترازهای نیمه‌پر در میدان هشتوجهی (همچون  $t_{2g}$ ) و در میدان چهاروجهی (مانند  $e^2$ )، نماد طیفی  $A_{2g}$  می‌باشد. در میان کاتیون‌های داده شده  $Cr^{3+}$  با آرایش  $d^3$  بدون حضور میدان هشتوجهی  ${}^4F$  است که در میدان هشتوجهی به ترازهای  ${}^4T_{1g}$ ،  ${}^4T_{2g}$  و  ${}^4A_{2g}$  شکافته می‌شود. همان‌طور که در نکته گفتیم در مورد  $d^3$  حالت پایه آن  ${}^4A_{2g}$  است.



۲۳- گزینه «۱» اوربیتال‌های  $e$  و  $t_2^*$  از اوربیتال‌های  $d$  اتم  $Mn$  به وجود آمده و خالی از الکترون می‌باشند؛ زیرا عدد اکسایش منگنز  $+7$  است. انتقال الکترون می‌تواند از  $t_1$  یا  $t_2$  به  $e$  یا  $t_2^*$  انجام شود. در  $MnO_4^-$  رنگ ارغوانی به دلیل جهش انتقال بار لیگاند به فلز می‌باشد که در ناحیه مرئی واقع شده است و چون ناحیه مرئی از تقریباً  $25000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $14000 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد، بنابراین رنگ شدید ارغوانی مربوط به جهش مشاهده شده در  $17700 \text{ cm}^{-1}$  است که بین جهش‌های مشاهده شده کمترین اختلاف انرژی را دارد. از بین چهار جهش ممکن اشاره شده بر اساس نمودار کمترین اختلاف انرژی مربوط به جهش  $t_1 \rightarrow e$  می‌باشد.

۲۴- گزینه «۱» در یون پرمنگنات ( $MnO_4^-$ ) آرایش  $Mn^{+7}$   $d^0$  دارد و در یون کرومات نیز  $Cr^{+6}$   $d^0$  آرایش  $d^0$  دارد، به این ترتیب هر دو آن‌ها فقط جهش از نوع لیگاند به فلز یا LMCT دارند. اما هرچه عدد اکسایش اتم مرکزی بیشتر باشد این انتقال بار الکترون از لیگاند به فلز راحت‌تر و در نتیجه کم‌انرژی‌تر می‌باشد. پس گزینه (۱) نادرست بوده و این گزینه پاسخ مورد نظر سؤال می‌باشد. سایر گزینه‌ها نیز کاملاً عبارتی صحیح می‌باشند.

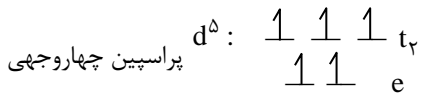
۲۵- گزینه «۳» در این کمپلکس ( $Co^{3+}(d^6)$ ) با بیگانه  $NH_3$  به صورت کم‌اسپین دارای آرایش  $(t_{2g})^6$  می‌باشد و نوار جذبی ضعیف آن از نظر اسپین غیرمجاز است. دو نوار جذبی متوسط آن نیز از نظر اسپین مجاز ولی طبق قاعده لاپورت ممنوع می‌باشند. نوار جذبی شدید نیز مربوط به انتقال بار لیگاند به فلز یا LMCT می‌باشد.

۲۶- گزینه «۴» مهم‌ترین عامل در شکافتگی خط طیف اتمی سدیم مربوط به اثر زیمان است.



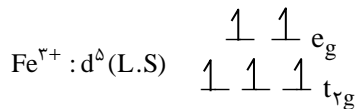
۲۷- گزینه «۳» نور قطبیده نوری است که فقط در یک صفحه عمود بر محور انتشار خود ارتعاش دارد. جسمی را فعال نوری گویند که اگر یک شعاع نور قطبیده از درون آن عبور کند، سطح قطبش نور را انحراف دهد. محلول برخی از کمپلکس‌ها، صفحه قطبش نور قطبیده را در جهت ساعت‌گرد یا پادساعت‌گرد می‌چرخانند. این کمپلکس‌ها، فعال نوری هستند.

۲۸- گزینه «۳» ابتدا توجه شود که در تقارن چهار وجهی به دلیل عدم وجود مرکز تقارن اندیس  $g$  یا  $u$  در نمادها قرار داده نمی‌شود ولی در تمام گزینه‌ها به صورت اشتباه اندیس  $g$  قرار داده شده که به هر حال آن را نادیده می‌گیریم. اما برای یافتن پاسخ موردنظر تست، باید گفت در این ترکیب  $Fe^{3+}$  آرایش  $d^5$  داشته که به علت تقارن چهاروجهی میدان ضعیف و پراسپین می‌باشد.



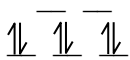
پس تمام اوربیتال‌های  $d$  همان‌طور که در شکل نشان داده شده یکنواخت اشغال شده و جمله طیفی آن  $A$  می‌شود. ( $\Sigma L = 0$ ). از طرفی چندگانگی اسپین نیز برابر  $2S + 1 = 2(\frac{5}{2}) + 1 = 6$  می‌باشد در نتیجه جمله طیفی حالت پایه  ${}^6A_1$  می‌باشد.

۲۹- گزینه «۴» همه کمپلکس‌های هالید آهن داده شده در گزینه‌ها آرایش  $d^5$  پراسپین دارند (زیرا لیگاند هالیدها میدان ضعیف ایجاد می‌کنند) در نتیجه آرایش الکترونی یکنواخت داریم.



حال اگر طبق گزینه (۴) جهش  $d \rightarrow d$  بخواهد انجام شود باید دو تا از الکترون‌ها جفت شوند که از نظر اسپین این جهت غیرمجاز می‌باشد. پس جهش  $d \rightarrow d$  در  $[FeF_6]^{3-}$  مجاز نیست و توصیف گزینه (۴) نادرست است.

۳۰- گزینه «۴» توجه شود که آرایش  $d^6$  کم‌اسپین در میدان هشت‌وجهی، جمله طیفی حالت پایه به صورت  ${}^1A_{1g}$  می‌دهد.



( $d^6(1s) \text{ oh}$  در میدان  ${}^1A_{1g}$ )

۳۱- گزینه «۱»  $VCl_4$  دارای ساختار  $T_d$  و  $VCl_6$  دارای ساختار  $O_h$  می‌باشد. رابطه انرژی شکافتگی و تبدیل این دو ساختار به صورت زیر است:

$$\Delta T_d = \frac{4}{9} \Delta O_h \Rightarrow h \frac{C}{\delta_{T_d}} = \frac{4}{9} h \frac{C}{\delta_{O_h}} \Rightarrow \delta_{O_h} = \frac{4}{9} \delta_{T_d} \Rightarrow \delta_{O_h} = \frac{4}{9} \times 1100 = 489 \text{ nm}$$

۳۲- گزینه «۳»  $Fe(OH)_2$  دارای آرایش  $d^6$  پراسپین می‌باشد که در میدان  $O_h$  جمله طیفی حالت پایه آن  ${}^5T_{2g}$  می‌باشد. البته به صورت  $d^6$  کم‌اسپین نیز در میدان  $O_h$  جمله طیفی حالت پایه آن  ${}^1A_{1g}$  می‌باشد.

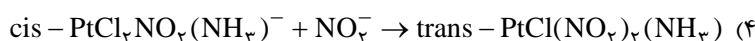
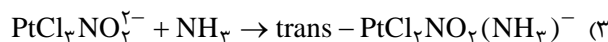
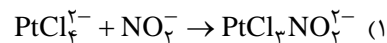
## فصل یازدهم

## « سینتیک شیمیایی و مکانیسم واکنش‌های ترکیبات کوئوردیناسیون »

## تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل یازدهم

(سراسری ۷۹)

کج ۱- با توجه به اثر ترانس، محصول به دست آمده در کدام واکنش نادرست است؟



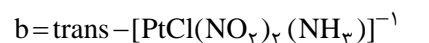
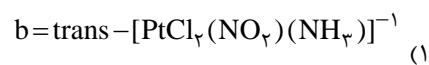
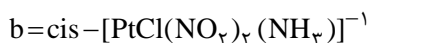
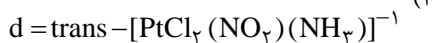
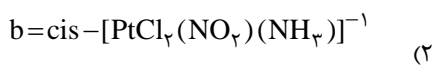
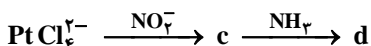
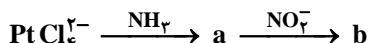
(آزاد ۸۱)

کج ۲- کدام کمپلکس تغییرپذیر است؟



(آزاد ۸۱)

کج ۳- با توجه به اثر ترانس در واکنش‌های مقابل:



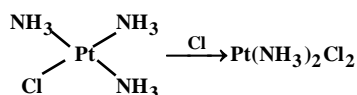
(آزاد ۸۲)

کج ۴- کدام یون کمپلکس زیر تغییرپذیر (Labile) است؟



(آزاد ۸۵)

کج ۵- اگر در واکنش استخلافی زیر فقط یکی از آمونیاک‌ها را تعویض کنیم، کدام ایزومر حاصل می‌شود و چرا؟



(۱) فقط ایزومر ترانس حاصل می‌شود، به دلیل اثر ترانس

(۲) فقط ایزومر ترانس حاصل می‌شود، به دلیل اثر فضایی که کلر دارد.

(۳) فقط ایزومر cis، به دلیل اثر  $\text{NH}_3$  و اثرپذیری آن با فلز Pt

(۴) فقط ایزومر cis، به دلیل اینکه اثرپذیری (cis-cis) آمونیاک - آمونیاک کمتر از کلر - کلر می‌باشد.

(سراسری ۸۶)

کج ۶- کدام یک از ترکیبات زیر از نظر تبادل یک یا چند مولکول آب در محلول آبی حاوی  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  پایدار است؟کج ۷- در واکنش:  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{Cl}^-$  در صورتی که  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} = 0/001$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 0/2$  و  $0/4 \text{ mol}$  باشد، کدام گزینه صحیح است؟

(آزاد ۸۶)

باشد، کدام گزینه صحیح است؟

(۱) سرعت با افزایش  $\text{NH}_3$  تغییر نمی‌یابد.(۲) سرعت با افزایش  $\text{NH}_3$  افزایش می‌یابد.(۳) سرعت با افزایش  $\text{NH}_3$  کاهش می‌یابد.

(۴) اصولاً واکنشی صورت نمی‌گیرد.

کج ۸- محصول هیدرولیز اسیدی ایزومر ترانس  $[\text{CoXClen}]^+$  با  $\text{X} = \text{NCS}^-$  محتوی  $50\% - 30\%$  محصول cis است در حالی که با  $\text{X} = \text{NO}_2^-$  محصول

(آزاد ۸۶)

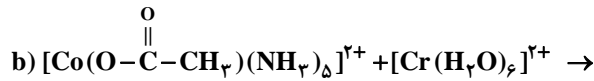
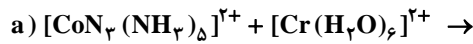
محصول، صددرصد ترانس است. کدام گزینه صحیح است؟

(۱) برای  $\text{X} = \text{NCS}^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}2$  و برای  $\text{X} = \text{NO}_2^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}1$  است.(۲) برای  $\text{X} = \text{NCS}^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}1$  و برای  $\text{X} = \text{NO}_2^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}2$  است.(۳) برای  $\text{X} = \text{NCS}^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}1$  و برای  $\text{X} = \text{NO}_2^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}1$  است.(۴) برای  $\text{X} = \text{NCS}^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}2$  و برای  $\text{X} = \text{NO}_2^-$  مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}2$  است.



(آزاد ۸۶)

۹- سرعت انجام واکنش اکسید و احیاء در واکنش زیر با ذکر علت مقایسه شود، کدام مورد صحیح است؟



(۱) سرعت مورد a و مورد b با هم یکی است. چون که در هر مورد لیگاند پل دهنده وجود دارد.

(۲) سرعت برای مورد a بزرگتر از b است. چون که ازت دهنده الکترون بهتری است.

(۳) سرعت برای مورد b بزرگتر از مورد a است. چون که  $NH_3^-$  با توجه به متعامد بودن پیوندهای  $\pi$  به انتقال الکترون کمک می‌کند.

(۴) سرعت a و b با هم یکی است. زیرا در هر دو مورد  $Co^{III}$  بی‌اثر و  $Cr^{II}$  فعال است.

(آزاد ۸۶)

۱۰- واکنش احیای  $Co_{aq}^{III}$  به وسیله  $Co^{II}$  به کندی صورت می‌گیرد، علت چیست؟

(۱)  $Co^{II}$  احیاءکننده خوبی نیست.

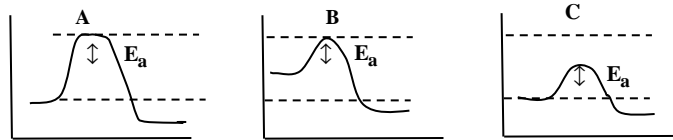
(۲)  $Co^{III}$  بی‌اثر و  $Co^{II}$  فعال است.

(۳)  $Co^{III}$  و  $Co^{II}$  هر دو هشت‌وجهی هستند.

(۴) عامل پل دهنده‌ای وجود ندارد تا از طریق آن انتقال الکترون میسر شود.

(آزاد ۸۷)

۱۱- کدام یک از حالت‌ها ترسیم شده اثر ترانس ضعیف، ترانس قوی و نفوذ ترانس می‌باشد؟



(۱) A اثر ترانس قوی

B اثر ترانس ضعیف

C نفوذ ترانس

(۲) A اثر ترانس قوی

B اثر و نفوذ ترانس

C اثر ترانس ضعیف

(۳) A اثر ترانس قوی

B اثر ترانس قوی

C نفوذ ترانس

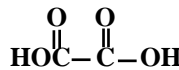
(۴) A اثر ترانس ضعیف

B اثر و نفوذ ترانس

C اثر ترانس قوی

(آزاد ۸۷)

۱۲- در واکنش  $Pt(NH_3)_2(OH)_2$  با اسید اگزالیک



دو مول اسید اگزالیک مصرف می‌شود. دلیل آن را ارائه کنید.

(۱) چون مولکول  $Pt(NH_3)_2(OH)_2$  دو گروه OH دارد و با دو مول اسید اگزالیک تولید استر می‌کند.

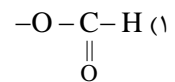
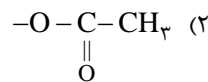
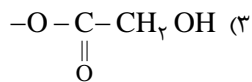
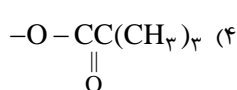
(۲) چون در کمپلکس  $Pt(NH_3)_2(OH)_2$  دو گروه OH در حالت (cis) سیس می‌باشد و با دو مول اسید اگزالیک خنثی می‌شود.

(۳) چون کمپلکس  $Pt(NH_3)_2(OH)_2$  دو گروه OH در حالت ترانس (trans) دارد، لذا ۳ مول اسید اگزالیک جهت واکنش با دو گروه OH به کار می‌رود.

(۴) چون اسید اگزالیک دو دندانه می‌باشد و جهت جایگزینی دو گروه OH و  $NH_3$  دو مول اسید به کار می‌رود.

(سراسری ۸۸)

۱۳- ثابت سرعت واکنش اکسایش - کاهش  $[Co(NH_3)_5L]^{2+}$  با  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  از طریق مکانیسم قشر داخلی با کدام لیگاند از همه بیشتر است؟



۱۴- هیدرولیز محلول نارنجی رنگ  $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$  در آب به کندی صورت می‌گیرد. با افزودن مقداری  $Fe^{2+}(aq)$  به این محلول تغییر رنگ

(سراسری ۹۰)

سریعی از نارنجی به صورتی مشاهده می‌شود. کدام گزینه علت این تغییر رنگ را نشان می‌دهد؟

(۱) انجام واکنش جانشینی لیگاند و تشکیل  $[Fe(NH_3)_5N_3]^+$

(۲) هیدرولیز کاتالیزی کمپلکس و تشکیل  $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$

(۳) انجام واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای خارجی و تشکیل  $[Co(NH_3)_5(N_3)]^+$

(۴) انجام واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای داخلی و تشکیل  $Co(H_2O)_6^{2+}$

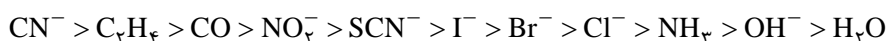


## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل یازدهم

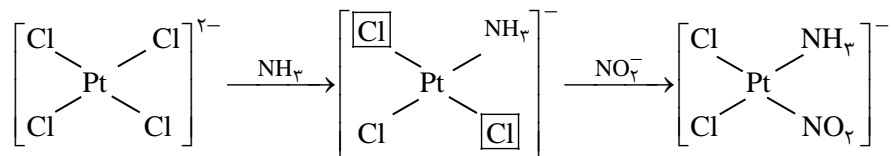
۱- گزینه «۲» در واکنش گزینه ۲، لیگاند  $\text{NO}_2^-$  باید جایگزین یک لیگاند  $\text{Cl}^-$  شود، چون هر دو لیگاند  $\text{NH}_3$  و  $\text{Cl}^-$  طبق اثر ترانس می‌توانند جدا شوند، اما  $\text{Cl}^-$  گروه ترک‌کننده‌ی بهتری است. واکنش‌های ۱ و ۳ هر سه طبق اثر ترانس درست هستند.

۲- گزینه «۲» طبق نظریه تابه، درجه تغییرپذیری یا بی‌اثری یک کمپلکس می‌تواند با آرایش الکترون‌های  $d$  یون فلزی مرتبط باشد. اگر کمپلکس حاوی الکترون در اوربیتال‌های  $e_g^*$  ضدپیوندی باشد، انتظار می‌رود لیگاندها نسبتاً با قدرت کمی پیوند یافته باشند و به آسانی جابه‌جا شوند، بنابراین کمپلکس تغییرپذیر می‌شود. همچنین کمپلکس‌هایی که در آرایش الکترونی آن  $t_{2g}$  کمتر از نیمه پر است ( $d^0, d^1, d^2$ ) تغییرپذیرند و آرایش‌های الکترونی دیگر بی‌اثر می‌باشند. در این تست  $\text{Mn}^{3+}$  کم‌اسپین،  $\text{Fe}^{3+}$  کم‌اسپین و  $\text{Cr}^{3+}$  الکترون در تراز  $e_g$  ندارند و بی‌اثر می‌باشند.  $\text{Ni}^{2+}$  با آرایش  $d^8$  در کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  که یک کمپلکس مسطح مربع است، نسبت به بقیه تغییرپذیرتر است.

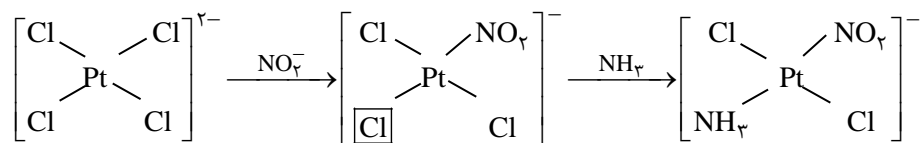
۳- گزینه «۲» در کمپلکس‌های مسطح مربعی، لیگاندی که در موقعیت ترانس (T) نسبت به لیگاند ترک‌کننده، قرار می‌گیرد به صورت واکنش‌های جانشینی تأثیر می‌گذارد که به این پدیده، اثر ترانس می‌گویند. توانایی یک لیگاند برای تغییرپذیر نمودن لیگاند ترانس نسبت به خود، نشان‌دهنده اثر ترانس آن لیگاند است. اثر ترانس در سنتز ایزومرهای هندسی متفاوت گونه‌های مسطح مربعی استفاده‌های زیادی دارد. با بررسی‌های وسیعی که روی مقدار زیادی از لیگاندهای متفاوت در کمپلکس‌های  $\text{Pt}(\text{II})$  صورت گرفته، ترتیب اثر ترانس مقداری از لیگاندها به صورت زیر آمده است:



در واکنش‌های زیر، در مرحله اول یک واکنش جانشینی ساده انجام می‌شود و چون هر چهار گروه موجود ( $\text{Cl}$ ) یکسان‌اند، فقط یک ترکیب حاصل می‌شود، اما در مرحله دوم برای هر یک از واکنش‌ها امکان تشکیل دو فرآورده وجود دارد، ولی به دلیل ترتیب اثر ترانس  $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$  یک فرآورده به دست می‌آید که در واکنش متفاوت است. قدرت پیوند فلز-هالوژن کمتر از قدرت پیوند فلز-نیتروژن است.



در مرحله دوم واکنش فوق چون اثر ترانس  $\text{Cl}^-$  از  $\text{NH}_3$  بیشتر است، محصول سپس به دست می‌آید.



به همین ترتیب در واکنش فوق ایزومری به دست می‌آید که از جانشینی لیگاند ترانس نسبت به یون  $\text{NO}_2^-$  حاصل شده است، زیرا  $\text{NO}_2^-$  در سری ترانس موقعیت بالاتری نسبت به کلر دارد.

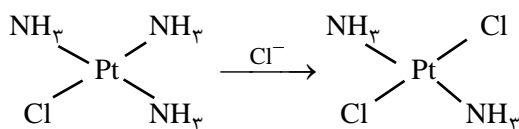
۴- گزینه «۳» کمپلکسی که سریع واکنش می‌دهد، کمپلکس تغییرپذیر (Labile) نامیده می‌شود. کمپلکسی که آهسته واکنش می‌دهد، کمپلکس بی‌اثر (inert) است. البته واژه بی‌اثر فقط کندی واکنش را نشان می‌دهد نه ناتوانی برای انجام واکنش.

طبق نظریه تابه، درجه تغییرپذیری یا بی‌اثری یک کمپلکس می‌تواند با آرایش الکترون‌های  $d$  یون فلزی مرتبط باشد. اگر کمپلکس حاوی الکترون در اوربیتال  $e_g^*$  ضدپیوندی باشد، انتظار می‌رود لیگاندها نسبتاً با قدرت کمی پیوند یافته باشند و به آسانی جابه‌جا شوند. بنابراین کمپلکس تغییرپذیر می‌شود. همچنین کمپلکس‌هایی که در آرایش الکترونی آن  $t_{2g}$  کمتر از نیمه پر است ( $d^0, d^1, d^2$ ) تغییر پذیرند و آرایش‌های الکترونی دیگر بی‌اثر می‌باشند.

در این تست ابتدا آرایش هر یک از کمپلکس‌ها را در نظر می‌گیریم. گزینه‌های (۱) و (۲) آرایش  $d^6$  کم‌اسپین دارند، گزینه (۴) آرایش  $d^3$  دارد؛ بنابراین در این سه گزینه در تراز  $e_g$  الکترون وجود ندارد. تنها گزینه (۳) با آرایش  $d^8$  و داشتن الکترون در تراز  $e_g$ ، تغییرپذیر است.



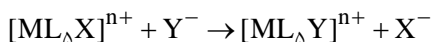
۵- گزینه «۱» واکنش‌های جاننشینی در کمپلکس‌های مسطح مربعی با استفاده از کمپلکس‌های پلاتین (II) به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این مطالعات آشکار ساخته است که جاننشینی در این کمپلکس‌ها، ایزومرهای هندسی مختلفی را صرفاً با تغییر ترتیب وارد کردن لیگاندها می‌دهد. ورنر این مسأله را به تمایل لیگاند برای هدایت لیگاند وارد شده به موقعیت‌های ترانس خود نسبت داد. لیگاندهای گوناگون دارای اثر هدایت‌کننده ترانس مختلف، به ترتیب افزایش میزان اثر ترانس مبتنی بر بعضی مشاهدات کیفی و کمی دسته‌بندی شده‌اند. این سری به نام سری اثر ترانس معروف است:



در کمپلکس بالا،  $\text{NH}_3$  ترانس نسبت به  $\text{Cl}^-$  تغییر پذیرتر است، چرا که اثر ترانس  $\text{Cl}^-$  از  $\text{NH}_3$  بیشتر است. بنابراین  $\text{Cl}^-$  وارد شونده به جای  $\text{NH}_3$  مقابل  $\text{Cl}^-$  می‌نشیند و فقط ایزومر ترانس حاصل می‌شود.

۶- گزینه «۲» در اینجا پایداربودن در مقابل تبادل مولکول‌های آب به معنی غیرفعال بودن کمپلکس و واکنش‌پذیری کم می‌باشد. یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  دارای الکترون فعال در ترازهای  $e_g$  بوده و در نتیجه فعال می‌باشند. اما در گزینه (۲) یون  $\text{Rh}^{3+}$  با آرایش  $d^6$  کم‌اسپین ( $t_{2g}^6$ ) بوده و غیرفعال یا با پایداری بالا نیز CFSE پایدار می‌باشد.

۷- گزینه «۱» جابه‌جایی یک یا چند لیگاند در یک کمپلکس به وسیله لیگاندهای دیگر، واکنش تبادل لیگاند نامیده می‌شود:



که هر یک از این مکانیسم‌ها مشخصاتی دارند. با توجه به واکنش داده شده در سؤال، مکانیسم واکنش‌های جاننشینی در کمپلکس‌های هشت‌وجهی از نوع تفکیکی است که در این دسته از واکنش‌ها، سرعت واکنش به غلظت لیگاند واردشونده بستگی نخواهد داشت.

۸- گزینه «۳» در مورد واکنش‌های تبادل لیگاند، باید این نکته را در نظر داشت که واکنش هیدرولیز اسیدی کمپلکس‌های هشت‌وجهی با مکانیسم تفکیکی صورت می‌گیرد، بنابراین برای لیگاندهای  $\text{NCS}^-$  و  $\text{NO}_2^-$  مکانیسم به صورت  $\text{SN}_1$  است.

۹- گزینه «۲» با در نظر گرفتن نوع لیگاند، انتقال الکترون در مورد آزید راحت‌تر است. به عبارتی پل آزید نسبت به استات، مسیر بهتری را برای انتقال الکترون فراهم می‌کند.

۱۰- گزینه «۴» در این تست، صحیح‌ترین گزینه (۴) می‌باشد؛ به این علت که عامل پل دهنده‌ای وجود ندارد تا از طریق آن انتقال الکترون میسر شود. به همین دلیل واکنش احیاء به کندی صورت می‌گیرد.

۱۱- گزینه «۴» ترانس افکت یا اثر ترانس یک پارامتر سینتیکی می‌باشد و روی  $E_a$  تأثیر می‌گذارد. به عبارتی در اثر ترانس با پایدار کردن حالت گذار سرعت واکنش افزایش می‌یابد. در نمودارهای داده شده اگر نمودار A را یک اثر ترانس ضعیف در نظر بگیریم، در نمودار C مشاهده می‌شود که با پایدار کردن حالت گذار،  $E_a$  کاهش و سرعت واکنش افزایش یافته است. بنابراین نمودار C یک ترانس افکت قوی را نشان می‌دهد. ترانس اینفلوئنس یا نفوذ ترانس یک پارامتر ترمودینامیکی بوده و با ناپایدار کردن مواد اولیه، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد که این پدیده در نمودار B مشاهده می‌شود.

۱۲- گزینه «۳» کمپلکس  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$  اگر سیس باشد فقط به یک مول اسید اگزالیک برای خنثی شدن نیاز دارد. از آنجا که در سؤال قید شده دو مول اسید مصرف شده است، پس کمپلکس به صورت ترانس می‌باشد.

