www.konkur.in

254F

کد کنترل

254

F

# آزمون (نیمه‌متمرکز) ورود به دوره‌های دکتری ـ سال ۱۴۰۱

«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می‌شود.»
امام خمینی (ره)

**دفترچهٔ شمارهٔ (۱)**
صبح جمعه ۱۴۰۰/۱۲/۶

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فنّاوری
سازمان سنجش آموزش کشور

## رشتهٔ شیمی ـ شیمی معدنی
## (کد ۲۲۱۴)

جدول مواد امتحانی، تعداد، شمارهٔ سؤال‌ها و زمان پاسخ‌گویی

| مواد امتحانی | تعداد سؤال | از شمارهٔ | تا شمارهٔ | زمان پاسخ‌گویی |
|---|---|---|---|---|
| مجموعه دروس تخصصی:<br>ـ شیمی معدنی پیشرفته ـ سینتیک ـ ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی ـ طیف سنجی در شیمی معدنی | ۴۵ | ۱ | ۴۵ | ۱۵۰ دقیقه |

این آزمون نمرهٔ منفی دارد.

استفاده از ماشین‌حساب مجاز نیست.

حق چاپ، تکثیر و انتشار سؤال‌ها به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای تمامی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و با متخلفان برابر مقررات رفتار می‌شود.

forum.konkur.in

www.konkur.in

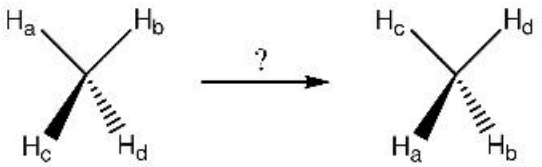


* متقاضی گرامی، وارد نکردن مشخصات و امضا در کادر زیر، به منزلهٔ غیبت و حضور نداشتن در جلسهٔ آزمون است.

اینجانب ..... با شمارهٔ داوطلبی ..... با آگاهی کامل، یکسان‌بودن شمارهٔ صندلی خود را با شمارهٔ داوطلبی مندرج در بالای کارت ورود به جلسه، بالای پاسخ‌نامه و دفترچهٔ سؤال‌ها، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچهٔ سؤال‌ها و پایین پاسخ‌نامه‌ام را تأیید می‌نمایم.

امضا:

۱- ماتریس توصیف‌کنندهٔ عمل زیر کدام است؟




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

۲) $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

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

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

۲- اجزای نمایش کاهش‌پذیر $\Gamma_R$ در جدول زیر کدام است؟

| $C_{2h}$ | E | $C_2$ | i | $\sigma_h$ |
|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ |
| $B_g$ | ۱ | −۱ | ۱ | −۱ |
| $A_u$ | ۱ | ۱ | −۱ | −۱ |
| $B_u$ | ۱ | −۱ | −۱ | ۱ |
| $\Gamma_R$ | ۳ | −۱ | ۱ | −۳ |

۱) $2A_u + B_u$

۲) $2A_g + B_u$

۳) $2B_g + A_u$

۴) $2B_g + B_u$

۳- با توجه به اینکه با مجموعه اعداد ۱، ۱−، $i$ و $-i$ می‌توان یک گروه تشکیل داد، کدام گزینه زیر در مورد این گروه درست نیست؟

۱) وارونه ۱، $i$، ۱− و $-i$ به‌ترتیب ۱، $-i$، ۱− و $i$ است.

۲) زیرگروه‌های موجود عبارتند از $\{1\}$، $\{1,-1\}$، $\{-i,i\}$.

۳) هر عنصر این گروه طبقهٔ جداگانه‌ای را تشکیل می‌دهد.

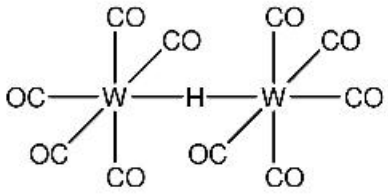
۴) در این گروه تمام اعمال ضرب تعویض‌پذیر است.

forum.konkur.in

www.konkur.in



۴- کدام‌یک از گزینه‌های زیر در مورد کمپلکس $HW_2(CO)_{10}^-$ با ساختار داده شده درست نیست؟




۱) قطعهٔ $W-H-W$ به‌صورت خطی (Linear) است.
۲) قطعهