

**PASSAGE 1:**

Soluble iron and found in many ground waters because of reducing conditions which favor the soluble +2 oxidation state of these metals. Iron is the more commonly encountered of the two metals. In ground water, the level of iron seldom exceeds 10 mg/L, and that of manganese is rarely higher than 2 mg/L. The basic method for removing both of these metals depends upon oxidation to higher insoluble oxidation states. The oxidation is generally accomplished by aeration. The rate of oxidation is pH – dependent in both cases, with a high pH favoring more rapid oxidation of soluble Mn (II) to insoluble MnO<sub>2</sub> is a complicated process. It appears to be catalyzed by solid MnO<sub>2</sub>, which is known to adsorb Mn (II). This adsorbed Mn (II) is slowly oxidized on the MnO<sub>2</sub> surface.

Chlorine and potassium permanganate are sometimes employed as oxidizing agents for iron and manganese. There is some evidence that organic chelating agents with reducing properties hold iron (II) in a soluble form in water. In such cases chelation is effective because it destroys the organic compounds and enables the oxidation of iron (II). In water with a high level of carbonate, FeCO<sub>3</sub> and MnCO<sub>3</sub> may be precipitated directly by raising the pH above 8.5 by the addition of sodium carbonate or lime. This approach is less popular than oxidation, however.

Relatively high levels of insoluble iron (III) and manganese (IV) frequently are found in water as colloidal material which is difficult to remove. These may be associated with humic colloids or "peptizing" organic material that binds to colloidal metal oxides, stabilizing the colloid.

**1. According to the passage, which of the following statements is NOT true ?**

- 1) Fe (II) and Mn (II) ions are soluble in water.
- 2) The concentration of iron in ground waters is often higher than 10 mg/L.
- 3) The concentration of manganese (III) ground waters is often lower than 2 mg/L.
- 4) The concentration of Fe(II) and Mn (II) in ground waters depend on the existence of reducing conditions.

**2. In the "aeration" process soluble Fe(II) and Mn (II) react with .....**

- |                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1) chlorine               | 2) oxygen                   |
| 3) potassium permanganate | 4) organic chelating agents |

**3. Which of the following is used to oxidize organic chelating agents?**

- |                    |                   |                      |                     |
|--------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| 1) Cl <sub>2</sub> | 2) O <sub>2</sub> | 3) KMnO <sub>4</sub> | 4) MnO <sub>2</sub> |
|--------------------|-------------------|----------------------|---------------------|

4. According to the passage, which of the following statements is NOT true?
- 1)  $\text{MnO}_2$  can catalyze the oxidation of  $\text{Mn(II)}$  to  $\text{MnO}_2$ .
  - 2) when the concentration of carbonate ion is high,  $\text{FeCO}_3$  may be precipitated upon addition of lime.
  - 3) Organic chelating agents with reducing properties are used to remove iron (II) from ground waters.
  - 4) Even after oxidation of iron and manganese ions to  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{Mn(IV)}$ , they may remain in water as colloidal material.
5. The total amounts of iron and manganese in ground waters may be reduced due to the existence of .....
- 1) carbonate ion
  - 2) peptizing organic material
  - 3) reducing agents
  - 4) organic chelating agents

### PASSAGE 2:

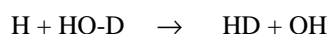
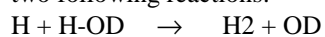
In the early 1970s it was demonstrated that vibrational excitation along the reaction coordinate would be more efficient than translational motion in promoting endoergic reactions of the so-called 'late' barrier type. This refers to those reactions whose transition-state region occurs late en route from reactants to products.

The first experiment showing the vibrational enhancement of a chemical reaction was reported for the crossed-beam reaction  $\text{K} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}$ . An HCl chemical laser was employed to excite the HCl reactant resonantly, inducing the vibrational transition

It was estimated that an enhancement of two orders of magnitude in the HCl vibrational excitation from  $v = 0$  to  $v = 1$  took place.

An interesting example of mode-selective chemistry by vibrational excitation is that of the reaction  $\text{H} + \text{HOD}$ , which can produce (a)  $\text{H}_2 + \text{OD}$  or (b)  $\text{HD} + \text{OH}$ . The isotopic variant reaction  $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$  has a reaction barrier of  $7580 \text{ cm}^{-1}$ . It was proposed that the excitation of the OH stretching mode could enhance the  $\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  reaction rate.

The reagent HOD is a perfect candidate for mode-selective chemistry because the H-OD and HO-D stretching frequencies are  $\sim 3800 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$  respectively, i.e. they are quite different and represent almost pure vibrational modes. Is it possible to control the outcome of this reaction by exciting each of these modes separately? In other words, can the  $\text{H} + \text{HOD}$  reaction be controlled to trigger one of the two following reactions:



where "----" signifies the specific excitation of this stretching mode. Influencing the reaction path in this manner, via selective excitation of vibrational modes, was first demonstrated by Crim in 1999.

6. What reactions are considered a late barrier type?
- 1) Exothermic reactions.
  - 2) Reactions for which translational motion is important.
  - 3) Reactions that proceed efficiently.
  - 4) Reactions for which the transition-state structure is closer to the structure of products.
7. In reaction  $\text{K} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}$  what causes an increase in the yield of KCl?
- 1) HCl chemical laser
  - 2) Recombination of  $\text{KCl}$  and  $\text{H}$
  - 3) Vibrational relaxation of  $\text{KCl}$
  - 4) The existence of resonance structures for  $\text{KCl}$
8. Why is HOD a perfect candidate for mode-selective chemistry?
- 1) It has only two vibrational modes.
  - 2) Its two stretching frequencies differ substantially.
  - 3) In the reaction between HOD and H, only one product is possible.
  - 4) Its stretching frequency (at  $3800 \text{ cm}^{-1}$ ) is significantly smaller than  $7580 \text{ cm}^{-1}$

9. According to the passage, when a  $2800 \text{ cm}^{-1}$  laser is used in reaction  $\text{H} + \text{HOD}$ , the dominant products are ....

- 1) D+OH                      2)  $\text{H}_2+\text{OD}$                       3) HD+OH                      4) H+OD

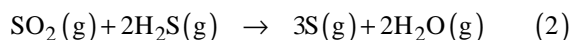
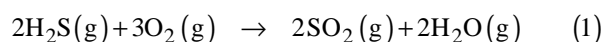
10. According to the passage, which statement is **NOT true**?

- 1) Vibrational excitation can influence the reaction path.  
 2) An HCl chemical laser can induce the  $v = 0 \rightarrow 1$  transition of He!  
 3) Reaction barriers are always larger than vibrational frequencies.  
 4) To promote endoergic reactions, translational motion is not as effective as vibrational excitation along the reaction coordinate.

### PASSAGE 3:

Sulfur is the sixteenth most abundant element in the earth's crust- 0.026% by mass. It occurs in elemental form in large underground deposits and is present in numerous minerals such as pyrite ( $\text{FeS}_2$  which contains the  $\text{S}_2^{2-}$  ion), galena ( $\text{PbS}$ ), cinnabar ( $\text{HgS}$ ), and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Sulfur is also present in natural gas as  $\text{H}_2\text{S}$  and in crude oil as organic sulfur compounds. In plants and animals, sulfur occurs in various proteins, and it is one of the 10 most abundant elements in the human body. Elemental sulfur is obtained from underground deposits and recovered from natural gas and crude oil. Sulfur is removed from these fuels prior to burning in order to prevent pollution of the air with  $\text{SO}_2$  and subsequent formation of acid rain. The sulfur compounds in gas and oil are first converted to  $\text{H}_2\text{S}$ , one third of which is then burned to give  $\text{SO}_2$ . Subsequent reaction of the  $\text{SO}_2$  with the remaining

$\text{H}_2\text{S}$  elemental  $\text{H}_2\text{S}$  yields elemental sulfur:



Sulfur exists in many allotropic forms, but the most stable at  $25^\circ\text{C}$  is rhombic sulfur, a yellow crystalline solid (melting point  $113^\circ\text{C}$ ) that contains crown – shaped  $\text{S}_8$  rings. Above  $95^\circ\text{C}$ , rhombic sulfur is less stable than monoclinic sulfur (melting point  $119^\circ\text{C}$ ), an allotrope in which the cyclic molecules pack differently in the phase transition from rhombic to monoclinic sulfur is very slow, however, and simply melts at  $113^\circ\text{C}$  when heated at an ordinary rate.

Molten sulfur exhibits some striking changes when its temperature is increased. Just above its melting point, sulfur is a fluid, straw-colored liquid but between  $160^\circ\text{C}$  and  $195^\circ\text{C}$  its color becomes dark reddish brown, and its viscosity, increases by a factor of more than 10,000. At still-higher temperatures, the liquid becomes more fluid again and then boils at  $445^\circ\text{C}$  to give a vapor that contains mostly  $\text{S}_8$  molecules along with smaller amounts of other  $\text{S}_n$  molecules ( $2 \leq n \leq 10$ ). If the liquid is cooled rapidly by pouring it into water, the sulfur forms an amorphous, rubbery material called plastic sulfur.

11. In underground deposits, sulfur mainly occurs with oxidation number -----.

- 1) -2                      2) -1                      3) 0                      4) +6

12. According to the passage which of the following statements is **true**?

- 1) One third of the sulfur in natural gas and crude oil is converted to  $\text{H}_2\text{S}$ .  
 2) One third of  $\text{SO}_2$  produced in the burning process reacts with  $\text{H}_2\text{S}$ .  
 3) One third of  $\text{SO}_2$  is produced from  $\text{S}(\text{g})$ .  
 4) Two thirds of  $\text{H}_2\text{S}$  reacts with  $\text{SO}_2$  to produce  $\text{S}(\text{g})$ .

13. When a sample of rhombic sulfur is heated rapidly from  $25^{\circ}\text{C}$  to  $130^{\circ}\text{C}$ , what transformations take place?

- 1) A solid – solid phase transition occurs at  $119^{\circ}\text{C}$ .
- 2) It transforms to monoclinic sulfur at  $95^{\circ}\text{C}$  and melts at  $119^{\circ}\text{C}$ .
- 3) It melts at  $95^{\circ}\text{C}$  and changes color at  $119^{\circ}\text{C}$ .
- 4) melts at  $113^{\circ}\text{C}$  without undergoing a solid-solid phase transition.

14. According to the passage, which of the following statements is NOT true?

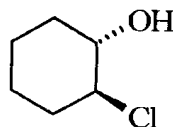
- 1) Sulfur is one of the 10 most abundant elements in the earth's crust.
- 2) The most stable allotrope of sulfur at  $25^{\circ}\text{C}$  is a crystalline solid.
- 3) Plastic sulfur is formed when liquid sulfur is cooled rapidly.
- 4) The viscosity of liquid sulfur changes significantly with temperature.

15. Which of the following shows the formation of acid rain correctly?

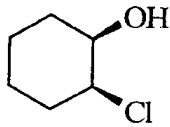
- 1)  $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2 - \text{S} - \text{acid rain}$
- 2)  $\text{S} - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{acid rain}$
- 3)  $\text{S} - \text{H}_2\text{S} - \text{acid rain}$
- 4)  $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2 - \text{acid rain}$

### شیمی آلی

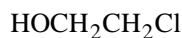
۱۶. در هر یک از جفت ترکیب‌های زیر، کدام ترکیب سریع‌تر با یون هیدروکسید واکنش می‌دهد؟



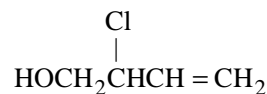
A

 $D > C, B > A$  (4)


B

 $C > D, A > B$  (3)


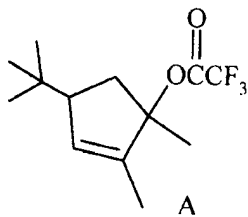
C

 $D > C, A > B$  (2)


D

 $C > D, B > A$  (1)

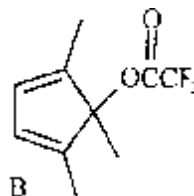
۱۷. کدام عبارت در مورد سلولیز دو ترکیب A و B صحیح است؟



A

(2) B سریع‌تر سلولیز می‌شود.

(4) در A و B واکنش سلولیز انجام نمی‌شود.



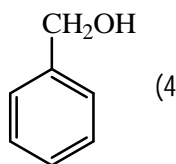
B

(1) A سریع‌تر سلولیز می‌شود.

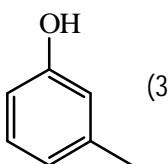
(3) سرعت سلولیز A با B برابر است.

۱۸. ترکیب A با فرمول  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  در  $\text{HCl}$  رقیق و  $\text{NaHCO}_3$  آبی نامحلول ولی در سود رقیق محلول است. A

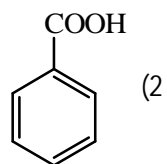
در واکنش با برم در حضور براده آهن به  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$  تبدیل می‌شود ساختار ترکیب A کدام است؟



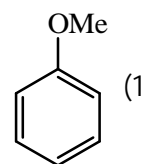
(4)



(3)

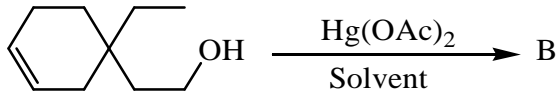


(2)

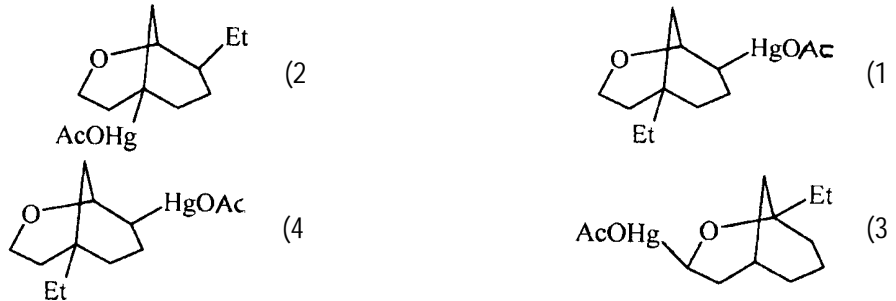


(1)

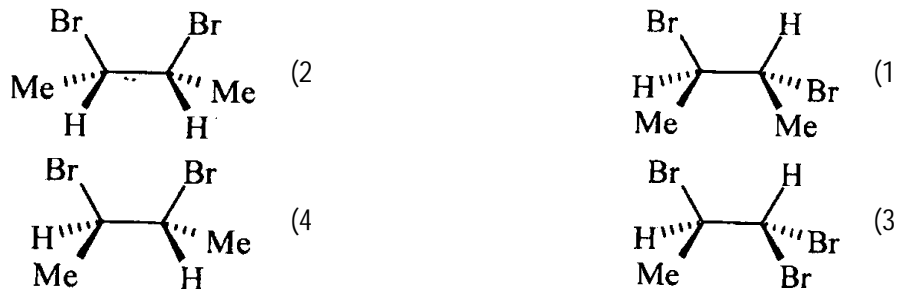
۱۹. حد واسط ترکیب آلی فلزی جیوه (ترکیب B) در واکنش زیر کدام است؟



Ac = CH<sub>3</sub>=O    Et = Ethyl

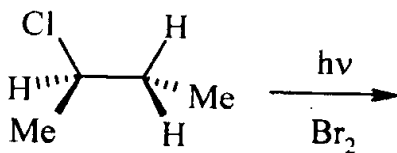


۲۰. کدام یک از ترکیب‌های زیر "فعال نوری" نمی‌باشد؟



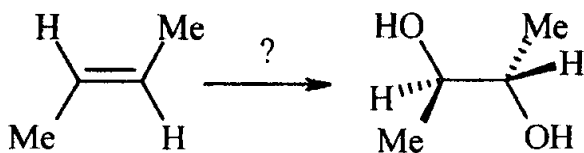
۲۱. از برم دار کردن کربن شماره 3 ترکیب (R)-2-2-کلرو بوتان چند استرنئوایزومر تولید می‌شود و این ایزومرها چه

ارتباطی با هم دارند؟



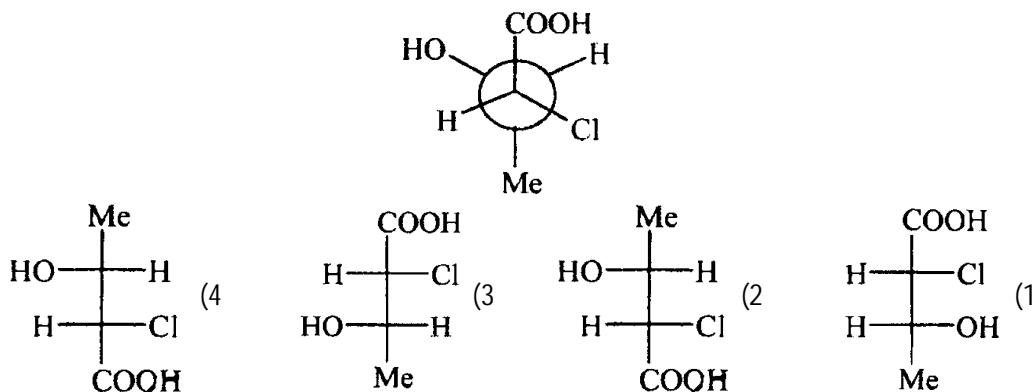
- (1) دو ایزومر که انانتیومرند.
- (2) دو ایزومر که دیاسترئومرند.
- (3) چهار ایزومر که دو تا انانتیومرند.
- (4) چهار ایزومر که دو تا دیاسترئومرند.

۲۲. کدام گزینه واکنش گر(های) مناسب برای واکنش زیر را نشان می‌دهد؟



- (1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sup>-</sup>
- (2) KMnO<sub>4</sub> گرم و غلیظ
- (3) a) OsO<sub>4</sub>, THF    b) H<sub>2</sub>S
- (4) a) CH<sub>3</sub>COOOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>    b) H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O

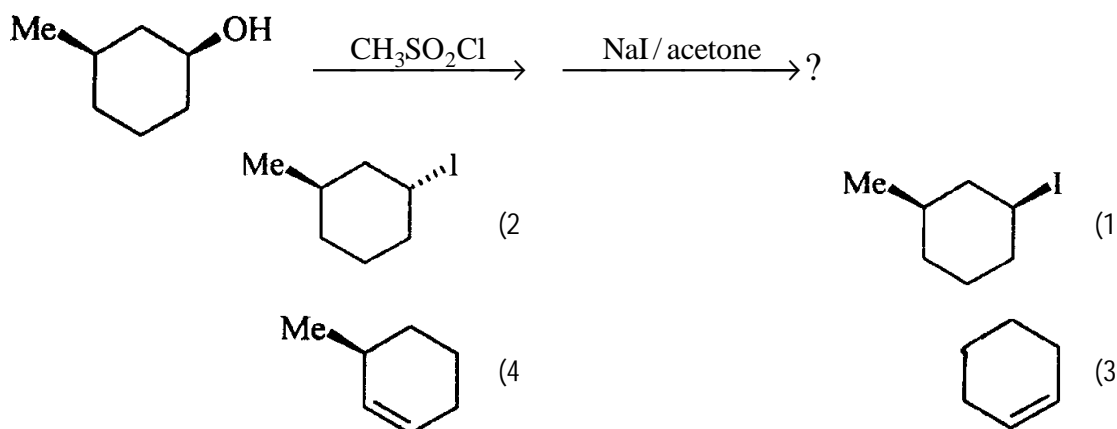
۲۳. ساختار فیشر ترکیب زیر کدام است؟



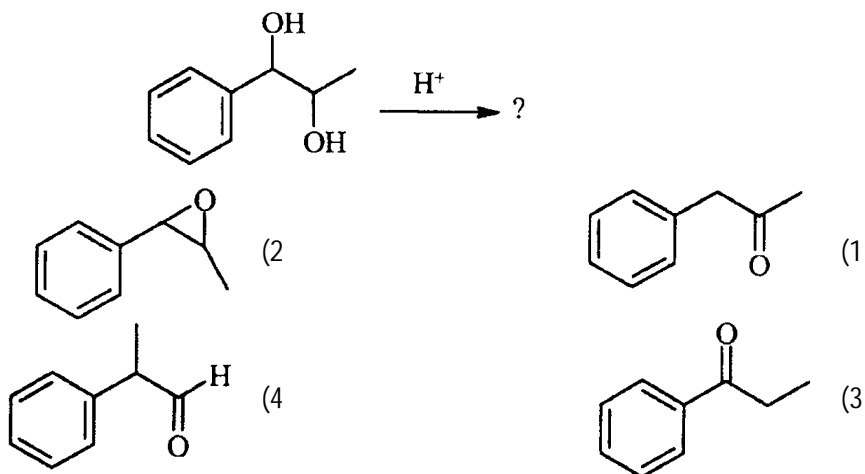
۲۴. کدامیک از ترکیب‌های زیر هسته دوست قوی‌تری است؟



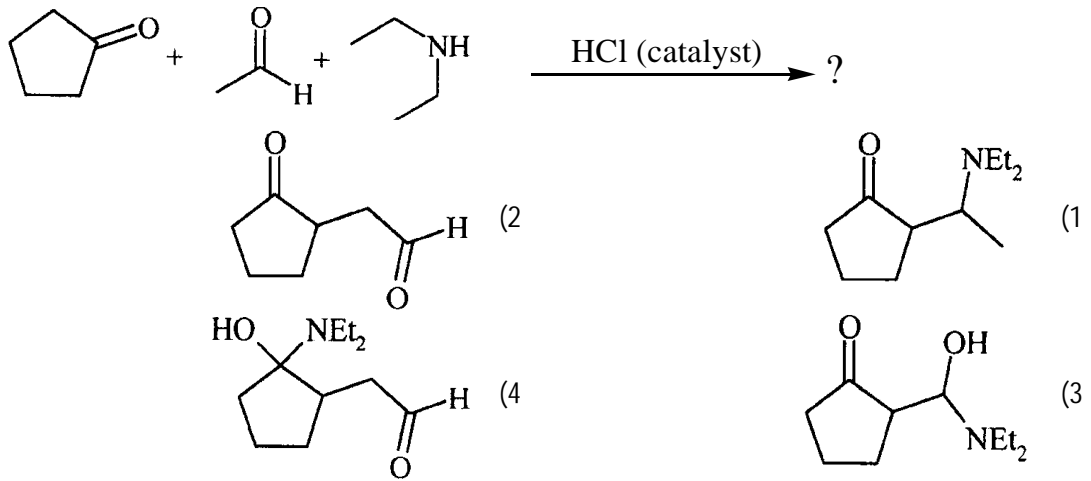
۲۵. محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



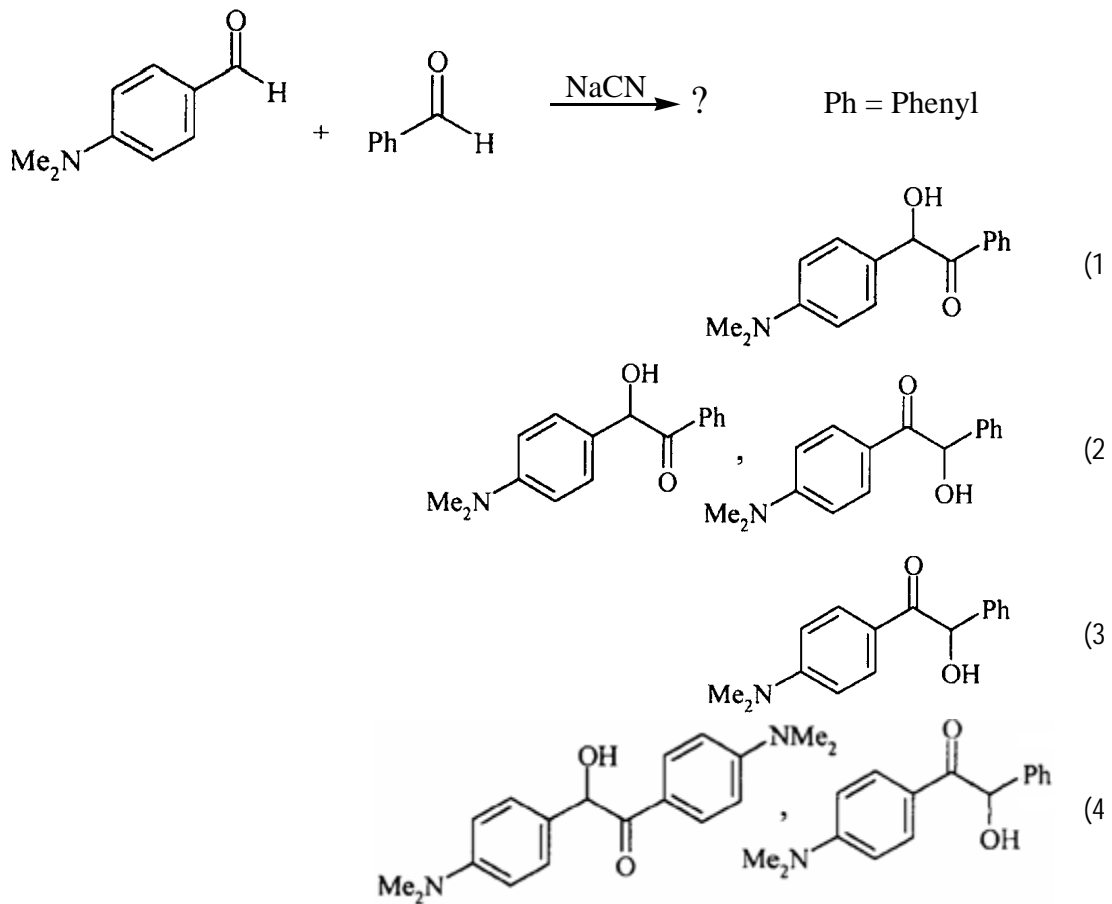
۲۶. کدام گزینه محصول واکنش مقابل می‌باشد؟



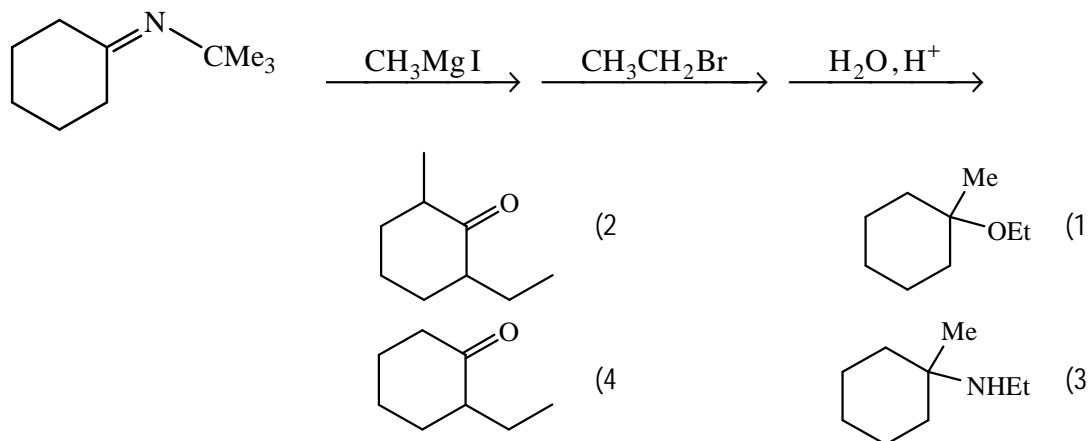
۲۷. محصول واکنش زیر کدام است؟



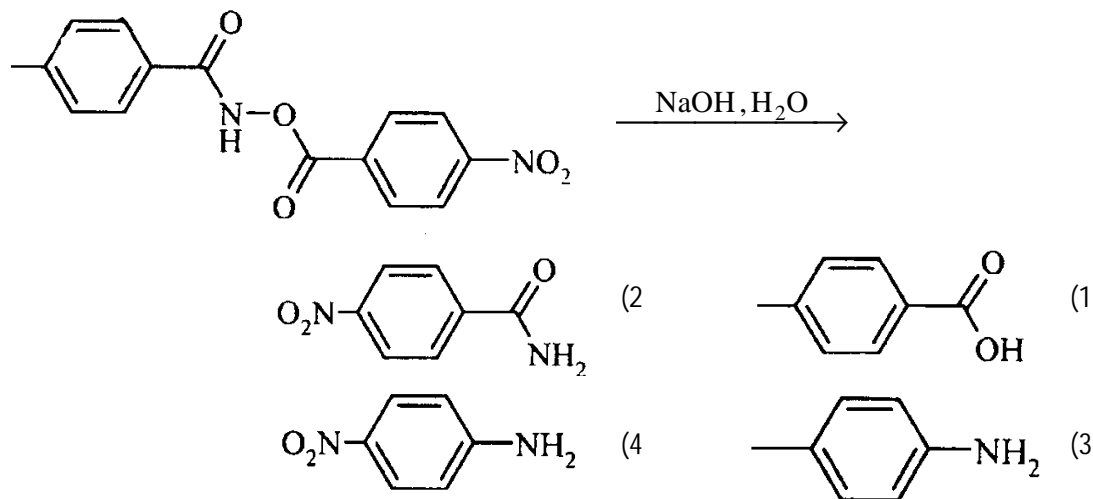
۲۸. محصول (های) واکنش زیر کدام است؟



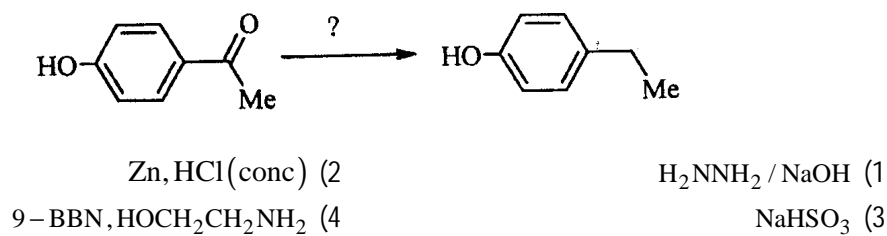
۲۹. محصول نهایی سری واکنش‌های زیر کدام است؟



۳۰. محصول واکنش زیر کدام است؟

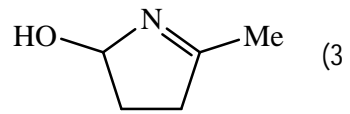
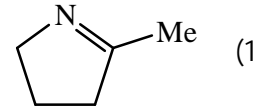
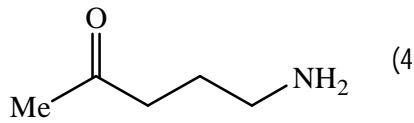
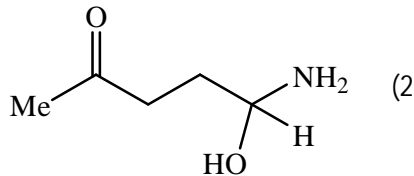
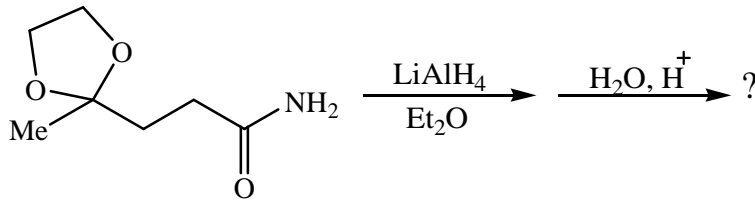


۳۱. برای تبدیل زیر کدام روش مناسب‌ترین است؟

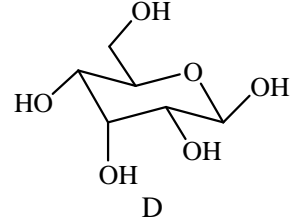
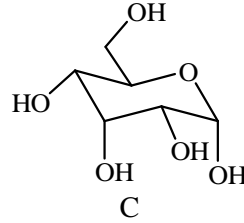
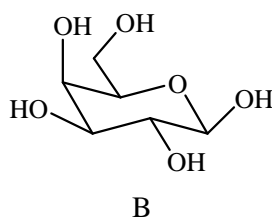
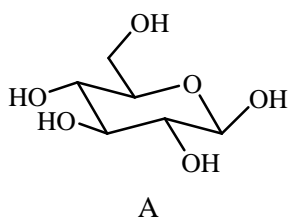




۳۲. کدام گزینه محصول واکنش زیر را نشان می‌دهد؟



۳۳. کدامیک از ساختارهای زیر آنومر یکدیگر می‌باشند؟



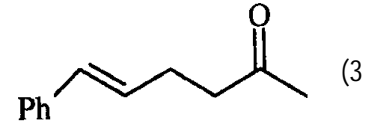
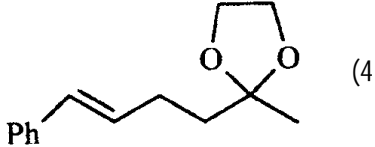
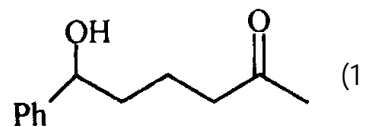
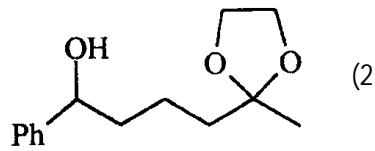
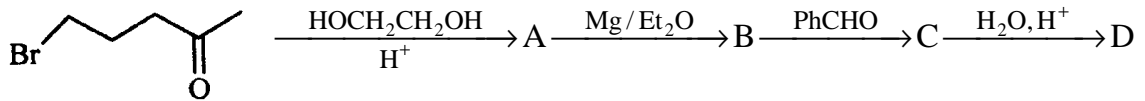
C و D (4)

B و C (3)

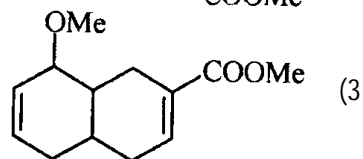
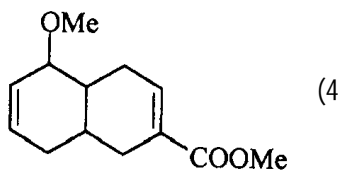
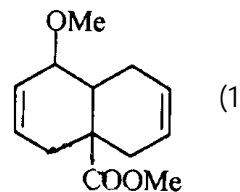
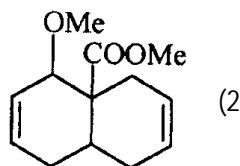
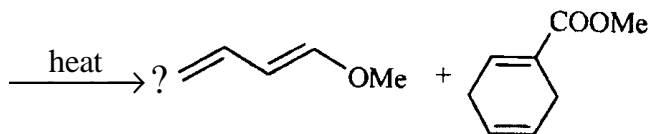
A و D (2)

A و B (1)

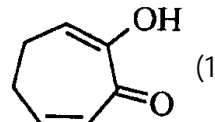
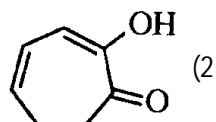
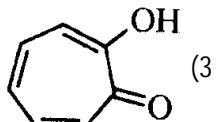
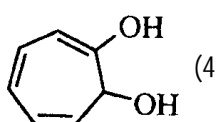
۳۴. محصول نهایی (D) سری واکنش‌های زیر کدام است؟



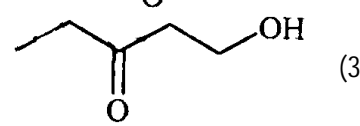
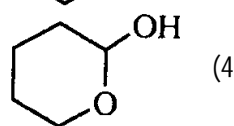
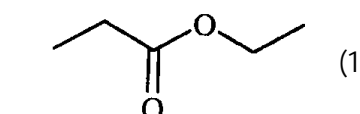
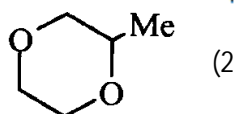
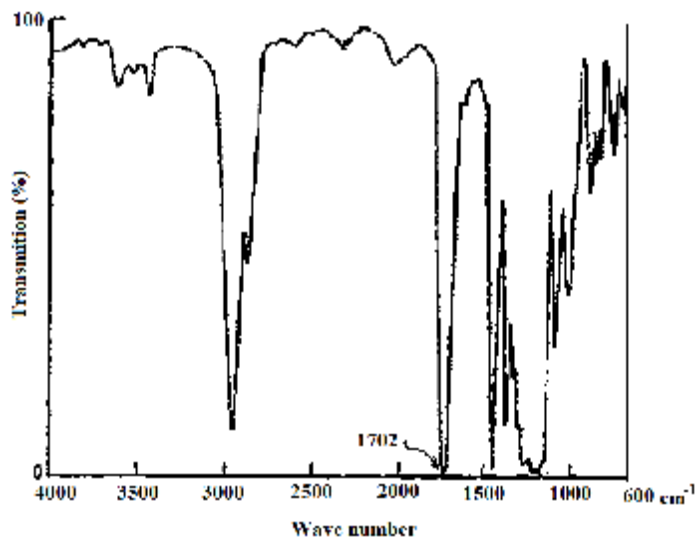
۳۵. محصول واکنش زیر کدام است؟



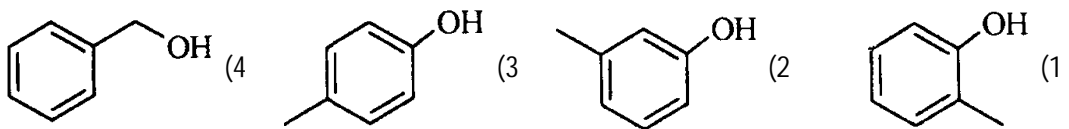
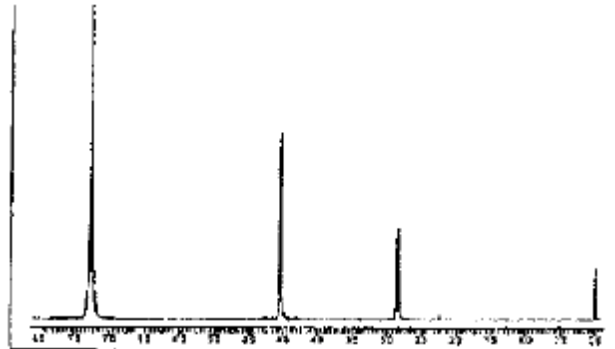
۳۶. کدام ترکیب بیشترین ممان دو قطبی را دارد؟



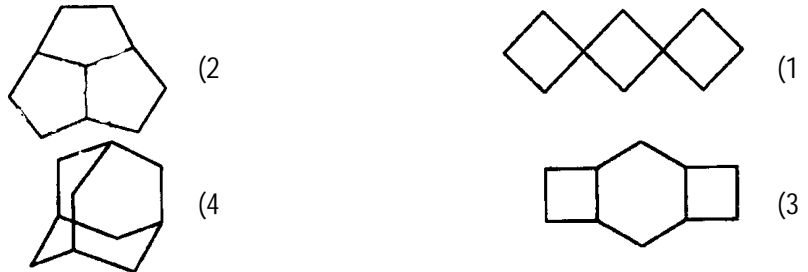
۳۷. طیف IR زیر مربوط به کدام ترکیب با فرمول  $C_5H_{10}O_2$  است؟



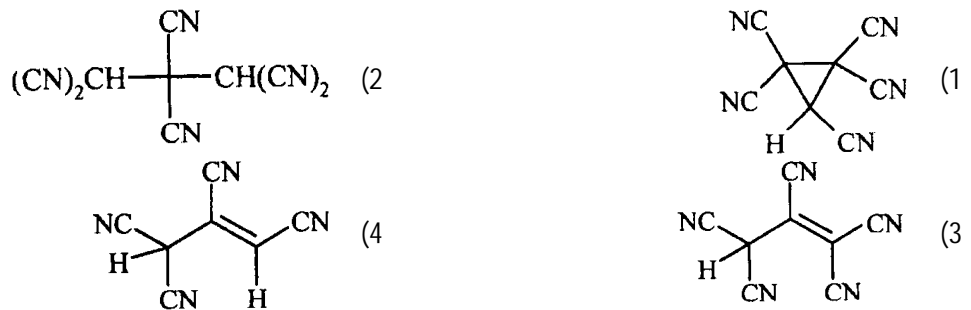
۳۸. مناسب‌ترین ساختار برای طیف ارائه شده کدام است؟



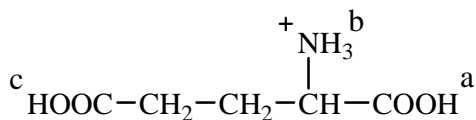
۳۹. ترکیبی به فرمول  $C_{10}H_{16}$  دو پیام در طیف  $^1H$ NMR به نسبت 3 به 1 نشان می‌دهد. ضمناً این ترکیب دو پیام در طیف  $^{13}C$ NMR (دارای کوپلاژ با پروتون) در ناحیه اشباع یکی به صورت دو تایی و یکی به صورت سه تایی نشان می‌دهد. مناسب‌ترین ساختار برای این ترکیب کدام است؟



۴۰. کدام ترکیب اسیدی‌ترین هیدروژن را دارد؟

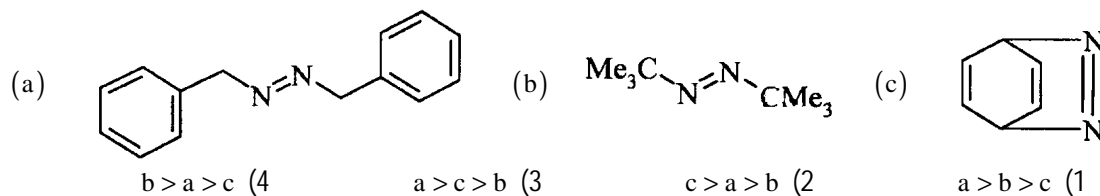


۴۱. ترتیب  $pK_a$  هیدروژن‌های اسیدی ترکیب زیر چگونه است؟



- (1)  $a > b > c$   
 (2)  $b > a > c$   
 (3)  $a > c > b$   
 (4)  $c > a > b$

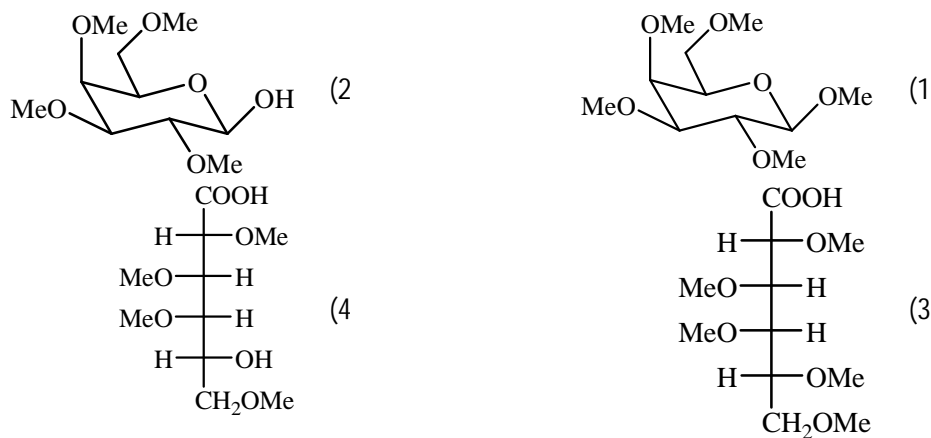
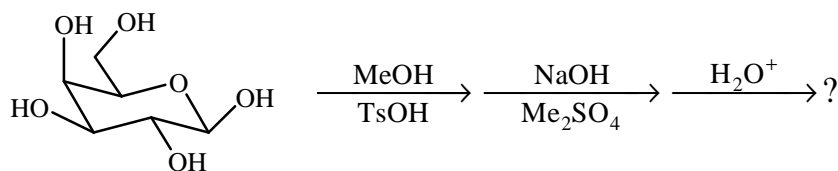
۴۲. ترتیب فعالیت ترکیب‌های زیر در تجزیه حرارتی (حذف  $N_2$ ) چگونه است؟



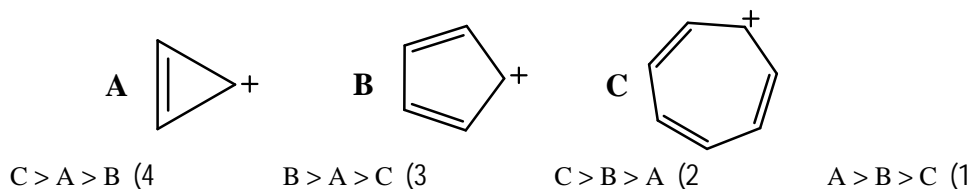
۴۳. ترتیب فعالیت گونه‌های زیر در واکنش‌های استخلافی الکتروفیلی آروماتیک کدام است؟



۴۴. با توجه به واکنش‌های مشخص شده، محصول نهایی واکنش کدام است؟

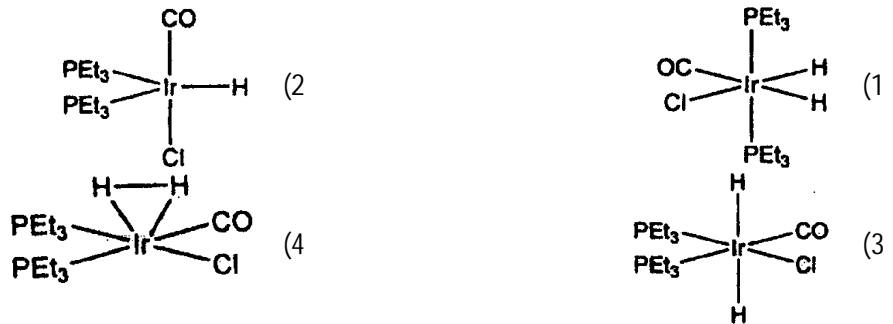


۴۵. ترتیب پایداری کربوکاتیون‌های زیر چگونه است؟



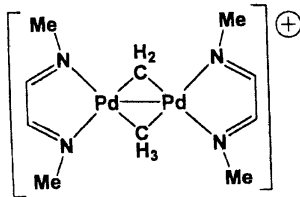
شیمی معدنی

۴۶. محصول واکنش کمپلکس  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2$  با  $\text{H}_2$  دارای دو نوار کششی  $\text{Ir}-\text{H}$  در FT-IR و یک رزونانس فسفر در  $^{31}\text{P}-\text{NMR}$  می باشد. این محصول کدام است؟



۴۷. عدد اکسایش هر یک از اتم‌های  $\text{pd}$  کدام است؟

- 1,0 (1)
- 1,1 (2)
- 2,1 (3)
- 2,2 (4)



۴۸. با اضافه کردن مقدار اضافی از KCN به محلول  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  گاز سیانوژن آزاد می شود.

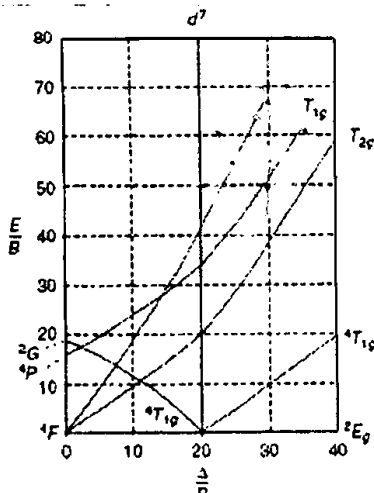
فرمول و آرایش هندسی یون کمپلکس حاصل چیست؟

- (1)  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  چهار وجهی
- (2)  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  مسطح مربعی
- (3)  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  چهار وجهی
- (4)  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  مسطح مربعی

۴۹. برای کمپلکس  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  اولین جهش الکترونی در  $8350\text{cm}^{-1}$  دیده می شود. پارامتر راکاه برای این کمپلکس  $B = 880\text{cm}^{-1}$  است. با استفاده از نمودار تانابه - سوگانو برای آرایش  $d^7$  انرژی جهش مجاز بعدی (بر

حسب  $\text{cm}^{-1}$ ) کدام است؟

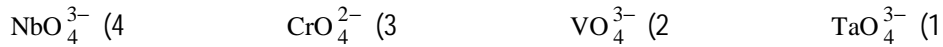
- 12400 (1)
- 15840 (2)
- 18460 (3)
- 20400 (4)



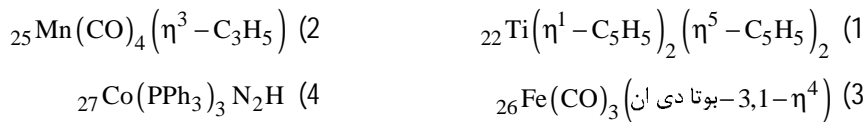


- (1) انتقال دو الکترونی  
 (2) انتقال الکترون فضای داخلی  
 (3) انتقال الکترون فضای خارجی  
 (4) بدون انتقال الکترون

۵۱. انرژی نوار انتقال بار لیگاند به فلز برای کدام یون از همه بیشتر است؟



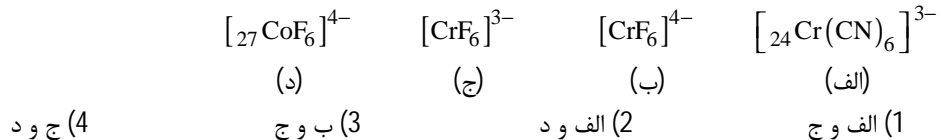
۵۲. در کدام کمپلکس تبعیت از قاعده 18 الکترون مشاهده نمی‌شود؟



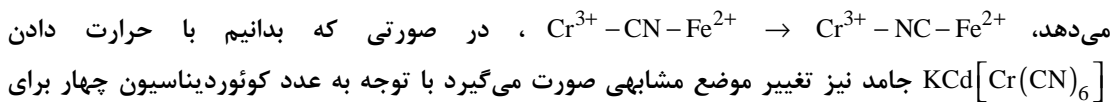
۵۳. کدام یک از گونه‌های زیر با CH هم لپ است؟



۵۴. الگوی جهش‌های الکترونی بین حالت‌های دارای چند گانگی اسپین برابر برای کدام کمپلکس‌های زیر یکسان است؟



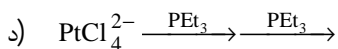
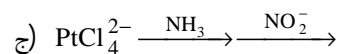
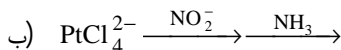
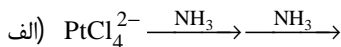
۵۵. با حرارت دادن  $\text{KFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  جامد در  $100^\circ\text{C}$  در نتیجه وقوع ایزومری اتصال، لیگاند سبانیید تغییر موضع می‌دهد،



$\text{Cd}^{2+}$  در این ترکیب چه تعداد از یون‌های  $\text{CN}^-$  تغییر موضع پیدا می‌کنند؟

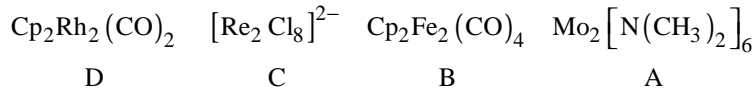


۵۶. در چند مورد محصول پلاتین‌دار در این واکنش‌ها ایزومر ترانس است؟



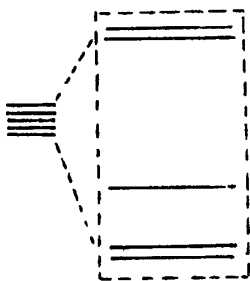
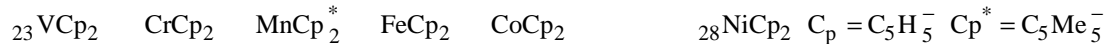
- (1) الف و ب (2) الف و ج (3) ب و د (4) ج و د

۵۷. برای سه مولکول و یک یون در زیر که با حروف A تا D مشخص شده‌اند کدام گزینه ترتیب مرتبه پیوند فلز-فلز را به درستی نشان می‌دهد؟



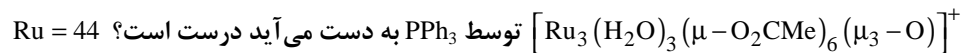
C > D > A > B (4)      C > A > D > B (3)      B > A > D > C (2)      A > B > C > D (1)

۵۸. با توجه به الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در متالوسن‌ها (شکل روبه‌رو) در چه تعداد از متالوسن‌های زیر فقط یک الکترون جفت نشده وجود دارد؟



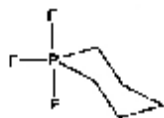
- 1 (1)  
2 (2)  
3 (3)  
4 (4)

۵۹. توصیف کدام گزینه در مورد کمپلکس  $[\text{Ru}_3(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_6(\mu_3\text{-O})]$  که از کاهش



- (1) پارامغناطیسی شامل 2Ru(II) و 1Ru(IV)  
(2) پارامغناطیسی شامل 2Ru(III) و 1Ru(II)  
(3) دیامغناطیسی شامل 2Ru(III) و 1Ru(II)  
(4) دیامغناطیسی شامل 2Ru(II) و 1Ru(IV)

۶۰. کدام یک از گونه‌های زیر شبه چرخش‌بری را انجام می‌دهد؟



- (1) SOCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>      (2) (CH<sub>3</sub>)P(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>      (3) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>      (4)

۶۱. کدام گونه شیمیایی زیر پایدارتر است؟

- I<sub>2</sub><sup>+</sup> (4)      Br<sub>2</sub><sup>+</sup> (3)      F<sub>2</sub><sup>+</sup> (2)      Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> (1)

۶۲. در کدام یک از گروه‌های نقطه‌ای زیر، تقارن x همانند R<sub>x</sub>، y همانند R<sub>y</sub> و z همانند R<sub>z</sub> است؟

- D<sub>3d</sub> (4)      D<sub>2h</sub> (3)      D<sub>3</sub> (2)      D<sub>2</sub> (1)

۶۳. نوع اوربیتال‌های هیبریدی زنون و شکل هندسی اتم‌ها پیرامون زنون در زنون فلئوروسولفات (FSO<sub>3</sub>XeF) کدام است؟

- (1) خطی، sp<sup>3</sup>      (2) خطی، sp<sup>3</sup>d      (3) چهار وجهی، sp<sup>3</sup>      (4) دو هرمی با قاعده مثلث، sp<sup>3</sup>d

۶۴. برای محاسبه انتالپی تشکیل KBr با استفاده از چرخه بورن - هابر چند مرحله ترمودینامیکی باید در نظر گرفته شود؟

- 4 (1)                      5 (2)                      6 (3)                      7 (4)

۶۵. صرف نظر از عنصرهای تقارن مشترک بین مولکولهای  $\text{BCl}_3$  و  $\text{PCl}_3$ ، مولکول  $\text{BCl}_3$  چند عنصر تقارن دیگر اضافی دارد؟

- 1 (1)                      2 (2)                      3 (3)                      4 (4)

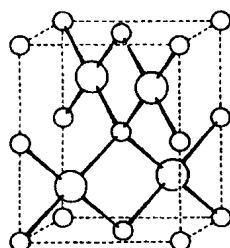
۶۶. یک مول  $\text{NH}_2\text{OH}$  با دو مول محلول  $\text{Ti}^{3+}$  در حضور مقدار اضافی قلیا واکنش می‌دهد و  $\text{Ti}^{3+}$  به  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  تبدیل می‌شود. محصول دیگر واکنش کدام است؟

- $\text{N}_2$  (1)                       $\text{NH}_3$  (2)                       $\text{N}_2\text{H}_4$  (3)                       $\text{N}_3\text{H}_5$  (تری آزین) (4)

۶۷. چه تعداد از گونه‌های شیمیایی زیر تقارن چهار وجهی ( $T_d$ ) ندارند؟

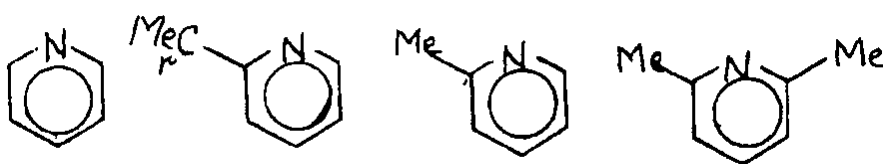
- $\text{B}_4\text{Cl}_4$ ,  $\text{P}_4$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $\text{SiF}_4$   
4 (4)                      3 (3)                      2 (2)                      1 (1)

۶۸. شکل زیر نمایش سلول واحد اکسیدی از پلاتین است. فرمول آن کدام است؟



- PtO (1)  
PtO<sub>2</sub> (2)  
Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3)  
PtO<sub>3</sub> (4)

۶۹. در واکنش  $\text{BMe}_3$  (اسید لوئیس) با بازهای زیر ترتیب قدرت بازی آنها کدام است؟



- (1) پیریدین  $> t-2$  بوتیل پیریدین  $> 2-$  متیل پیریدین  $> 6,2-$  دی متیل پیریدین  
(2) دی متیل پیریدین  $> 2-$  متیل پیریدین  $> t-2$  بوتیل پیریدین  $>$  پیریدین  
(3)  $t-2$  بوتیل پیریدین  $> 6,2-$  دی متیل پیریدین  $> 2-$  متیل پیریدین  $>$  پیریدین  
(4)  $6,2-$  دی متیل پیریدین  $> t-2$  بوتیل پیریدین  $> 2-$  متیل پیریدین  $>$  پیریدین

۷۰. در کدام گزینه توصیف داده شده برای مولکول یا یون مورد نظر نادرست است؟

- (1)  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  در 40 K نارسناست.  
(2)  $\text{SiF}_4$  مولکولی چهاروجهی و گازی است.  
(3)  $\text{SnO}$  اکسید دو خصلتی است.  
(4)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  بر اثر حرارت دادن به سرب (II) اکسید، نیتروژن دی‌اکسید و اکسیژن تجزیه می‌شود.



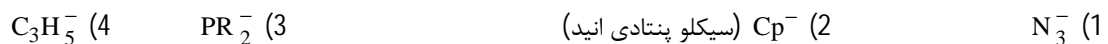
۷۱. برای یون‌های آب پوشیده کمپلکس‌های زیر در کدام مورد شدت طیف جذبی مربوط در ناحیه مرئی بیشترین مقدار را دارد؟



۷۲. عبارت کدام گزینه نادرست است؟

- (1)  $\text{IF}_5$  مولکولی قطبی است.
- (2) مولکول  $\text{S}_2$  پارامغناطیسی است.
- (3) تعداد پیوندها در دو مولکول  $\text{SF}_4$  و  $\text{SNF}_3$  یکسان است.
- (4) مولکول  $\text{BI}_3$  مسطح اما مولکول  $\text{PI}_3$  هرمی شکل است.

۷۳. کدام لیگاند آنیونی به صورت 4 الکترون ده عمل می‌کند؟



۷۴. کدام یک از لیگاندهای زیر قوی‌ترین کی‌لیت را با فلز مرکزی تشکیل می‌دهد؟



۷۵. شبکه بلور  $\text{MgO}$  همانند  $\text{NaCl}$  است. تعداد یون‌های  $\text{Mg}^{2+}$  و  $\text{O}^{2-}$  در سلول واحد  $\text{MgO}$  چیست؟



## شیمی تجزیه

۷۶. در محلول‌های بسیار رقیقی از یک حل شونده در یک حلال، غلظت مولاری و مولالی حل شونده چه رابطه‌ای با هم دارند؟

- (1) بسته به چگالی حلال برابر یا نابرابرند.
- (2) غلظت مولاری با غلظت مولالی برابر است.
- (3) غلظت مولاری از غلظت مولالی بزرگتر است.
- (4) غلظت مولاری از غلظت مولالی کوچکتر است.

۷۷. اگر درصد واقعی آهن در یک نمونه 21.32 و انحراف استاندارد روش 0.15% باشد، برای اینکه میانگین نتیجه اندازه‌گیری آهن با این روش با احتمال 95% در محدوده 21.17-21.47 درصد قرار گیرد، چند بار آزمایش باید تکرار شود؟ ( $z=1.96$ )



۷۸. برای به دست آوردن رسوب‌های درشت‌تر در روش وزن سنجی کدام گزینه درست است؟

- (1) استفاده از محلول‌های غلیظ‌تر به منظور کوچک شدن ابر سیری نسبی
- (2) افزایش دما به منظور کوچک شدن ابر سیری نسبی
- (3) افزایش سریع عامل رسوب دهنده به منظور بزرگ کردن ابر سیری نسبی
- (4) تنظیم pH محلول به منظور کم کردن حلالیت رسوب

۷۹. با دانستن اینکه  $K_{sp}$  نمک‌های کم محلول  $\text{CaSO}_4$  و  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  تقریباً با هم برابرند، افزایش غلظت الکترولیت  $\text{NaNO}_3$  چه تأثیری بر حلالیت این دو نمک کم محلول دارد؟  
 (1) بر  $\text{CaSO}_4$  بیشتر از  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  تأثیر می‌گذارد.  
 (2) بر  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  بیشتر از  $\text{CaSO}_4$  تأثیر می‌گذارد.  
 (3) تأثیر یکسانی بر هر دو نمک دارد.  
 (4) تأثیری نمی‌گذارد چون یون مشترک ندارد.

۸۰. در محلولی که نسبت به نمک‌های  $\text{SrF}_2$  و  $\text{CaF}_2$  سیر شده می‌باشد، نسبت  $\frac{[\text{Sr}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]}$  با کاهش pH محیط:

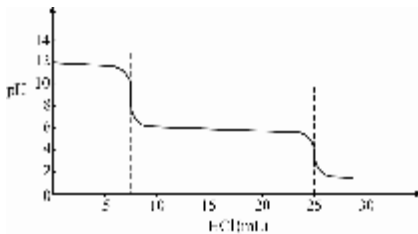
$K_{sp}(\text{SrF}_2) = 2.8 \times 10^{-9}$ ,  $K_{sp}(\text{CaF}_2) = 4.0 \times 10^{-11}$   
 (1) کاهش می‌یابد.  
 (2) افزایش می‌یابد.  
 (3) تغییر نمی‌کند.  
 (4) بستگی به میزان تغییر pH دارد.

۸۱. محلولی نسبت به  $0.10 \text{M Cl}^-$  و نسبت به  $1.9 \times 10^{-4} \text{M CrO}_4^{2-}$  است. اگر به تدریج به این محلول  $\text{AgNO}_3$  جامد اضافه کنیم. کدام گونه اول رسوب می‌کند و در لحظه شروع رسوب‌گذاری گونه دوم، چند درصد از گونه اول در محلول باقی می‌ماند؟

$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.9 \times 10^{-12}$ ,  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10}$   
 (1)  $1.0 \times 10^{-3}, \text{Cl}^-$  (2)  $1.0 \times 10^{-5}, \text{Cl}^-$  (3)  $1.9 \times 10^{-3}, \text{CrO}_4^{2-}$  (4)  $5.0 \times 10^{-3}, \text{CrO}_4^{2-}$

۸۲. ۲۵.۰ میلی لیتر از محلول مجهولی حاوی  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  برای تیتر شدن کامل به ۱۶.۰ میلی لیتر محلول ۰.۰۵۰ M EDTA نیاز دارد.  $\text{Fe}^{3+}$  موجود در ۵۰.۰ میلی لیتر دیگر از نمونه مجهول با  $\text{NH}_4\text{F}$  تثبیت می‌شود. سپس  $\text{Cu}^{2+}$  به  $\text{Cu}^+$  کاهش داده شده و با تیو اوره پوشیده می‌شود. به محلول حاصل ۲۵.۰ میلی لیتر EDTA افزوده می‌شود تا کمپلکس  $\text{Fe}^{3+}$  با فلئوئورید شکسته شده و با EDTA کمپلکس دهد. مقدار EDTA اضافی با ۲۰ mL محلول  $0.020 \text{M Pb}^{2+}$  کمپلکس دهد غلظت  $\text{Cr}^{2+}$  در نمونه مجهول چقدر است؟  
 (1) ۰.۰۱۱ M (2) ۰.۰۱۵ M (3) ۰.۰۲۰ M (4) ۰.۰۲۵ M

۸۳. در تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر مخلوط سدیم کربنات و بی‌کربنات توسط  $0.1 \text{M HCl}$  مولار منحنی زیر بدست آمده است. غلظت مولی کربنات بر حسب کدام است؟



(1) کربنات ۰.۰۲۰ و بی‌کربنات ۰.۰۳۵ مولار  
 (2) کربنات ۰.۰۲۰ و بی‌کربنات ۰.۰۶۰ مولار  
 (3) کربنات ۰.۰۱۵ و بی‌کربنات ۰.۰۵۰ مولار  
 (4) کربنات ۰.۰۱۵ و بی‌کربنات ۰.۰۲۰ مولار

۸۴. یک محلول استاندارد  $\text{FeSO}_4$  به اشتباه در معرض هوا قرار گرفته است. ۵۰.۰ mL از این محلول در محلول اسیدی با ۳۶.۰ mL از محلول پرمنگنات  $0.020 \text{M}$  تیتر می‌شود. ۲۵.۰ mL دیگر از این محلول پس از عبور از ستون کاهنده جونز با ۲۰.۰ mL از همان محلول پرمنگنات تیتر می‌شود، چند درصد از  $\text{FeSO}_4$  در معرض هوا اکسید شده است؟

(1) ۵ (2) ۱۰ (3) ۲۰ (4) ۵۰

۸۵. شکل منحنی‌های تیتراسیون محلول‌های A (حاوی  $V^{3+}$ ) و B (حاوی  $Ti^{3+}$  و  $Ce^{3+}$ ) با  $KMnO_4$  در محیط اسیدی دارای چند جهش می‌باشد؟

$$E^0_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} = 1.51 V, \quad E^0_{\frac{VO^{2+}}{V^{3+}}} = 0.359 V, \quad E^0_{\frac{VO_2^+}{VO^{2+}}} = 1.00 V, \quad E^0_{\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}} = 1.44, \quad E^0_{\frac{Ti^{3+}}{Ti^{2+}}} = 1.28 V$$

- (1) محلول A و محلول B هر کدام یک جهش
- (2) محلول A و محلول B هر کدام دو جهش
- (3) محلول B دو جهش، محلول A یک جهش
- (4) محلول A دو جهش و محلول B یک جهش

۸۶. واکنش کلی در یک پیل الکترولیتی به صورت  $2Fe^{3+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{2+}$  است. پتانسیل اندازه‌گیری شده با  $E^0$  محاسبه شده تفاوت فاحش دارد. علت اصلی کدام است؟

- (1) مساحت الکترودهای آند و کاتد یکسان نیست.
- (2) ضرایب فعالیت یونها در نظر گرفته نشده است.
- (3) غلظت گونه‌های درگیر در واکنش یک مولار است.
- (4) تعداد الکترون‌ها مبادله شده برای زوج‌های آهن و روی یکسان نیست.

۸۷. کدام روش‌های الکترو تجزیه‌ای به ترتیب دارای بیشترین حساسیت، کم‌ترین گزینش‌پذیری، بیشترین گستره خطی اندازه‌گیری‌اند؟

- (1) پتانسیل سنجی - کولن‌سنجی - هدایت‌سنجی
- (2) پتانسیل سنجی - هدایت‌سنجی - کولن‌سنجی
- (3) ولتامتری برهنه‌سازی - کولن‌سنجی - پتانسیل سنجی
- (4) ولتامتری برهنه‌سازی - هدایت‌سنجی - پتانسیل سنجی

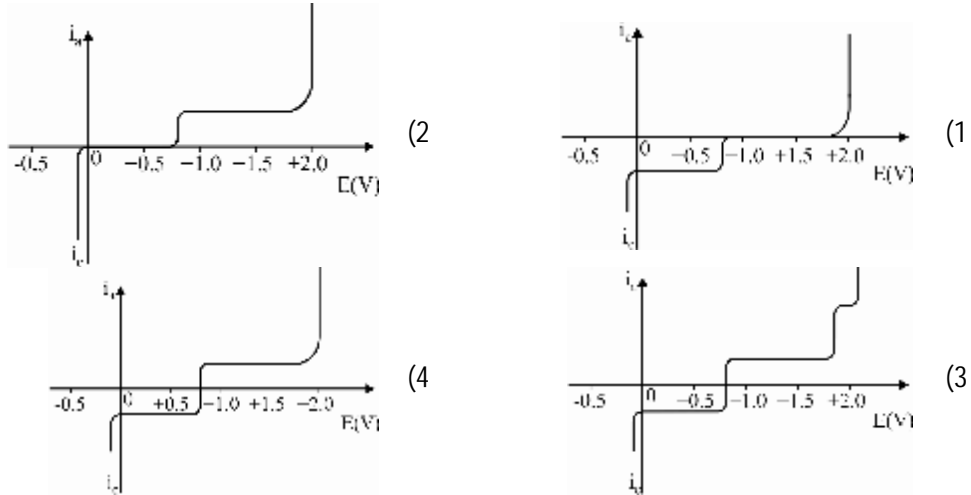
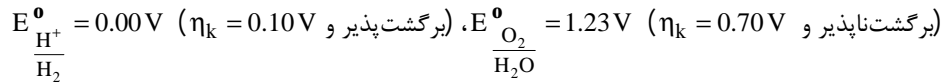
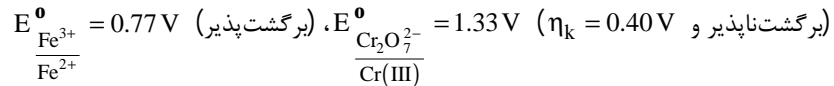
۸۸. در نیم پیل الکتروشیمیایی شامل یک الکترود نقره در محلول  $AgNO_3$  یک الکترود مس در محلول  $1.0 M Cu(NO_3)_2$  توسط یک پل نمکی به هم وصل شده‌اند. وقتی الکترودهای دو نیم پیل با یک سیم به هم متصل شوند، کدام مورد اتفاق نمی‌افتد؟

- (1) افزایش جرم الکترود نقره و کاهش جرم الکترود مس
- (2) حرکت الکترون‌ها از الکترود مس درون سیم به سمت الکترود نقره
- (3) حرکت یون‌های نقره از درون پل نمکی به سمت نیم پیل مس
- (4) حرکت یون‌های مس از درون پل نمکی به سمت نیم پیل نقره

۸۹. در سل‌های الکتروشیمیایی، اضافه ولتاژ ناشی از کدام است؟

- (1) کاهش پتانسیل کاتد و آند
- (2) افزایش پتانسیل کاتد و آند
- (3) منفی‌تر شدن پتانسیل کاتد و مثبت‌تر شدن پتانسیل آند
- (4) مثبت‌تر شدن پتانسیل کاتد و منفی‌تر شدن پتانسیل آند

۹۰. شکل تقریبی منحنی جریان - پتانسیل در 50% تیتراسیون محلول  $1.0 \times 10^{-3} M$  آهن II با محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات  $1.0 \times 10^{-3} M$  در محیط اسیدی با  $pH = 0$  کدام است؟



۹۱. یک الکتروود یون گزینی پتاسیم با ثابت گزینش پذیری  $\frac{K_{Na^+}}{K^+} = 10^{-4}$  برای یون سدیم و یک الکتروود مرجع کالومل اشباع  $E_{SCE} = 0.242 V$  در اندازه گیری یون پتاسیم به کار رفته اند. در صورتی که پاسخ الکتروود نرنستی باشد، در محلولی که غلظت پتاسیم  $1.0 \times 10^{-4} M$  و غلظت سدیم آن  $0.10 M$  است، خطای نسبی در سنجش غلظت پتاسیم چند درصد است؟

- (1) 0.01 (2) 0.1 (3) 1 (4) 10

۹۲. با توجه به اطلاعات داده شده برای پیل زیر، pH نمونه مجهول و قدر مطلق شیب منحنی کالبراسیون به ترتیب عبارتند از:

pH	4.0	7.0	مجهول
پتانسیل (ولت)	0.06	0.27	0.20

ISE | H<sup>+</sup> || SCE

- (1) 6.0 و 0.22 ولت (2) 6.0 و 0.07 ولت (3) 0.09 و 0.22 ولت (4) 0.07 و 0.07 ولت

۹۳. در مقایسه لیزرهای سه ترازی و چهار ترازی کدام جمله صحیح است؟

- لیزرهای حالت جامد سه ترازی و لیزرهای گازی چهار ترازی هستند.
- لیزرهای سه ترازی همیشه تابش موج پیوسته تولید می کنند.
- رسیدن به وارونگی جمعیت در لیزرهای سه ترازی با سهولت بیشتری حاصل می شود.
- وارونگی جمعیت در لیزرهای چهار ترازی معمولاً با صرف انرژی کمتری برای دمش حاصل می شود.

۹۴. کدام عامل بر پهن شدن خط طیفی جذب اتمی به طور مستقیم مؤثر نیست؟

- (1) اکسیدان (2) دما (3) جرم اتمی (4) فرکانس

۹۵. موقعیت مناسب اندازه‌گیری در شعله برای رسیدن به بیشینه جذب یا نشر اتمی به کدام عامل بستگی ندارد؟

- (1) نوع عنصر مورد اندازه‌گیری (2) طول موج اندازه‌گیری  
(3) سرعت جریان سوخت و اکسیدان (4) سرعت جریان ورود نمونه

۹۶. فلئورسانس نفتالین در کدام حلال بیشتر است؟

- (1) تتراکلرومتان (2) بروموپروپان (3) دی کلرواتان (4) کلروپروپان

۹۷. 6.0 سانتی‌متر از شبکه (grating) یک تکفامساز که دارای 500 بار در هر میلی‌متر است، تحت تابش نور قرار

می‌گیرد. قدرت تفکیک این تکفامساز برای طول موج تداخلی اصلی کدام است؟

- (1) 3000 (2) 6000 (3) 30000 (4) 60000

۹۸. چنانچه جذب محلول 2، پنج برابر جذب محلول 1 باشد ( $A_2 = 5A_1$ )، رابطه توان نور عبوری از محلول‌ها کدام

است؟ ( $P_0$  توان نور عبوری از محلول شاهد است).

$$P_1 = P_0^{-5} (P_2)^5 \quad (2) \quad P_2 = P_0^{-4} (P_1)^5 \quad (1)$$

$$\log P_0 - \log P_1 = 5(\log P_0 - \log P_2) \quad (4) \quad \frac{P_2}{P_1} = 10^2 \left( \frac{A_2}{A_1} \right) \quad (3)$$

۹۹. برای تعیین موقعیت آینه متحرک نسبت به نقطه صفر در تداخل سنج مایکلسون از کدام وسیله استفاده

می‌شود؟

- (1) منبع تابش نور سفید (2) ریزسنگ با دقت بسیار بالا  
(3) منبع تابش فرو سرخ (4) منبع تابش لیزر تک رنگ

۱۰۰. حد تشخیص کدام تکنیک طیف‌بینی کمتر است؟

- (1) رامان (2) رامان تشدید یافته  
(3) رامان افزایش یافته سطحی (4) رامان تشدید یافته / افزایش یافته سطحی

۱۰۱. در یک دستگاه 2.34 NMR تسلائی ( $^{12}\text{C} 25 \text{MHz}, ^1\text{H} 100 \text{MHz}$ ) برای اینکه پیک‌های کربن یک هیدروکربن

یکتایی دیده شوند از تابش پیوسته ..... مگاهرتز و ارسال پالس‌هایی در فرکانس ..... مگاهرتز و

جمع‌آوری FID ها استفاده می‌شود. (به ترتیب از راست به چپ)

- (1) 25-25 (2) 100-25 (3) 25-100 (4) 100-100

۱۰۲. برای آنالیز یون منفی چه قسمت‌هایی باید در دستگاه طیف‌سنج جرمی دوباره تنظیم شود؟

- (1) تفنگ الکترونی یون‌ساز (2) سیستم خلاء دستگاه  
(3) سیستم ورودی نمونه (4) لنزهای شتاب‌دهنده

۱۰۳. باز ضعیف (B) ( $K_b = 1.0 \times 10^{-5}$ ) بین دو گاز بنزن و آب توزیع و به تعادل می‌رسد. چنانچه K (partition coefficient) برای این سیستم برابر 50 باشد. D (Distribution Coefficient) برای ترکیب فوق در pH = 9 برابر است با:

- (1) 50 (2) ?? (3) 5.0 (4) 2.5

۱۰۴. کدام روش برای جداسازی، اندازه‌گیری دو نمونه سم کلره (با نقطه‌جوش‌های حدود  $200^\circ\text{C}$ ) در حلال استونیتریل مناسب‌تر است؟

- (1) GC با آشکارساز یونش شعله (2) GC با آشکارساز ربایش الکترونی  
(3) HPLC با آشکارساز جذبی (4) HPLC با آشکارساز فلئورسانس

۱۰۵. کدام ماده در HPLC با استفاده از ستون معمول  $C_{18}$  و شوینده (80% بافر با  $\text{pH} = 3.0$  - 20%  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ ) زودتر از ستون خارج می‌شود؟

- (1)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$  (2)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  (3)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$  (4)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$

### شیمی فیزیک

۱۰۶. شیب منحنی ضریب تراکم‌پذیری (Z) بر حسب فشار (p) در دمای 300K برای گازی که از معادله ویرال تبعیت می‌کند کدام است؟

- (1) صفر (2) یک (3) ضریب دوم ویرال (4) ضریب سوم ویرال

۱۰۷. تابع توزیع سرعت‌های مولکولی ماکسول تابع کدام پارامترها است؟

- (1) دما و نوع گاز (2) دما، چگالی و نوع گاز  
(3) فقط تابع دما بوده و مستقل از نوع گاز است. (4) تابع دما و چگالی بوده و مستقل از فشار و نوع گاز است.

۱۰۸. اگر سیستم ترمودینامیکی از حالت اولیه معینی به یک حالت نهایی مشخصی بوسیله دو مسیر 1 و 2 هدایت شود همیشه:

- (1)  $\Delta U = 0$  (2)  $w_2 = w_1$  (3)  $q_2 = q_1$  (4)  $(q + w)_2 = (q + w)_1$

۱۰۹. کدام کمیت مطلقاً مثبت است؟

- (1)  $\alpha$ ، ضریب انبساط گرمایی (2)  $\kappa$ ، ضریب تراکم‌پذیری  
(3)  $C_p$ ، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (4)  $C_v$ ، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

۱۱۰. اگر یکی از مراحل چرخه کارنو نظیر مرحله انبساط بی‌درو فرضاً به طور برگشت‌ناپذیر رخ دهد در این صورت تغییرات آنتروپی این مرحله ..... و کل تغییرات آنتروپی چرخه ..... است.

- (1) صفر - صفر (2) صفر - منفی (3) منفی - صفر (4) غیر صفر - نامنفی

۱۱۱. کدام گزینه در توافق با قانون دوم ترمودینامیک است؟

- (1) آنتروپی یک سیستم بسته هرگز کاهش پیدا نمی‌کند.  
(2) برای هر سیستم بسته، در نقطه تعادل، آنتروپی سیستم بیشترین مقدار خود را دارد.  
(3) برای یک فرآیند غیر چرخه‌ای تبدیل کامل گرما به کار امکان‌پذیر نیست.  
(4) برای سیستم بسته‌ای که بوسیله دیواره بی‌درو و غیر متحرک از محیط جدا شده، در نقطه تعادل آنتروپی سیستم بیشترین مقدار خود را دارد.

۱۱۲. تحت چه شرایطی از سیستم،  $\Delta A$  معیاری از خودبخودی فرآیند می‌باشد؟

- (1) حجم و فشار ثابت (2) دما و فشار ثابت (3) دما و حجم ثابت (4) آنتروپی و انرژی درونی ثابت

۱۱۳. برای یک گاز کامل، عبارت  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$  برابر است با:

- (1) صفر (2)  $C_V$  (3)  $C_p$  (4)  $C_V + \frac{1}{2}R$

۱۱۴. قانون دمای برای یک از مواد خالص زیر صادق است؟

- (1) اغلب جامدات در  $T \rightarrow 0$  (2) اغلب جامدات در  $T \rightarrow \infty$  (3) اغلب فلزات در  $T \rightarrow 0$  (4) اغلب فلزات در  $T \rightarrow \infty$

۱۱۵. برای آب، افزایش فشار، پتانسیل شیمیایی حالت ..... از پتانسیل شیمیایی حالت ..... افزایش می‌دهد و در نتیجه با افزایش فشار، دمای ذوب آب ..... می‌شود.

- (1) مایع را کمتر - جامد - کم (2) مایع را بیشتر - جامد - زیاد  
(3) جامد را کمتر - مایع - کم (4) جامد را بیشتر - مایع - زیاد

۱۱۶. فشار بخار یک مایع در محدوده دمایی مشخص از رابطه  $\ln(p/\text{torr}) = 23.3 - \frac{2000}{T}$  پیروی می‌کند. آنتالپی

تبخیر این مایع بر حسب  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  چقدر است؟  $\left(R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)$

- (1) 8.3 (2) 16.6 (3) 20.0 (4) 23.3

۱۱۷. محلول مایع ایده‌آلی شامل دو جزء A و B با کسر مولی برابر و فشار بخارهای  $p_A^0 = 1000 \text{ torr}$

و  $p_B^0 = 500 \text{ torr}$  را در نظر بگیرید. کسر مولی جزء A در فاز بخار در تعادل با این محلول برابر است با:

- (1)  $\frac{1}{3}$  (2)  $\frac{2}{3}$  (3)  $\frac{3}{4}$  (4) 1

۱۱۸. در دما و فشار ثابت برای محلول آبی HCl و HBr در حال تعادل با فاز بخار، تعداد اجزاء شیمیایی مستقل،

تعداد فازها و درجات آزادی به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (1) سه - دو - یک (2) پنج - سه - چهار (3) پنج - سه - دو (4) سه - دو - سه

۱۱۹. برای پیل  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{HCl}(\text{aq})|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$

با افزایش دما،  $\mathcal{E}^0$  کاهش می‌یابد. در مورد کمیت‌های  $\Delta_r G^0$ ،  $\Delta_r H^0$  و  $\Delta_r S^0$  می‌توان نتیجه گرفت:

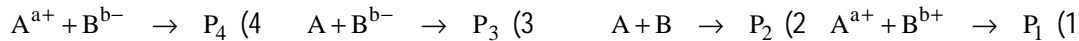
(1)  $\Delta_r S^0 > 0$  و  $\Delta_r H^0 > 0$  و  $\Delta_r G^0 < 0$  (2)  $\Delta_r S^0 > 0$  و  $\Delta_r H^0 > 0$  و  $\Delta_r G^0 > 0$

(3)  $\Delta_r S^0 > 0$  و  $\Delta_r H^0 < 0$  و  $\Delta_r G^0 < 0$  (4)  $\Delta_r S^0 < 0$  و  $\Delta_r H^0 < 0$  و  $\Delta_r G^0 < 0$

۱۲۰. برای محلول رقیق استیک اسید ضریب وانت هوف (i) در رابطه خواص کولیگاتیو محلول‌ها عبارت است از:

- (1)  $i = 1$  (2)  $i = 2$  (3)  $0 < i < 1$  (4)  $1 < i < 2$

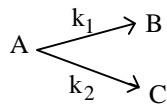
۱۲۱. سرعت کدام واکنش با افزایش قدرت یونی زیاد می‌شود؟



۱۲۲. در واکنش مرتبه اول متوالی  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  کدام رابطه بیانگر نسبت غلظت ماکزیمم  $[B]_{max}$  به غلظت A در این لحظه است؟

$\frac{k_2}{k_1}$  (4)  $\frac{k_1}{k_2}$  (3)  $\frac{1}{k_2 + k_1}$  (2)  $\frac{1}{k_1 - k_2}$  (1)

۱۲۳. واکنش‌های موازی مرتبه اول زیر را در نظر بگیرید:

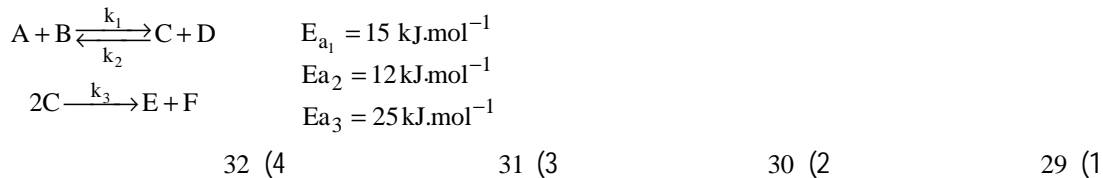


در لحظه شروع واکنش  $[B]_0 = [C]_0 = 0$  و  $[A]_0 = 1.00 \frac{mol}{lit}$  است.

اگر پس از گذشت 80 دقیقه از شروع واکنش، غلظت‌های B و C به ترتیب برابر با 0.45 و 0.30 مول بر لیتر باشند، زمان نیمه عمر A (بر حسب دقیقه) به کدام عدد زیر نزدیکتر است؟ ( $\ln 2 = 0.693$ )

20 (1) 40 (2) 60 (3) 80 (4)

۱۲۴. چنانچه مکانیسم یک واکنش پیچیده به صورت زیر باشد با توجه به معلومات داده شده انرژی فعال‌سازی کل بر حسب کیلو ژول بر مول برابر است با:



۱۲۵. برای واکنش  $A + B \rightarrow C$  نتایج تجربی زیر داده شده است:

کدام گزینه درست است؟

$C_A \left( \frac{mol}{lit} \right)$	$C_B \left( \frac{mol}{lit} \right)$	$t_1 \text{ (sec)}$	$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^2 C_B$ (2)	$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A C_B^2$ (1)
0.01	10	10		
0.02	10	5		
10	0.01	15	$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^2$ (4)	$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A C_B$ (3)
10	0.02	15		

۱۲۶. کدام جمله درست است؟

- تابع حالت همیشه ویژه تابعی از هامیلتونی است.
- هر ترکیب خطی از ویژه توابع هامیلتونی یک ویژه تابع هامیلتونی است.
- هر دو ویژه تابع به طور خطی مستقل یک عملگر هرمیتی همیشه متعامداند.
- هر ترکیب خطی از جواب‌های معادله وابسته به زمان شرودینگر، جوابی برای این معادله است.

۱۲۷. اگر اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین  $S_x$  یک الکترون اندازه‌گیری شود، چه مقادیر ممکن می‌تواند نتیجه شود؟

$\frac{-1}{2} \hbar$  (1)  $\frac{1}{2} \hbar$  (2)  $\frac{-1}{2} \hbar, \frac{1}{2} \hbar$  (3) نمی‌توان تعیین کرد. (4)



۱۲۸. اگر  $\psi_1 = ax$  و  $\psi_2 = b(1-x)$  باشد، عبارت  $\int \psi_1^* \psi_2 dx$  در محدوده  $-1 \leq x \leq 1$  چه مقداری دارد؟ نتیجه

بدست آمده چه نکته‌ای را یادآور می‌شود؟

(1) 0، دو تابع  $\psi_1$  و  $\psi_2$  فقط در محدوده  $-1 \leq x \leq 1$  معین است.

(2)  $\frac{-2}{3} ab$ ، دو تابع نسبت به هم ارتوگونال نیستند.

(3)  $\frac{-2}{3} ab$ ، دو تابع نسبت به هم ارتوگونال هستند.

(4)  $\frac{-2}{3} ab$ ، دو تابع  $\psi_1$  و  $\psi_2$  فقط در محدوده  $-1 \leq x \leq 1$  معین است.

۱۲۹. برای کدام یک از حالت ایستاده ذره در جعبه، احتمال پیدا شدن ذره در یک سوم وسط جعبه با احتمال پیدا

شدن ذره در یک سوم سمت چپ برابر است؟

$n = 7$  (4)

$n = 6$  (3)

$n = 5$  (2)

$n = 4$  (1)

۱۳۰. برای انتقال از ترازوی با تابع موج  $\psi_1$  به ترازوی با تابع موج  $\psi_2$  کدام یک قاعده انتخاب را نشان می‌دهد؟  $\hat{L}$

عملگر ممان دو قطبی است.

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau \quad (2)$$

$$\int \psi_1^* \hat{L} \psi_2 d\tau \quad (1)$$

$$\int |\psi_1|^2 d\tau \quad \text{یا} \quad \int |\psi_2|^2 d\tau \quad (4)$$

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau \quad (3)$$

۱۳۱. از میان مولکول‌های زیر، کدام یک در طیف رامان ارتعاشی فعال هستند؟  $I_2$ ،  $H_2S$ ، بنزن،  $SF_6$ ، CO

(2) فقط  $I_2$  و بنزن

(1) فقط  $I_2$

(4)  $I_2$ ،  $H_2S$ ، بنزن،  $SF_6$  و CO

(3) فقط  $I_2$ ، بنزن و  $SF_6$

۱۳۲. کدام یک از روابط زیر برای انرژی کل یک نوسانگر هماهنگ از نظر مکانیک کوانتومی درست است؟

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (4)$$

$$E = T + V \quad (3)$$

$$E = \langle T \rangle \quad (2)$$

$$E = H \quad (1)$$

۱۳۳. مقدار  $[\hat{x}, \hat{H}]$  کدام است؟

$$\frac{-\hbar^2}{m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (4)$$

$$\frac{-i\hbar^2}{m} \hat{p}_x \quad (3)$$

$$\frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x \quad (2)$$

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1)$$

۱۳۴. کدام نمونه یک مسئله نیروی مرکزی تک ذره‌ای محسوب می‌شود؟

(2) نوسانگر هماهنگ یک بعدی

(1) اتم هیدروژن

(4) ذره در جعبه با دیواره‌های معین

(3) ذره در جعبه یک بعدی

۱۳۵. فرض کنید که در زمان  $t'$  یک اتم هیدروژن در یک حالت نایستاده  $(3d_1) - 3 \frac{-1}{2} i (2p_0) - 2 \frac{-1}{6} (2p_1)$  باشد، اگر  $\hat{L}_z$  در زمان  $t'$  اندازه‌گیری شود احتمال بدست آوردن  $\hbar$  چقدر است؟

$$\frac{1}{6} \quad (4)$$

$$\frac{1}{4} \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} \quad (2)$$

$$0 \quad (1)$$



زبان تخصصی

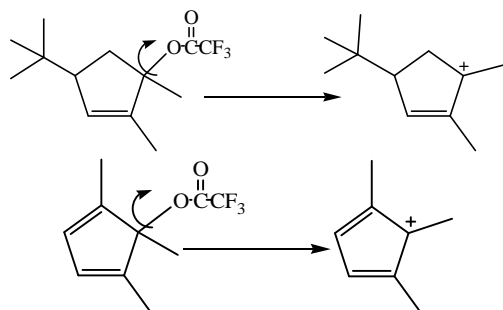
1. گزینه 2 درست است.
2. گزینه 2 درست است.
3. گزینه 1 درست است.
4. گزینه 3 درست است.
5. گزینه 1 درست است.
6. گزینه 4 درست است.
7. گزینه 1 درست است.
8. گزینه 2 درست است.
9. گزینه 3 درست است.
10. گزینه 3 درست است.
11. گزینه 3 درست است.
12. گزینه 4 درست است.
13. گزینه 4 درست است.
14. گزینه 1 درست است.
15. گزینه 4 درست است.

## شیمی آلی

16. گزینه 2 درست است.

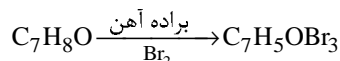
در مقایسه دو ترکیب A و B، ترکیب A سریعتر واکنش می‌دهد چون در آن اثر گروه همسایه وجود دارد (گروه ترک کننده و گروه مجاور نسبت به هم آنتی هستند). همچنین در مقایسه دو ترکیب C و D، ترکیب D سریعتر واکنش می‌دهد چون کربوکاتیون حاصل از آن آلیلی می‌باشد.

17. گزینه 1 درست است.

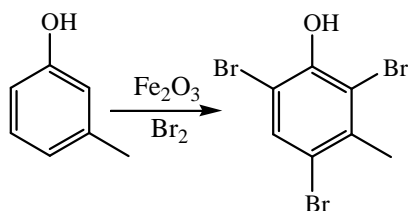


18. گزینه 3 درست است.

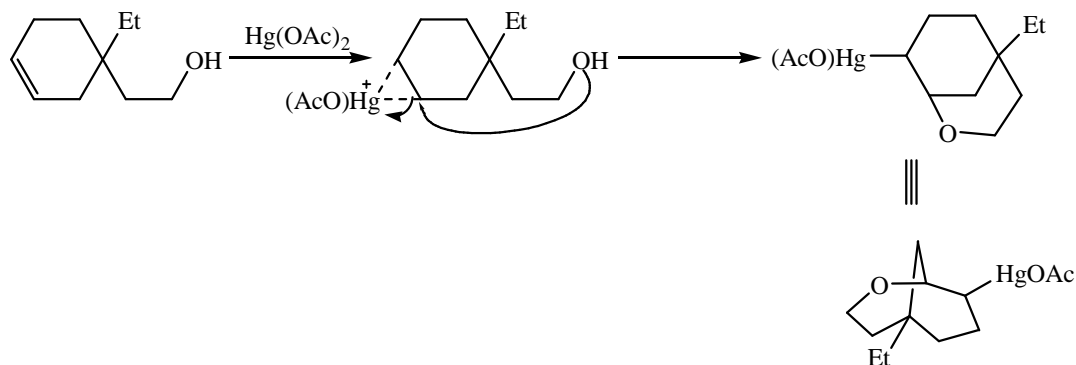
فقط در اینجا فنل‌ها هستند که با  $\text{Br}_2$  تری برومه می‌شود. (از طرفی گزینه 2 حذف است چون فرمول بسته را تأیید نمی‌کند.)



بنابراین گزینه 3 صحیح است یعنی:

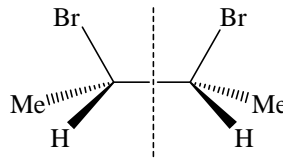


19. گزینه 4 درست است.



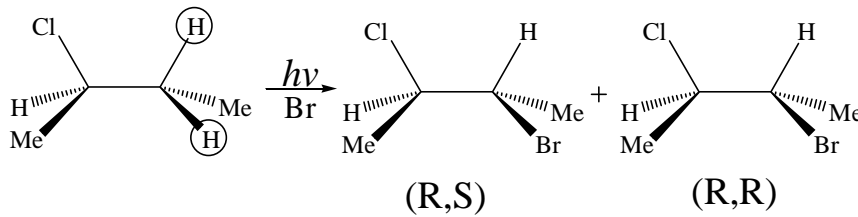
20. گزینه 2 درست است.

بدلیل اینکه غیر کایرال است و دارای یک صفحه تقارن است.



21. گزینه 2 درست است.

فقط هیدروژن‌هایی که دور آنها دایره کشیده شده، اگر Br جای آنها بنشینند دو ایزومر دیاسترومر می‌دهند.

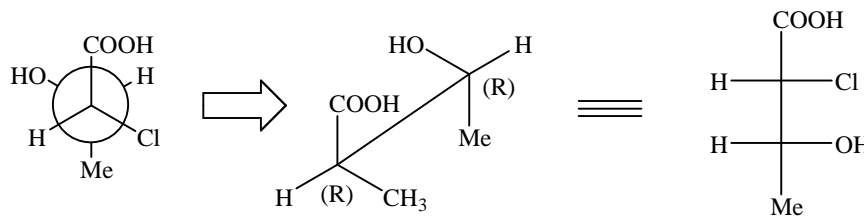


22. گزینه 4 درست است.

اگر استریوشیمی OH دقت کنیم متوجه می‌شویم که با هم حالت آنتی دارند لذا افزایش در اینجا می‌بایست افزایش آنتی باشد و تنها گزینه‌ای که در آن افزایش آنتی داریم افزایش پر اسید و سپس آب و اسید است.

23. گزینه 1 درست است.

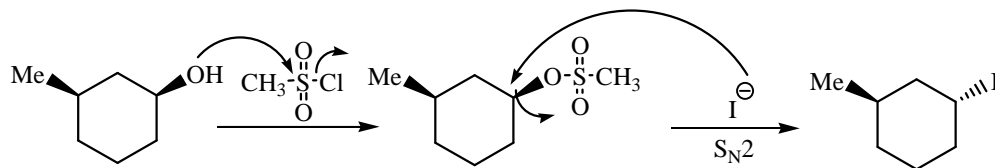
با تعیین پیکربندی می‌توان پس برد ساختار کدام است.



24. گزینه 1 درست است.

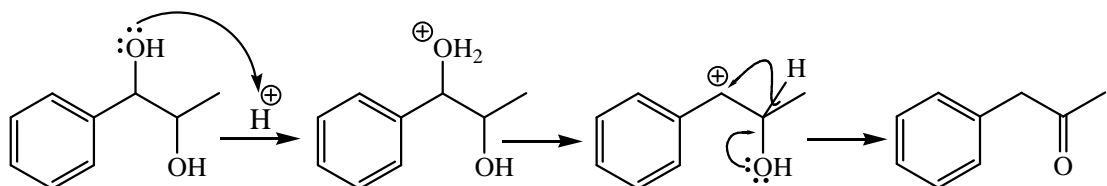
HO-NH<sub>2</sub> بخاطر اثرات دهندگی اکسیژن به نیتروژن، نوکلئوفیل قویتری است.

25. گزینه 2 درست است.

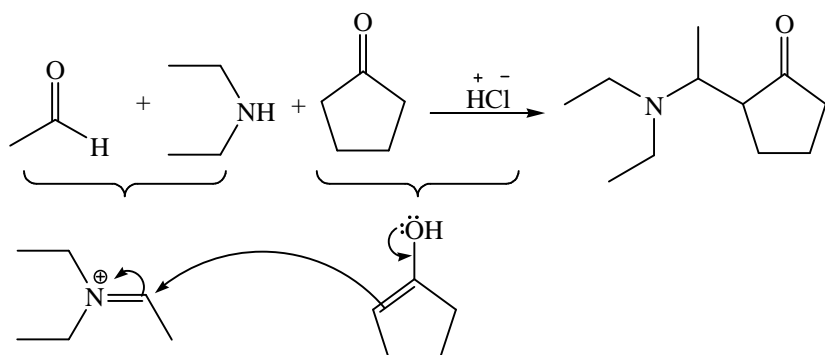


26. گزینه 2 درست است.

این واکنش، نوآرایی پیناکول است.

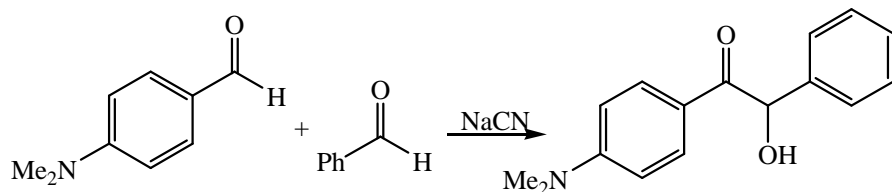


27. گزینه 1 درست است.  
این واکنش، واکنش مانیخ است.

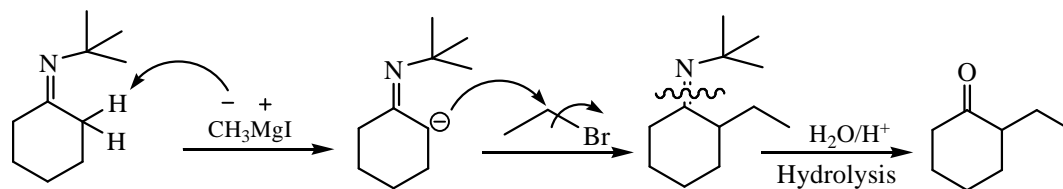


28. گزینه 3 درست است.

این واکنش، تراکم بنزوئین است. حلقه‌ای که گروه دهنده دارد Donor است و ساختار بنزنوئیدی خودش را حفظ می‌کند و از طرفی اگر گروه دهنده  $-NMe_2$  باشد هیچگاه حلقه تنش Acceptor را ندارد و بنابراین یک محصول تشکیل می‌گردد.

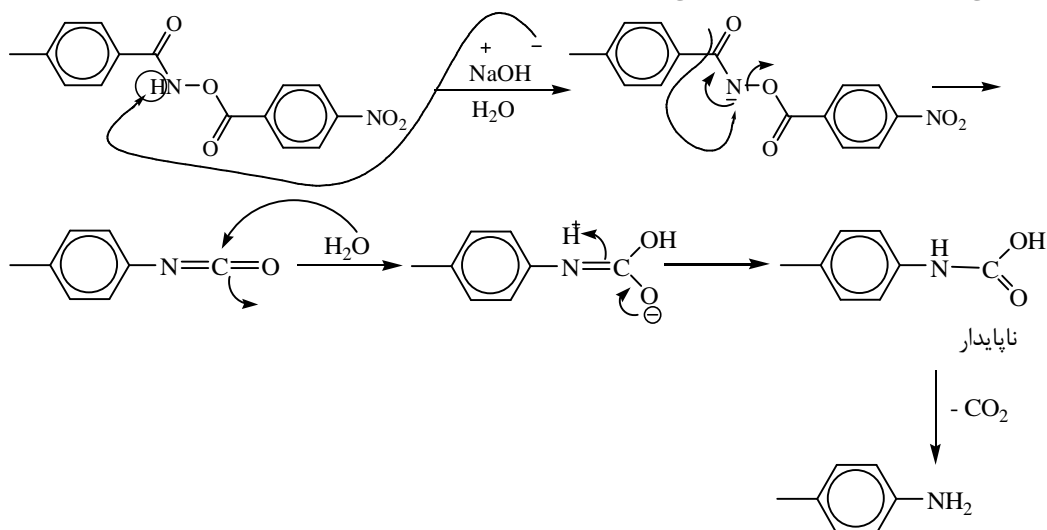


29. گزینه 4 درست است.



30. گزینه 3 درست است.

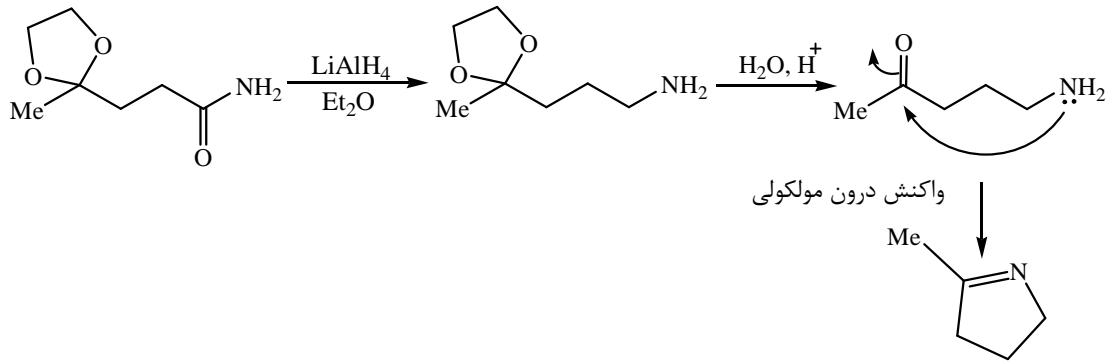
این واکنش، نوآرایی لوسن است که محصول آمین می‌باشد.



31. گزینه 2 درست است.

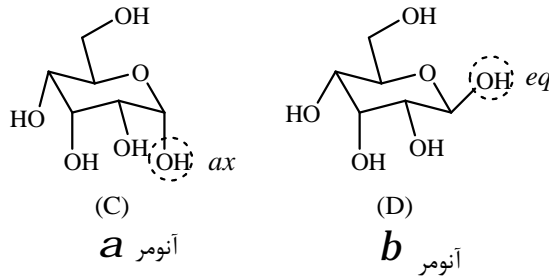
برای احیاء گروه‌های کربونیل آلدئیدها و کتون‌ها از روش‌های احیاء کلمانسن ( $Zn/HCl$ ) و یا ولف‌کیشتر ( $N_2H_4/OH^-$ ) استفاده می‌کنند و چون در اینجا عامل  $OH$  فنلی داریم بهتر است محیط بازی استفاده نگردد و از روش کلمانسن استفاده کنیم.

32. گزینه 1 درست است.

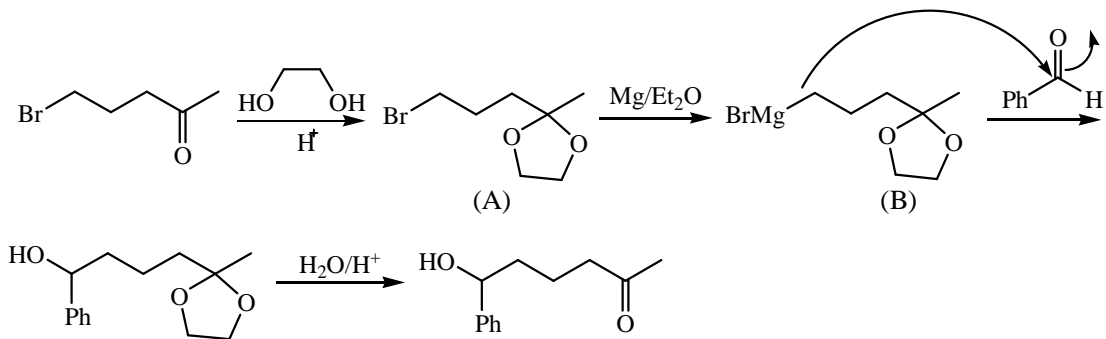


33. گزینه 4 درست است.

اگر اختلاف پیکربندی دو دیاستریومر در کربن شماره 1 باشد دو ترکیب آنومرند.

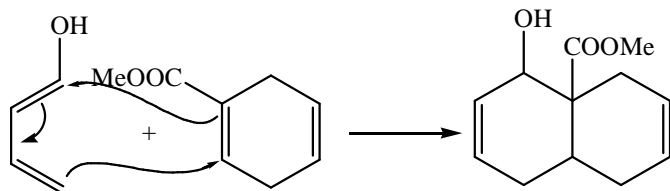


34. گزینه 1 درست است.



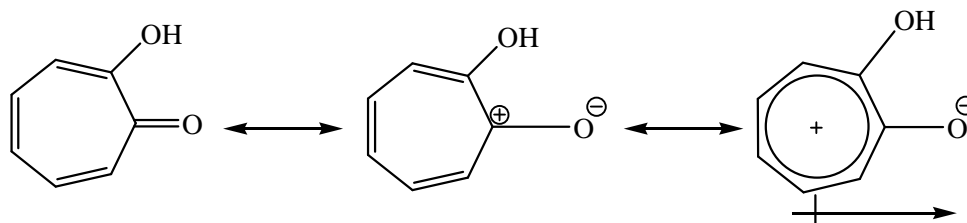
35. گزینه 2 درست است.

اگر در واکنش دیلز آلدردو محصول ارتو یا متا محتمل بود محصول ارتو ارجح است و اگر دو محصول پارا یا متا محتمل بود محصول پارا ارجح است که در اینجا ارتو ارجح خواهد بود.



36. گزینه 3 درست است.

بدلیل اینکه تمایل رسیدن به حالت آروماتیک را دارد.



37. گزینه 1 درست است.

پیک نزدیک به ناحیه  $1702\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C}=\text{O}$  (کربونیل) است. بنابراین گزینه‌های 2 یا 4 حذف‌اند. همچنین، چون  $\text{OH}$  الکلی بایستی در ناحیه  $3300\text{cm}^{-1}$  پهن بیفتد و آن را در طیف نداریم لذا گزینه 3 نیز حذف می‌شود و گزینه 1 درست است.

38. گزینه 4 درست است.

با توجه به طیف  $^{13}\text{C NMR}$  می‌توان گفت که حلقه آروماتیک تک استخلافی داریم.

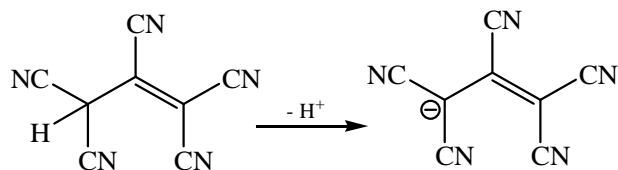
39. گزینه 4 درست است.

با توجه به سؤال می‌توان پی برد که ترکیب مورد نظر دو نوع  $\text{H}$  و دو نوع  $\text{C}$  دارد.

لذا:  $\left. \begin{array}{l} \text{گزینه 1: سه نوع H و سه نوع C دارد.} \\ \text{گزینه 2: سه نوع H و سه نوع C دارد.} \\ \text{گزینه 3: سه نوع H و سه نوع C دارد.} \\ \text{گزینه 4: دو نوع H و دو نوع C دارد. (این گزینه صحیح است)} \end{array} \right\}$

40. گزینه 3 درست است.

چون کربانیون حاصل، بعد از کندن شدن  $\text{H}^+$ ، آلیلی بسیار پایدار است (بدلیل وجود پنج گروه کشنده  $\text{CN}$ )



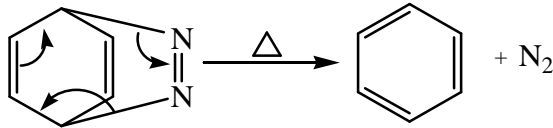


41. گزینه 4 درست است.

با توجه به این ساختار آمینو اسید اسیدی ابتدا  $H_c$  (مربوط به عامل اسیدی ثانویه) سپس  $H_a$  و بعد از آن  $H_b$  دارای بیشترین خاصیت اسیدی هستند.

42. گزینه 1 درست است.

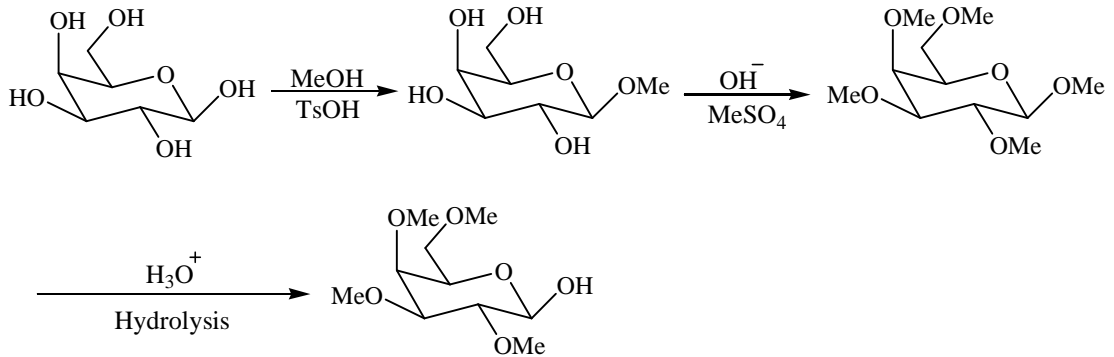
ترکیب (C) به خاطر رسیدن به حالت آروماتیکی پایدار، سریعتر  $N_2$  از دست می‌دهد.



43. گزینه 4 درست است.

Br در  $HO-Br$  مثبت‌تر است (الکتروفیل‌تر) چون اکسیژن الکترونگاتیوتر است.

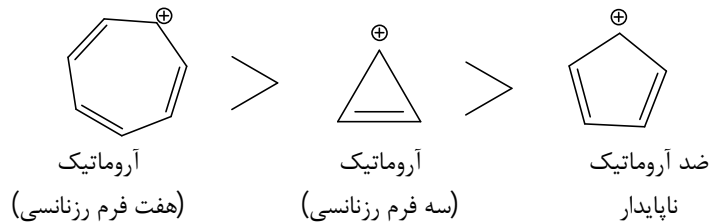
44. گزینه 2 درست است.



فقط OMe آنومری هیدرولیز می‌شود.

45. گزینه 4 درست است.

از بین ترکیبات پایدار آروماتیک، یعنی حلقه هفتایی و سه تایی هر کدام که بیشترین تعداد فرم‌های رزونانسی را داشته باشند پایدارترند.



## شیمی معدنی

46. گزینه 1 درست است.

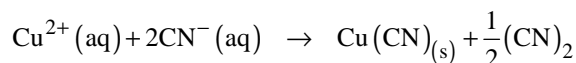
کمپلکس‌های مسطح مربعی در واکنش‌های افزایشی اکسایشی عدد کوئوردیناسیون خود را دو واحد افزایش داده و هشت وجهی می‌شوند. چنانچه در ترکیبی که به گونه مسطح مربعی اضافه می‌شود هالوژن وجود نداشته باشد افزایش به صورت سیس است. بنابراین گزینه 1 درست است. افزون بر این اطلاعات داده شده یعنی دو نوار کششی  $\text{Ir-H}$  و یک محیط شیمیایی برای فسفر (طبق طیف  $^{31}\text{P-NMR}$ ) با این گزینه مطابقت دارد.

47. گزینه 4 درست است.

با توجه به وجود گروه‌های باردار  $\text{CH}_2^{2-}$  و  $\text{CH}_3^-$  و بار کلی مثبت جزء کمپلکس مجموع عدد اکسایش دو Pd باید +4 باشد.

48. گزینه 1 درست است.

در حضور  $\text{CN}^-$ ،  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  با  $\text{CN}^-$  در واکنش اکسایش - کاهش شرکت می‌کند که در نتیجه آن  $\text{Cu}^{2+}$  به  $\text{Cu}^+$  کاهش می‌شود:



برای گونه  $\text{Cu(I)}$  که آرایش  $d^{10}$  دارد مقدار LFSE صفر است و عدد کوئوردیناسیون و ساختار توسط عوامل دیگری مشخص می‌شود، با توجه به آرایش  $d^{10}$  در حضور  $\text{CN}^-$  اضافی این گونه، ساختار چهار وجهی  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  را انتخاب می‌کند (اکثر گونه‌های مسطح مربعی آرایش  $d^8$  دارند).

49. گزینه 2 درست است.

با داشتن اولین جهش الکترونی و مقدار B می‌توان  $\frac{E}{B}$  را روی محور عمودی تعیین کرد:

$$\frac{E}{B} = \frac{8350}{880} = 9.5$$

در این مقدار  $\frac{E}{B}$ ، می‌توان با ترسیم خطی افقی محل تقریبی  $\frac{\Delta}{B}$  را به دست آورد. و از روی آن مقدار  $\nu_2$  که در این نمودار مربوط به جهش  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  را به دست آورد. با توجه به نمودار تانایی - سوگانو مقدار تقریبی  $\frac{E}{B}$  برای  $\nu_2$  حدود 18 است.

$$\frac{E}{B} = 18 \Rightarrow E = 18 \times 880 = 15840 \text{ cm}^{-1}$$

50. گزینه 3 درست است.

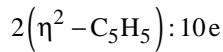
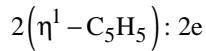
$\text{Cr}^{3+}$  گونه‌ای اکسند و  $\text{Fe}^{2+}$  کاهشنده است. شرط واکنش فضای داخلی این است که اکسند گونه پلساز داشته باشد و کاهشنده تغییرپذیر باشد. با توجه به اینکه هیچ یک از این دو شرط وجود ندارد گزینه 3 درست است.

51. گزینه 1 درست است.

با توجه به اینکه  $\text{Ta}^{(V)}$  در دوره سوم d است اختلاف انرژی اوربیتال‌های پر  $\text{O}^{2-}$  با اوربیتال‌های خالی فلز در آن بیشتر است.

52. گزینه 1 درست است.

در گونه  $\text{Ti}(\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$  تعداد الکترون‌ها به صورت زیر است:



در کل 15e در این ترکیب وجود دارد.

53. گزینه 4 درست است.

CH گونه‌ای پنج الکترونی است و سه الکترون برای رسیدن به حالت پایدار هشت‌تایی نیاز دارد. گونه آلی فلزی  $\text{Mn}(\text{CO})_4$  نیز پانزده الکترونی است و با سه الکترون به پایداری 18 الکترونی می‌رسد.

54. گزینه 1 درست است.

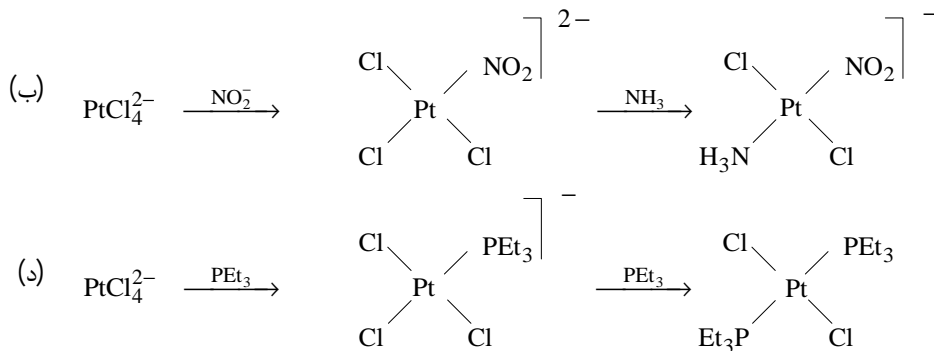
هر دو گونه  $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$  و  $\text{CrF}_6^{3-}$  آرایش  $(t_2g)^3$  دارند و الگوی جهش‌های الکترونی در آنها یکسان است.

55. گزینه 4 درست است.

با توجه به عدد کوئوردیناسیون 6 برای گونه‌های هشت‌وجهی و عدد کوئوردیناسیون 4 برای گونه چهار وجهی به تعداد  $\frac{4}{6}$  از یون‌های سیانید تغییر موضع می‌دهند. بنابراین گزینه 4 درست است.

56. گزینه 3 درست است.

با توجه به اثر ترانس محصول واکنش‌های (ب) و (د) ترانس است.

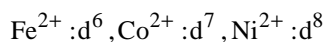
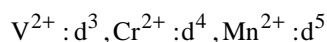


57. گزینه 3 درست است.

درجه پیوند گونه‌های داده شده به ترتیب 3، 1، 4 و 2 است.

58. گزینه 2 درست است.

آرایش یون‌های داده شده به صورت زیر است:



با توجه به اینکه اختلاف انرژی سطح یکتایی (میانی) و دو تایی پر انرژی‌تر، زیاد است انتظار می‌رود تا در سطح  $a_1$  ابتدا اوربیتال‌ها منفرد و سپس جفت شوند. بر این اساس آرایش‌ها به صورت زیر است:

$V(Cp)_2 : (1e)^2 (a_1)^1$  سه الکترون منفرد دارد.

$Cr(Cp)_2 : (1e)^3 (a_1)^1$  دو الکترون منفرد دارد.

$Mn(Cp^*)_2 : (1e)^4 (a_1)^1$  یک الکترون منفرد دارد.

$Fe(Cp)_2 : (1e)^4 (a_1)^2$  فاقد الکترون منفرد است.

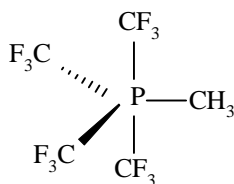
$Co(Cp)_2 : (1e)^4 (a_1)^2 (2e)^1$  یک الکترون منفرد دارد.

59. گزینه 2 درست است.

$Ru^{III}$  با آرایش الکترونی  $d^5$  پارامغناطیس است (در هر صورت یک الکترون منفرد دارد). با توجه به عدد اکسایش معمول  $Ru$  که  $Ru^{II}$  و  $Ru^{III}$  می‌باشد، گزینه 2 درست است.

60. گزینه 2 درست است.

در شبه چرخش بری دو گونه واقع در موقعیت استوایی با دو گروه محوری جابه‌جا می‌شوند. زمانی این شبه چرخش انجام می‌شود که قاعده بنت نقض نشود یعنی دو لیگاند محوری حداقل با دو لیگاند استوایی یکسان باشند (با الکترون‌گاتیوی یکسان داشته باشند) این وضعیت فقط در  $(CH_3)P(CF_3)_4$  وجود دارد.

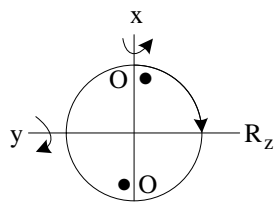


61. گزینه 4 درست است.

چون  $I_2^+$  بزرگتر است بار در حجم گسترده‌تری پراکنده است و پایدارتر می‌باشد.

62. گزینه 1 درست است.

با توجه به تصویر برجسته نمای گروه نقطه‌ای  $D_2$  در این گروه نقطه‌ای تقارن  $x$ ،  $y$  و  $z$  به ترتیب با  $R_x$ ،  $R_y$  و  $R_z$  یکسان است.



	E	$C_2(z)$	$C_2(x)$	$C_2(y)$
z	1	1	-1	-1
$R_z$	1	1	-1	-1
x	1	-1	1	-1
$R_x$	1	-1	1	-1
y	1	-1	-1	1
$R_y$	1	-1	-1	1

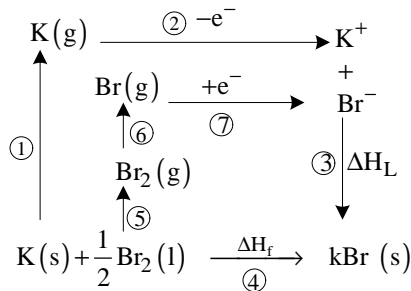
63. گزینه 2 درست است.

$$\text{تعداد زوج روی اتم مرکزی} = \frac{8+2}{2} = 5$$

5 زوج با هیبرید  $dsp^3$  همخوانی دارد و چون دو گروه به اتم مرکزی متصل است سه زوج ناپیوندی وجود دارد. در هیبرید  $dsp^3$  زوج‌های ناپیوندی در موقعیت استوایی قرار می‌گیرند بر این اساس ساختار خطی است.

64. گزینه 4 درست است.

سیکل بورن - هابر برای این گونه به صورت زیر است:  
در این سیکل تعداد مراحل 7 است.



65. گزینه 3 درست است.

$\text{BCl}_3$  به گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  و  $\text{PCl}_3$  به گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  تعلق دارند. در گروه نقطه‌ای  $D_{3h}$  عنصرهای تقارنی E،  $3C_2$ ،  $3C_2$ ،  $\sigma_h$ ،  $3\sigma_v$  و  $2S_3$  وجود دارد. در گروه نقطه‌ای  $C_{3v}$  عنصرهای E،  $2C_3$  و  $3\sigma_v$  وجود دارد. بنابراین عنصرهای تقارنی  $C_2$ ،  $\sigma_h$  و  $S_3$  در گروه  $C_{3v}$  وجود ندارد.

66. گزینه 2 درست است.

در این واکنش  $\text{Ti}^{3+}$  به  $\text{Ti}^{4+}$  اکسید می‌شود و  $\text{NH}_2\text{OH}$  به  $\text{NH}_3$  کاهش می‌یابد.

67. گزینه 2 درست است.

از بین گونه‌های داده شده  $[\text{AuCl}_4]^-$  و  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  که گونه‌های  $d^8$  میدان قوی هستند مسطح مربعی می‌باشند.

68. گزینه 1 درست است.

از روی تعداد یون‌ها در سلول واحد می‌توان فرمول اکسید را تشخیص داد:

$$\text{Pt} : \text{O} : 4 \times 1 = 4$$

$$\text{O}^{2-} : \text{o} : \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

نسبت 1 به 1 با ساختار PtO مطابقت دارد.

69. گزینه 3 درست است.

با توجه به اینکه  $\text{BMe}_3$  اسیدی حجیم است در تعیین قدرت بازی باید اثرات فضایی را در نظر گرفت. با توجه به اثرات فضایی گزینه 3 درست است.

70. گزینه 1 درست است.

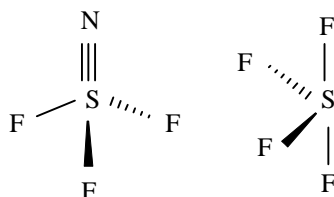
فولرن‌ها با کاهش، تشکیل نمک‌های فولرید،  $\text{C}_{60}^{n-}$  را می‌دهند. فولریدهای فلزات قلیایی ترکیب‌هایی مانند  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  دارند. در ساختار  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ، یون‌های  $\text{C}_{60}$  آرایش مکعبی مرکز وجه پر هستند که یون‌های  $\text{K}^+$  در آن یک موقعیت هشت‌وجهی و دو موقعیت چهار وجهی را اشغال می‌کنند. این ترکیب در دمای اتاق رسانایی فلزی دارد و زیر 18K ابر رسانا می‌شود. در  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  دمای انتقال ابررسانایی  $T_c = 40\text{K}$  است.

71. گزینه 4 درست است.

در گونه  $[\text{FeBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  وجود  $\text{Br}^-$  که لیگاند  $\pi$ -دهنده است سبب جهش‌های مجاز LMCT می‌شود که شدت جذب بسیار بالایی دارد.

72. گزینه 3 درست است.

ساختار این دو مولکول به صورت زیر است:



73. گزینه 4 درست است.

$\text{C}_3\text{H}_5^-$  در فرم  $\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5^-$  4e دهنده است.

74. گزینه 2 درست است.

چون این گونه حلقه پایدار پنج ضلعی تشکیل می‌دهد و ممانعت فضایی در آن از گزینه 1 کمتر است.

75. گزینه 3 درست است.

$$\text{Mg}^{2+} : \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \quad , \quad \text{O}^{2-} = (1 \times 1) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4$$

## شیمی تجزیه

76. گزینه 1 درست است.

با توجه به تعریف، غلظت مولار یا مولاریته تعداد مول‌های حل شده در یک لیتر محلول و مولالیته تعداد مول‌های جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال است، جهت یکسان شدن دو واحد غلظت، مخرج کسرها باید یکسان باشد. دو مخرج از طریق چگالی با هم در ارتباط هستند. هرچه دانسیته محلول به یک نزدیک‌تر شود. طبق رابطه چگالی جرم محلول با حجم آن برابر می‌شوند.

$$d = \frac{m}{v}$$

گرچه در محلول‌های بسیار رقیق چگالی به یک نزدیک می‌شود اما وابستگی به چگالی همچنان وجود خواهد داشت. زیرا اگر چگالی محلول بالا باشد حتی در محلول‌های رقیق  $m = v$  نخواهد شد.

77. گزینه 4 درست است.

$$CL = \bar{X} + \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$21.47 = 21.32 + \frac{1.96 \times 0.15}{\sqrt{n}}$$

$$21.47 - 21.32 = \frac{1.96 \times 0.15}{\sqrt{n}} \Rightarrow \sqrt{n} = \frac{1.96 \times 0.15}{0.15} \Rightarrow \sqrt{n} = 1.96 \Rightarrow n = 3.84 ; 4$$

78. گزینه 2 درست است.

اندازه رسوب به پارامتر فوق اشباع نسبی (ابرسیرشدگی نسبی) بستگی دارد. هرچه فوق اشباع نسبی بیشتر باشد رسوب ریزتر خواهد بود و هرچه فوق اشباع نسبی کوچکتر باشد رسوب درشتتر است و حالت بلوری دارد.

$$\text{فوق اشباع نسبی} = \frac{Q-S}{S}$$

افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها (Q) و کاهش حلالیت (S) سبب افزایش فوق اشباع نسبی می‌شود.

79. گزینه 1 درست است.

تأثیر حضور الکترولیت از طریق برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی است و منجر به افزایش حلالیت رسوب می‌گردد. این اثر به اثر نمک نیز معروف است و با افزایش بار یون‌های رسوب بیشتر می‌شود. محلول شامل  $\text{CaSO}_4$  شامل دو نوع یون دارای دوبر مثبت است در حالی که محلول  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  دارای یک یون دوبر مثبت و یک یون یکبار مثبت است. بنابراین تأثیر افزایشی غلظت  $\text{NaNO}_3$  بر محلول حاوی نمک  $\text{CaSO}_4$  بیشتر خواهد بود.

80. گزینه 1 درست است.

رسوب‌های حاوی آنیون‌هایی که باز مزدوج اسید ضعیف هستند، با کاهش pH حلالیتشان افزایش می‌یابد. با توجه به این که

$$K_{sp} \text{ دو رسوب از یک الگو پیروی می‌کند. حلالیت و در نتیجه نسبت } \frac{[\text{Sr}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

با ریشه دوم نسبت  $K_{sp}$  دو رسوب ارتباط پیدا می‌کند (ضریب  $\alpha'$  دو رسوب یکسان است) در نتیجه با توجه به مقادیر  $K_{sp}$  این نسبت کاهش می‌یابد.

81. گزینه 1 درست است.

ابتدا با توجه به مقدار  $K_{sp}$  غلظت  $\text{Ag}^+$  لازم برای رسوب دادن هر یون را محاسبه می‌کنیم. رسوبی که  $[\text{AO}^+]$  کمتری نیاز دارد اول رسوب می‌کند.

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp \text{ AgCl}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp \text{ AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.1} = 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp \text{ Ag}_2\text{CrO}_4} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{sp \text{ Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.9 \times 10^{-12}}{1.9 \times 10^{-4}}} = 10^{-4} \text{ M}$$

بنابراین ابتدا  $\text{Cl}^-$  رسوب می‌کند. در لحظه شروع رسوب‌گذاری یون دوم، باید  $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ M}$  باشد در صورتی که این غلظت را در رابطه  $K_{sp}$  گونه اول قرار دهیم غلظت گونه اول را خواهیم داشت:

$$10^{-4} \text{ M} \times [\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-10} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\% [\text{Cl}^-] = \frac{10^{-6}}{0.1} \times 100 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

82. گزینه 2 درست است.

$$\text{غلظت کل} = \frac{16 \times 0.05}{25} = 0.032 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{(25 \times 0.05) - (20 \times 0.02)}{50} = 0.017$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.032 - 0.017 = 0.015 \text{ M}$$

83. گزینه 4 درست است.

نقطه اکی والان اول مربوط به تیتراسیون کربنات است که به بی کربنات تبدیل می شود.

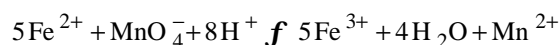
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{7.5 \times 0.1}{50} = 0.15 \text{ M}$$

در نقطه هم ارزی دوم بی کربنات حاصل از مرحله اول و بی کربنات اولیه مجموعاً تیترا می شوند. در نتیجه مقدار بی کربنات اولیه برابر است با:

$$[\text{HCO}_3^{2-}] = \frac{(2.5 - 7.5) \times 0.1}{50} = 0.035 \text{ M} \Rightarrow [\text{HCO}_3^{2-}] = 0.035 - 0.015 = 0.020 \text{ M}$$

84. گزینه 2 درست است.

واکنش  $\text{Fe}^{2+}$  با پرمنگنات به صورت زیر است:



پس از عبور از کاهنده جونز کل  $\text{Fe}^{3+}$  اکسید شده به  $\text{Fe}^{2+}$  تبدیل می شود. تعداد میلی مول های آهن برابر است با:

$$\text{mmol Fe}^{2+} = 20 \times 0.02 \times 5 = 2$$

این تعداد مول در 25 ml از نمونه است. در 50 ml از نمونه تعداد میلی مول های  $\text{Fe}^{2+}$  برابر با 4 است. تعداد میلی مول های  $\text{Fe}^{2+}$  در محلول اکسید شده برابر است با:

$$\text{mmol Fe}^{2+} = 36 \times 0.02 \times 5 = 3.6$$

$$\text{Fe}^{2+} \text{ درصد اکسید شدن} = \frac{4 - 3.6}{4} \times 100 = 10\%$$

85. گزینه 4 درست است.

86. گزینه 3 درست است.

طبق رابطه نرنست پتانسیل یک پیل علاوه بر  $E^0$  سیستم به غلظت گونه های شرکت کننده بستگی دارد.

$$E_{\text{cell}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

تنها در صورتی که غلظت Ox و Red برابر با یک مولار باشد  $E_{\text{cell}}$  با  $E^0$  برابر می شود. در غیر این صورت متفاوت خواهد بود.

در مورد گزینه 2 می توان گفت اگر غلظت Ox و Red یک مولار باشد و باز هم  $E_{\text{cell}}$  از  $E^0$  متفاوت باشد نشان دهنده دخالت ضریب فعالیت گونه های درگیر است و در رابطه نرنست به جای غلظت، فعالیت در نظر گرفته می شود.

87. گزینه 4 درست است.

در میان روش های الکتروشیمی بیشترین حساسیت مربوط به روش های پیشرفته ولتامتری است و روش های برهنه سازی بیشترین حساسیت را دارند. کمترین گزینش پذیری مربوط به روش هدایت سنجی است که به غلظت کل یون های محلول پاسخ می دهد و برای اندازه گیری یک یون تک اصلاً مناسب نیست. بیشترین گستره خطی نیز مربوط به روش پتانسیومتری می باشد.



88. گزینه 3 درست است.

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0.78 \text{ V} \quad , \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a = 0.78 - 0.34 = 0.44 \text{ V}$$

بنابراین نقره کاتد و مس آند است. در نیم پیل آندی یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  تولید می‌شود و در کاتد یون‌های  $\text{Ag}^+$  به  $\text{Ag}$  تبدیل می‌شوند که این امر سبب افزایش جرم الکتروود نقره می‌شود. کاهش یون‌های با بار مثبت سبب حرکت  $\text{Cu}^{2+}$  به سمت کاتد می‌شود. درون سیم نیز الکترون‌ها از سمت آند به سمت کاتد می‌روند.

89. گزینه 3 درست است.

منفی شدن پتانسیل کاتد و مثبت‌تر شدن پتانسیل آند سبب می‌شود اختلاف  $E_c - E_a$  بیشتر از حالت عادی می‌شود. و  $E_{\text{cell}}$  افزایش یابد. که این افزایش اضافه ولتاژ را سبب می‌شود.

90. گزینه 3 درست است.

91. گزینه 4 درست است.

$$E_{\text{cell}} = K + \frac{0.0592}{Z_A} \log \left( [A] + K_{A,I} [I]^{Z_A/Z_I} \right) = K + 0.0592 \log \left[ 10^{-4} + (10^{-4} \times 0.1) \right]$$

$$E_{\text{cell}} = K + \frac{0.0591}{Z_A} \log [A] = K + 0.0591 \log (10^{-4})$$

$$\text{میزان خطای نسبی} = \frac{0.0591 \log (101 \times 10^{-4}) - 0.0591 \log (10^{-4})}{0.0591 \log (10^{-4})} = 10\%$$

92. گزینه 2 درست است.

$$E_{\text{cell}} = K - \frac{0.0592}{n} \text{pH}$$

$$\Delta E = \frac{-0.0592}{n} \Delta \text{pH} \Rightarrow 0.27 - 0.06 = -\frac{0.0592}{n} \times (0^3) \Rightarrow \left| \frac{0.0592}{n} \right| = \text{slope} = \frac{0.21}{3} = 0.07$$

93. گزینه 4 درست است.

در لیزر چهارترازی وارونگی جمعیت بین دو تراز رخ می‌دهد که بالاتر از حالت پایه قرار دارند و به دلیل اینکه تراز پایین‌تر درگیر در لیزر به سرعت به حالت پایه آسایش می‌کند وارونگی جمعیت همواره در آنجا به وجود خواهد داشت.

94. گزینه 1 درست است.

پدیده پهن‌شدگی طبیعی خط ناشی از عدم قطعیت در فرکانس است و دما و جرم اتمی در پهن‌شدگی داپلری تأثیر می‌گذارند. میزان اکسیدان بر دمای شعله موثر است که می‌تواند به طور غیرمستقیم در پهن‌شدگی موثر باشد.

95. گزینه 2 درست است.

نوع اتم (دیرگداز بودن یا زود احیاشدن عناصر) در ارتفاع مناسب برای اندازه‌گیری جذب یا نشر در شعله موثر است. همچنین سرعت جریان ورود نمونه و سرعت جریان سوخت و اکسیدان در دمای شعله و میزان اتم‌ها در شعله تأثیر می‌گذارد. طول موج اندازه‌گیری تأثیری میزان جذب یا نشر در ارتفاع‌های مختلف شعله ندارد.

96. گزینه 4 درست است.

حلال‌های حاوی اتم سنگین (یا حلال‌هایی که در آن‌ها حل شده‌های دیگری هستند که دارای چنین اتم‌هایی می‌باشند) سبب کاهش فلورسانس می‌شوند. تتراکلرومتان چهار اتم سنگین و دی‌کروآتان دو اتم سنگین دارد و کاهش فلورسانس در این دو حلال بالا است. از میان برموپروپان و کلروپروپان، حلال کلروپروپان فلورسانس را کمتر کاهش می‌دهد زیرا اتم استخلافی آن نسبت به برم سبک‌تر است.

97. گزینه 3 درست است.

$$R = nN \Rightarrow R = 6 \times 10 \text{ mm} \times 500 = 30000$$

98. گزینه 1 درست است.

$$A = \log \frac{P_0}{P} \Rightarrow \log \frac{P_0}{P_2} = 5 \log \frac{P_0}{P_1}$$

$$\log \frac{P_0}{P_2} = \log \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^5 \Rightarrow \frac{P_0}{P_2} = \frac{(P_0)^5}{(P_1)^5} \Rightarrow P_2 = P_0^{-4} \times (P_1)^5$$

99. گزینه 4 درست است.

100. گزینه 4 درست است.

عموماً حد تشخیص روش‌های کوپل شده همواره بهتر از هر کدام از روش‌ها به تنهایی است.

101. گزینه 3 درست است.

102. گزینه 4 درست است.

تفنگ الکترونی و سیستم خلاء نقشی در تجزیه یون‌های باردار نخواهند داشت. سیستم ورود نمونه نیز کل یون‌های تولید شده را به داخل آنالیزور می‌فرستد و این لنزهای شتاب دهنده هستند که با توجه به تغییر نوع و تعداد بارها باید تنظیم شوند.

103. گزینه 2 درست است.

$$D = K \left( \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_d} \right)$$

$$D = 50 \left( \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 10^{-5}} \right) \Rightarrow D = 25$$

104. گزینه 2 درست است.

برای ترکیبات فرار با نقطه جوش زیر  $300^\circ\text{C}$  روش GC مناسب‌تر از روش HPLC است. و آشکارساز ربایش الکترون برخلاف دکتور یونش شعله برای ترکیبات با الکترون‌گاتیوی بالا مناسب است. مانند ترکیبات حاوی اتم‌های اکسیژن، کلر، فلوئور و نیتروژن.

105. گزینه 2 درست است.

## شیمی فیزیک

106. گزینه 3 درست است.

ضرائب ویریل تابع نوع گاز و دماست. بنابراین برای یک گاز معین در دمای ثابت داریم.

$$Z = 1 + B'p \rightarrow \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = B'$$

107. گزینه 1 درست است.

مطابق با تابع توزیع سه بعدی سرعت ماکسول داریم.

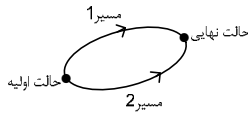
$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

لذا کمیت اخیر به دما (T) و نوع گاز (m) بستگی دارد.

**نکته:** تابع توزیع انرژی ماکسول فقط به دما بستگی دارد.

108. گزینه 4 درست است.

مطابق با شکل مقابل، با توجه به اینکه U یک تابع حالت است، می‌نویسیم:



$$\Delta U = \Delta U_1 - \Delta U_2 = 0 \rightarrow \Delta U_1 = \Delta U_2 \rightarrow (q + w)_1 = (q + w)_2$$

109. گزینه 2 درست است.

منظور از کمیت مطلقاً مثبت A کمیتی است که همواره مثبت و نه نامنفی باشد. به عبارت دیگر

$$\begin{cases} A > 0 \rightarrow \text{مطلقاً مثبت است} \\ A \geq 0 \rightarrow \text{مثبت (نامنفی) است} \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \rightarrow (\text{آب در } 4^\circ\text{C})$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \rightarrow (\text{چون در دمای ثابت، ضمن افزایش فشار، حجم تمام اجسام کم می‌شود})$$

$$C_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = 0 \rightarrow (\text{در فشار ثابت، ضمن کاهش بسیار زیاد دما، آنتروپی صفر می‌شود})$$

$$C_v = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = 0 \rightarrow (\text{در حجم ثابت، ضمن کاهش بسیار زیاد دما، شیب آنتروپی صفر می‌شود})$$

110. گزینه 4 درست است.

برگشت‌ناپذیری همواره باعث تولید آنتروپی شده بنابراین  $\Delta S$  آن مرحله مخالف صفر می‌شود. از طرفی چون آنتروپی کل برخلاف آنتروپی سیستم تابع مسیر (نه تابع حالت) است لذا به دلیل تولید آنتروپی، در نهایت آنتروپی کل، مثبت (نامنفی) خواهد شد.

111. گزینه 4 درست است.

112. گزینه 3 درست است.

روابط زیر برای یک سیستم بسته بسته واضح اند.

$$dA = -pdV - SdT \rightarrow (dA)_{T,V} \leq 0$$

$$dG = Vdp - SdT \rightarrow (dG)_{T,p} \leq 0$$

$$dH = Vdp + TdS \rightarrow (dH)_{p,S} \leq 0$$

$$dU = -pdV + TdS \rightarrow (dU)_{V,S} \leq 0$$

113. گزینه 3 درست است.

$$p = \frac{nRT}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$H = U + pV = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_v + nR = C_p$$

114. گزینه 1 درست است.

مطابق با قانون  $T^3$  دبی، ظرفیت گرمایی اغلب جامدات در  $T \rightarrow 0$  برابر صفر است.

115. گزینه 1 درست است.

افزایش فشار در تعادل  $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$  موجب جابجایی آن به راست می شود زیرا حجم مولی یخ از آب مایع بیشتر است. از این رو  $\Delta \bar{G} = \mu_l - \mu_s < 0$  به عبارت دیگر  $\mu_l < \mu_s$  و به این ترتیب طبق رابطه زیر داریم.

$$d\bar{G} = \bar{V}dp - \bar{S}dT \rightarrow \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \bar{V} \xrightarrow{\bar{V}_s > \bar{V}_l} \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_{T,S} > \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_{T,l}$$

116. گزینه 2 درست است.

روش اول) طبق شکل انتگرالی کلازیوس - کلاپیرون داریم.

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}^0}{R}$$

$$\ln\left(\frac{p}{760}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}^0}{R} \rightarrow \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} = 2000 \rightarrow \Delta H_{\text{vap}}^0 = 16.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

روش دوم) مطابق با شکل دیفرانسیلی معادله کلازیوس - کلاپیرون می نویسیم.

$$\Delta H_{\text{vap}}^0 = RT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT}\right) = RT^2 \left(0 + \frac{2000}{T^2}\right) = 2000R = 16.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

117. گزینه 2 درست است.

$$\frac{x_A(v)}{x_B(v)} = \frac{x_A(l)p_A^0}{x_B(l)p_B^0} \xrightarrow{x_A(l)=x_B(l)} \frac{x_A(v)}{x_B(v)} = \frac{1000}{500} = 2$$

$$\begin{cases} x_A(v) = 2x_B(v) \\ x_A(v) + x_B(v) = 1 \end{cases} \xrightarrow{\text{پس از حل دستگاه}} \begin{cases} x_A(v) = \frac{2}{3} \\ x_B(v) = \frac{1}{3} \end{cases}$$

118. گزینه 1 درست است.

$$c = 3(\text{H}_2\text{O}, \text{HBr}, \text{HCl})$$

$$P = 2 \text{ (مایع، بخار)}$$

بنابراین به کمک قاعده فاز گیبس در دما و فشار ثابت داریم.

$$F = c - P = 3 - 2 = 1$$

119. گزینه 4 درست است.

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{c}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{a}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{c}}^{\circ} > 0$$

$$\Delta G_{\text{r}}^{\circ} = -nF\varepsilon^{\circ} < 0$$

$$\Delta S_{\text{r}}^{\circ} = - \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{r}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = nF \left( \frac{\partial \varepsilon^{\circ}}{\partial T} \right)_p < 0$$

$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = \Delta G_{\text{r}}^{\circ} + T\Delta S_{\text{r}}^{\circ} < 0$$

120. گزینه 4 درست است.

استیک اسید یک الکترولیت ضعیف است که پس از تفکیک به دو یون تبدیل می‌شود. لذا طبق رابطه آرنیوس داریم:

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} \rightarrow i = 1 + \alpha(v-1) \xrightarrow{v=2} i = 1 + \alpha \xrightarrow{0 < \alpha < 1} 1 < i < 2$$

121. گزینه 1 درست است.

در رابطه

$$\log k = \log k^{\circ} + Z_A Z_B \sqrt{I}$$

که در آن  $Z_A$  و  $Z_B$  بار روی واکنش دهنده‌های A و B، I قدرت یونی، k ثابت سرعت واکنش و  $k^{\circ}$  ثابت سرعت در صورتی که حداقل یکی از واکنش دهنده‌ها بدون بار (خنثی) باشند، داریم:

$$\text{اگر } \begin{cases} Z_A Z_B > 0 \rightarrow & \text{افزایش I باعث ازدیاد سرعت واکنش می‌شود.} \\ Z_A Z_B < 0 \rightarrow & \text{افزایش I باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود.} \\ Z_A Z_B = 0 \rightarrow & \text{افزایش I تأثیری بر سرعت واکنش ندارد.} \end{cases}$$

122. گزینه 3 درست است.

در چنین واکنش‌هایی داریم:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \rightarrow \frac{d[B]}{dt} = 0 \rightarrow t_{\text{max}} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right)$$

$$\frac{[B]_{\text{max}}}{[A]_{t_{\text{max}}}} = \frac{k_1 [A]_0 (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})}{k_1 - k_2 [A]_0 e^{-k_1 t}} \Bigg|_{t_{\text{max}}} \xrightarrow{e^{A \ln B} = B^A} \frac{[B]_{\text{max}}}{[A]_{t_{\text{max}}}} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{(k_1 - k_2)t} - 1) \Bigg|_{t_{\text{max}}}$$

$$= \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left( e^{\ln \frac{k_1}{k_2}} - 1 \right) = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left( \frac{k_1}{k_2} - 1 \right) = \frac{k_1}{k_2}$$

123. گزینه 2 درست است.

در یک واکنش موازی داریم:

$$\begin{cases} [B] = \frac{k_1}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = 0.45 \\ [C] = \frac{k_2}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = 0.3 \end{cases} \rightarrow \frac{[B]}{[C]} = \frac{0.45}{0.30} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{3}{2}$$

حال کسر اخیر را ترکیب نسبت در مخرج می‌کنیم تا حاصل شود

$$\frac{k_1}{k_1+k_2} = \frac{3}{3+2} = \frac{3}{5} \rightarrow 0.45 = \frac{3}{5} (1 - e^{-80(k_1+k_2)t}) \rightarrow e^{-80\left(\frac{5}{3}k_1\right)t} = 0.25 \rightarrow$$

$$-133.3k_1 = \ln(0.25) = -\ln 4 = -2 \ln 2$$

$$k_1 = \frac{2 \times 0.693}{133.3} \rightarrow k_1 = 0.01, \quad k_2 = 6.7 \times 10^{-3}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1+k_2} = \frac{0.693}{0.01+6.7 \times 10^{-3}}; \quad 40$$

124. گزینه 3 درست است.

با توجه به مقادیر انرژی فعال‌سازی معلوم می‌شود که مرحله سوم بسیار کند بوده، لذا مرحله تعیین کننده سرعت واکنش است. مطابق با فرض حالت پایا برای حد واسط C داریم:

$$\frac{d[C]}{dt} = 0 \rightarrow k_1[A][B] - k_2[C][D] = 0 \rightarrow [C] = \frac{k_1[A][B]}{k_2[D]}$$

$$R = 2k_3[C]^2 = \frac{2k_1^2k_3}{k_2^2} \frac{[A]^2[B]^2}{[D]^2}$$

$$k = \frac{2k_1^2k_3}{k_2^2} \rightarrow E_a = 2E_{a_1} + E_{a_3} - 2E_{a_2} = 2 \times 15 + 25 - 2 \times 12$$

$$E_a = 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

125. گزینه 2 درست است.

می‌دانیم در یک واکنش مرتبه اول، نیم عمر مستقل از غلظت و در یک واکنش مرتبه دوم، نیم عمر با غلظت اولیه رابطه معکوس دارد. از مقایسه سطرهای اول و دوم جدول ملاحظه می‌شود که در  $C_B$  ثابت، با دو برابر شدن  $C_A$ ، نیم عمر نصف می‌شود، پس واکنش نسبت به A از مرتبه دوم است. ضمناً از مقایسه سطرهای سوم و چهارم ملاحظه می‌شود که در  $C_A$  ثابت، با دو برابر شدن  $C_B$ ، نیم عمر تغییر نمی‌کند پس واکنش نسبت به B از مرتبه اول است، از این رو داریم:

$$R = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A^2C_B$$

126. گزینه 2 درست است.

چون عملگر هامیلتونی، یک عملگر هرمیتی و خطی است لذا هر ترکیب خطی از ویژه توابع هامیلتونی یک ویژه تابع هامیلتونی است.

توجه داریم که دو ویژه تابع از یک عملگر هرمیتی که دو ویژه مقدار مختلف دارند همواره متعامدند. در ضمن هر ترکیب خطی از جواب‌های مستقل از زمان (نه وابسته به زمان) معادله شرودینگر، جوابی برای این معادله است. هم چنین هر تابع حالتی نمی‌تواند ویژه تابع هامیلتونی باشد.

127. گزینه 3 درست است.

اگر تابع موج اسپینی رو به بالا و رو به پایین را به ترتیب با  $\alpha$  و  $\beta$  نمایش دهیم، داریم  $S_x \alpha = \frac{1}{2} \hbar \beta$  و  $S_x \beta = \frac{1}{2} \hbar \alpha$ . چون  $\alpha$  و  $\beta$  ویژه تابع  $S_x$  نیستند لذا باید ارزش انتظاری  $S_x$  را برای الکترون  $\alpha$  و  $\beta$  حساب کرد.

$$\langle S_x \rangle_\alpha = \langle \alpha | S_x | \alpha \rangle = \left\langle \alpha \left| \frac{1}{2} \hbar \beta \right. \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

(زیرا  $\alpha$  و  $\beta$  ارتوگونالند)

$$\langle S_x \rangle_\beta = \langle \beta | S_x | \beta \rangle = \left\langle \beta \left| \frac{1}{2} \hbar \alpha \right. \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

بنابراین از اندازه گیری  $S_x$  برای یک الکترون، نتایج  $\pm \frac{1}{2} \hbar$  حاصل می شود.

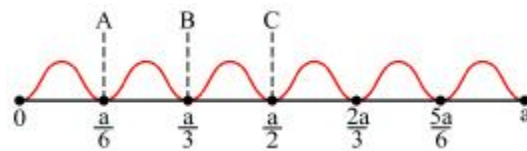
128. گزینه 2 درست است.

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 dx = \int_{-1}^1 (ax)^* b(1-x) dx = ab \int_{-1}^1 x(1-x) dx = ab \left( \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} \right)_{-1}^1 = \frac{-2}{3} ab \neq 0$$

لذا  $\psi_1$  و  $\psi_2$  نسبت به یکدیگر ارتوگونال نیستند.

129. گزینه 3 درست است.

می دانیم در مدل ذره در جعبه، به ازای یک  $n$  معین،  $n+1$  گره وجود دارد. در شکل زیر چگالی احتمال در نقاط  $A$  و  $B$  و  $C$  صفر است ( $n=6$ ).



- |   |     |                 |
|---|-----|-----------------|
| { | A → | یک سوم وسط جعبه |
|   | B → | یک سوم چپ جعبه  |
|   | C → | وسط جعبه        |

130. گزینه 1 درست است.

گزینه 1 انتگرال ممان جهش بین  $\psi_1$  و  $\psi_2$  را نشان می دهد. اگر این انتگرال مخالف صفر باشد جهش میان  $\psi_1$  و  $\psi_2$  مجاز و در غیر این صورت قذغن است. توجه داریم که گزینه 4 مربوط به چگالی احتمال حالت های  $\psi_1$  و  $\psi_2$  است.

131. گزینه 4 درست است.

شرط فعال بودن یک مولکول از نظر رامان ارتعاشی، تغییر قطبش پذیری آن ضمن ارتعاش است.

132. گزینه 4 درست است.

$$H = T + V \rightarrow \langle H \rangle = E = \langle T + V \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$$

**نکته:** مطابق با قضیه کوانتومی ویريال، در یک سیستم کوانتوم مکانیکی که انرژی پتانسیل آن یک تابع همگن مرتبه  $n$  است (در اینجا  $n=2$ ) داریم:

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle = (2\langle V \rangle \text{ در اینجا}) \rightarrow \langle T \rangle = \langle V \rangle \rightarrow E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = 2\langle T \rangle = 2\langle V \rangle \rightarrow \langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{E}{2}$$

133. گزینه 2 درست است.

$$\langle \hat{x}, \hat{H} \rangle = \langle x, \hat{T} + \hat{V} \rangle = \langle x, \hat{T} \rangle + \langle \hat{x}, \hat{V} \rangle = \left\langle \hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \right\rangle + \langle \hat{x}, \hat{V} \rangle = \frac{1}{2m} \langle \hat{x}, \hat{p}_x^2 \rangle + 0 = \frac{1}{2m} 1 \times 2 \times i \hbar \hat{p}_x = \frac{i \hbar}{m} \hat{p}_x$$

$$\langle \hat{x}^m, \hat{p}_x^n \rangle = m n i \hbar \hat{x}^{m-1} \hat{p}_x^{n-1} \text{ و } \langle \hat{x}, \hat{V} \rangle = 0 \quad \text{نکته:}$$

134. گزینه 1 درست است.

منظور از یک مسئله نیروی مرکزی، سیستمی است که انرژی پتانسیل آن تقارن کروی (مرکزی) داشته باشد. به عبارت دیگر انرژی پتانسیل یک مسئله نیروی مرکزی فقط تابع  $r$  و نه  $\theta$  و  $\phi$  است. در مورد اتم هیدروژن، یک الکترون حول هسته‌ای حاوی یک پروتون واقع در مبدأ دستگاه مختصات قطبی کروی با انرژی پتانسیل  $\frac{-e^2}{r}$  در حال گردش است. یادآوری می‌شود که مسئله تمام گونه‌های شبه هیدروژنی از نوع مرکزی است.

135. گزینه 2 درست است.

توجه داریم که  $\Psi$  نرمال است زیرا داریم:

$$\left(\frac{-1}{6}\right)^2 + \left(\frac{-1}{2}\right)^2 + \left(\frac{-1}{3}\right)^2 = \frac{1}{6} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} = 1$$

از طرفی می‌دانیم  $\hat{L}_z \Psi_{nlm} = m \hbar \Psi_{nlm}$  بنابراین می‌نویسیم:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \Psi &= \hat{L}_z \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_1) - \frac{1}{\sqrt{2}}i(2p_0) - \frac{1}{\sqrt{3}}(3d_1) \right\} = \frac{1}{\sqrt{6}}\hat{L}_z(2p_1) - \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{L}_z(2p_0) - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{L}_z(3d_1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}\hbar(2p_0) - \frac{i}{\sqrt{2}}(0\hbar)(2p_0) - \frac{1}{\sqrt{3}}\hbar(3d_1) = \frac{1}{\sqrt{6}}\hbar(2p_0) - \frac{1}{\sqrt{3}}\hbar(3d_1) \end{aligned}$$

ضمناً، مربع ضریب هر یک از جملات، نشان دهنده احتمال اندازه‌گیری آن است. بنابراین:

$$t' \text{ در زمان } \hat{L}_z \text{ برای اندازه‌گیری } \hbar \text{ احتمال به دست آوردن } = \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{6} + \frac{1}{3} = \frac{1}{2}$$