۱۳- گزینه «۱» در واکنش انتقال الکترون با مکانیسم قشر داخلی بدلیل اینکه از طریق تشکیل پل صورت می‌گیرد، در صورت وجود گروه‌هایی با ممانعت فضایی بالا این عامل بسیار تأثیرگذار می‌شود در نتیجه چون لیگاند  $\text{HCOO}^-$  از بقیه لیگاندهای داده‌شده کوچکتر است سرعت واکنش آن از همه بیشتر می‌باشد.

۱۴- گزینه «۴» واکنش‌های استخلافی به نسبت آهسته می‌باشند اما واکنش‌های Redox بسیار سریع هستند. در نتیجه گزینه‌های (۱) و (۲) رد می‌شوند، زیرا در صورت سؤال بر سریع بودن تغییر رنگ تأکید شده است. اما با توجه به حضور لیگاند پل‌ساز در کمپلکس به‌عنوان عامل اکسنده و نیز فعال بودن عامل کاهنده  $\text{Fe}^{2+}$  واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای داخلی با سرعت انجام می‌شود و نتیجه آن نیز تشکیل  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  است.

## فصل دوازدهم


### « ترکیبات آلی فلزی »

#### تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل دوازدهم

۱- بین  $\text{CH}$  در  $\text{a} = \text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9$  و  $\text{CH}_3$  در  $\text{b} = \text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)$  با چه گونه‌هایی شباهت هم لپی وجود دارد؟ (سراسری ۸۰)

(۱)  $\text{CH}$  با  $\text{Co}(\text{CO})_3$  در  $\text{a}$  و  $\text{CH}_3$  با  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  در  $\text{b}$  (۲)  
 (۳)  $\text{CH}$  با  $\text{Co}(\text{CO})_4$  در  $\text{a}$  و  $\text{CH}_3$  با  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  در  $\text{b}$  (۴)  
 هر دو با  $\text{CO}$  هم لپ‌اند. (۲)  
 هر دو با  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  هم لپ‌اند. (۴)

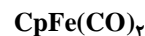
۲- با توجه به اصل هم لپی (isolobal) کدام گونه شیمیایی با  $\text{CH}$  هم لپ نیست؟ (سراسری ۸۱)

(۱)  $\text{P}$  (۲)  $\text{Co}(\text{CO})_3$  (۳)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (۴) 

۳- با توجه به اصل هم لپی (isolobal) کدام گونه با  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  هم لپ نیست؟ (سراسری ۸۲)

(۱)  $\text{Co}(\text{CO})_3$  (۲)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (۳)  $\text{CH}_3$  (۴)  $\text{S}$

۴- هم لپ گونه زیر کدام است؟ (سراسری ۸۳)



$\text{Cp}$  = سیکلوپنتادی انیل

$\text{Fe} = 26, \text{Co} = 27, \text{Rh} = 45$

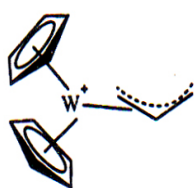
(۱)  $\text{CH}_3$  (۲)  $\text{CH}_3$  (۳)  $\text{Co}(\text{CO})_3$  (۴)  $\text{CpRh}(\text{CO})$

۵- کدام گونه با  $\text{CH}_3$  هم لپ است؟ (سراسری ۸۳)

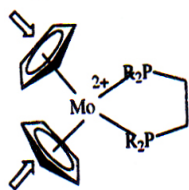
(۱)  $\text{As}$  (۲)  $\text{HFe}(\text{CO})_3$  (۳)  $\text{Co}(\text{CO})_3$  (۴)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$

۶- در ارتباط با افزایش هسته دوستی به لیگاندهای پلی‌ان و پلی‌انیل، در کدام مورد موضع حمله نادرست است؟ (سراسری ۸۳)

(در دو مورد با توجه به بار موجود حمله هسته دوست دو بار انجام گرفته است).



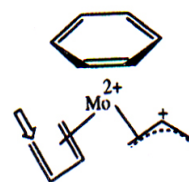
(۴)



(۳)



(۲)

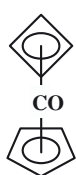


(۱)

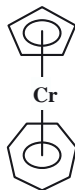
۷- گونه شیمیایی مربوط به کدام گزینه با متیلن هم لپ است؟ ( $\text{Fe} = 26, \text{Mn} = 25, \text{Co} = 27$ ) (سراسری ۸۴)

(۱)  $\text{BH}^-$  (۲)  $\text{Co}(\text{CO})_3$  (۳)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (۴)  $\text{Mn}(\text{CO})_5$

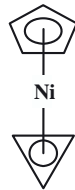
۸- در کدام ترکیب یون تروپیلیم به عنوان لیگاند به کار رفته است؟ ( $\text{Cr} = 24, \text{Fe} = 26, \text{Co} = 27, \text{Ni} = 28$ ) (سراسری ۸۴)



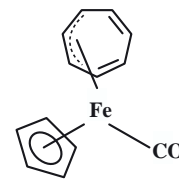
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)



۹- برای تهیه کاربن از  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  در مرحله اول از کدام واکنش گر استفاده می شود؟

(سراسری ۸۴)



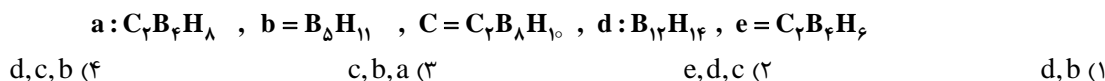
۱۰- طیف  $\text{HNMR}$  کدام ترکیب دو پیک یکتایی با ppmهای کاملاً متفاوت و دو پیک چندتایی نشان می دهد؟

(سراسری ۸۶)



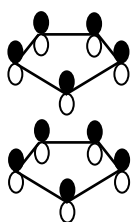
۱۱- کدام یک از ترکیب های a تا e ساختار کلوزو (Closso) دارند؟

(سراسری ۸۸)



۱۲- کدام یک از اوربیتال های s و p و d آهن، مناسب برای برهم کنش با مجموعه اوربیتال های  $\pi$  مقابل در فروسن می باشند؟

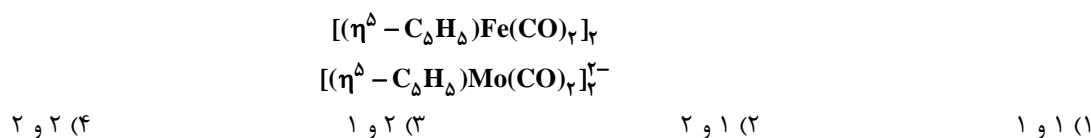
(سراسری ۹۰)



- $p_z$  (۱)  
 $s$  (۲)  
 $d_{z^2}$  (۳)  
 $d_{xz}, d_{yz}$  (۴)

۱۳- مرتبه پیوند فلز - فلز به ترتیب برای  $\text{Fe}$  و  $\text{Mo}$  در گونه های زیر کدام است؟

(سراسری ۹۰)



## پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل دوازدهم

۱- گزینه «۱» طبق تعریف، هم لپ بودن یعنی تعداد یکسان الکترون مورد نیاز برای رسیدن به ۸ الکترون (در نافلزات) یا ۱۸ الکترون (در فلزات واسطه). CH به ۳ الکترون و CH<sub>۳</sub> به ۱ الکترون نیاز دارد. طبق قاعده ۱۸ الکترون، برای Mn(CO)<sub>۵</sub> داریم:

$$\text{تعداد الکترون} = 7 + (5 \times 2) = 17 e^-$$

پس Mn(CO)<sub>۵</sub> با CH<sub>۳</sub> هم لپ است. به همین ترتیب برای Co(CO)<sub>۳</sub> می‌توان نوشت:

$$\text{تعداد الکترون} = 9 + (3 \times 2) = 15 e^-$$

پس Co(CO)<sub>۳</sub> به ۳ الکترون نیاز دارد و با CH هم لپ است.

۲- گزینه «۳» گونه‌های شیمیایی که به تعداد الکترون یکسان نیاز دارند تا به آرایش گاز نجیب هم‌دوره خود برسند، با یکدیگر هم لپ هستند. CH برای رسیدن به هشت‌تایی به ۳ الکترون نیاز دارد و با اتم فسفر (P) هم لپ است. برای ترکیبات دیگر داریم:

$$\text{Co(CO)}_3 : 9 + (3 \times 2) = 15 e^-$$

$$\text{Fe(CO)}_4 : 8 + (4 \times 2) = 16 e^-$$

$$\text{NiCp} : 10 + 5 = 15 e^-$$

چون Fe(CO)<sub>۴</sub> برای رسیدن به ۱۸ الکترون به ۲ الکترون نیاز دارد، با CH هم لپ نیست.

۳- گزینه «۱» برای رسیدن به آرایش گاز نجیب، Si(CH<sub>۳</sub>)<sub>۳</sub> به دو الکترون نیاز دارد. CH<sub>۳</sub> و S در گزینه‌های ۳ و ۴ هر کدام به دو الکترون نیاز دارند و با Si(CH<sub>۳</sub>)<sub>۳</sub> هم لپ هستند. در Fe(CO)<sub>۴</sub> تعداد الکترون‌ها برابر با ۱۶ = ۸ + (۴ × ۲) است. در Co(CO)<sub>۳</sub> برابر با ۱۵ = ۹ + (۳ × ۲) می‌باشد و برای رسیدن به ۱۸ الکترون به ترتیب ۲ و ۳ الکترون نیاز دارند.

۴- گزینه «۲» هم لپ بودن دو ترکیب به این معنی است که به تعداد یکسان الکترون نیاز داشته باشند تا به آرایش گاز نجیب برسند. برای CpFe(CO)<sub>۲</sub> باید تعداد الکترون Fe به ۱۸ برسد و بنابراین با شمارش الکترون‌های Cp(۵)، CO(۲ × ۲) و Fe(۸) به تعداد ۱۷ الکترون می‌رسیم که تنها به ۱ الکترون نیاز دارد. بنابراین ترکیب CpFe(CO)<sub>۲</sub> با CH<sub>۳</sub> هم لپ است. چون CH<sub>۳</sub> هم با گرفتن ۱ الکترون به آرایش گاز نجیب می‌رسد.

۵- گزینه «۴» هم لپ بودن دو گونه یعنی این که برای رسیدن به آرایش گاز نجیب به تعداد یکسان الکترون نیاز دارند. CH<sub>۳</sub> به ۲ الکترون نیاز دارد و در ترکیب Fe(CO)<sub>۴</sub> هم ۱۶ الکترون والانس وجود دارد، [۱۶ = ۸ + (۴ × ۲)] که برای رسیدن به ۱۸ الکترون به ۲ الکترون دیگر نیاز دارد و با گونه CH<sub>۳</sub> هم لپ است.

۶- گزینه «۳» در افزایش هسته دوستی به لیگاندهای پلی‌ان و پلی‌انیل، لیگاندهایی که باز هستند (گزینه‌های ۱ و ۴) ترجیح داده می‌شوند. همچنین لیگاندهایی که تعداد الکترون زوج دارند (گزینه ۲) نسبت به لیگاندهایی که الکترون فرد دارند (گزینه ۳) ترجیح داده می‌شوند. پس در گزینه ۳ موضع حمله نادرست است.

۷- گزینه «۳» متیلن (CH<sub>۲</sub>) برای رسیدن به آرایش گاز نجیب به ۲ الکترون نیاز دارد و Fe(CO)<sub>۴</sub> هم دارای ۱۶ الکترون والانس است (هشت الکترون از Fe و هشت الکترون از چهار مولکول CO) و برای رسیدن به ۱۸ الکترون به دو الکترون دیگر نیاز دارد.

۸- گزینه «۳» یون تروپیلوم فرمول C<sub>۷</sub>H<sub>۷</sub><sup>+</sup> دارد که با ۶ الکترون π به صورت لیگاند عمل می‌کند و آروماتیک است. در گزینه‌های ۱ و ۳، C<sub>۷</sub>H<sub>۷</sub> وجود دارد ولی فقط در گزینه ۳ به صورت η<sup>۶</sup> پیوند داده است.

۹- گزینه «۱» در مرحله اول از RLi استفاده می‌شود که R<sup>-</sup> به کربن کربونیل متصل می‌شود و شرایط را برای حمله بعدی به کربونیل فراهم می‌کند.



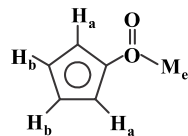
۱۰- گزینه «۴» در گزینه (۱): تمام هیدروژن‌ها یکسان و در نتیجه فقط یک پیک یک‌تایی می‌دهد.

در گزینه (۲): دو هیدروژن متصل به Fe یک پیک و H های C<sub>۵</sub>H<sub>۵</sub> نیز یک پیک یک‌تایی می‌دهند.

در گزینه (۳): H های Me یک پیک و H های حلقه دو پیک چندتایی و در مجموع ۳ پیک دارد.

اما گزینه (۴): چهار پیک می‌دهد. دو پیک یک‌تایی با ppm های کاملاً متفاوت یکی مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل و دیگری H های گروه C<sub>۵</sub>H<sub>۵</sub>.

هیدروژن‌های متصل به حلقه C<sub>۵</sub>H<sub>۴</sub> که با H<sub>a</sub> و H<sub>b</sub> نمایش داده شده‌اند. چون نسبت به گروه -C(=O)Me متصل به حلقه، در موقعیت‌های متفاوتی قرار دارند، دو پیک چندتایی می‌دهند.



۱۱- گزینه «۲» در ساختار کلوزو (closo) باید مجموع الکترون‌ها مضربی از (۴n+۲) یا (۲n+۲) باشد. حال با توجه به اینکه در شمارش الکترون‌ها برای کربن ۴e و برای بور ۳e و برای هیدروژن‌ها ۱e در نظر می‌گیریم، به‌شمارش الکترون‌های هر گونه می‌پردازیم:

a) C<sub>۴</sub>B<sub>۴</sub>H<sub>۸</sub> : x = (۲×۴) + (۴×۳) + (۸×۱) = ۲۸e → پیروی نمی‌کنند (۴n+۲) پیروی نمی‌کنند

b) C<sub>۵</sub>H<sub>۱۱</sub> : x = (۵×۴) + (۱۱×۱) = ۳۱e → پیروی نمی‌کند (۴n+۲) پیروی نمی‌کند

c) C<sub>۴</sub>B<sub>۸</sub>H<sub>۱۰</sub> : x = (۲×۴) + (۸×۳) + (۱۰×۱) = ۴۲e → (n=۱۰) پیروی می‌کند (۴n+۲) پیروی می‌کند

d) B<sub>۱۲</sub>H<sub>۱۴</sub> : x = (۱۲×۳) + (۱۴×۱) = ۵۰e → (n=۱۲) پیروی می‌کند (۴n+۲) پیروی می‌کند

e) C<sub>۴</sub>B<sub>۴</sub>H<sub>۶</sub> : x = (۲×۴) + (۴×۳) + (۶×۱) = ۳۶e → (n=۶) پیروی می‌کند (۴n+۲) پیروی می‌کند

سپس همان‌طور که در بالا مشاهده شد در ترکیبات c, d, e و مجموع الکترون‌ها برابر (۴n+۲)e بوده و در نتیجه ساختار آن‌ها closo می‌باشد.

۱۲- گزینه «۱» با توجه به جهت محورهای مختصات و نیز خصوصیات تقارنی اوربیتال‌ها، می‌توان گفت در شکل داده‌شده از نظر تقارنی تنها اوربیتال P<sub>z</sub> مناسب انجام برهمکنش و همپوشانی و پیوند با اوربیتال‌های π داده‌شده دارند.

۱۳- گزینه «۲» زیرا بر اساس قاعده عدد اتمی مؤثر داریم:

۱e کمتر از قاعده EAN الکترون دارد که با پیوند فلز - فلز به صورت یگانه تأمین می‌شود. (مرتبه ۱)

۵۲ = (به دلیل دایمر بودن) ۲ × ۵۱ + ۲ = ۱۰۴ ÷ ۲ = ۲[۵(η<sup>۵</sup>) + ۴۲(Mo) + ۲ × ۲(CO) - (-۲)] → ۲[۵(η<sup>۵</sup>) + ۴۲(Mo) + ۲ × ۲(CO) - (-۲)]

از ۵۴ الکترون گاز نادر هم‌دوره خود ۲ الکترون کم دارد که با یک پیوند دوگانه فلز - فلز تأمین می‌شود (مرتبه پیوند فلز - فلز = ۲)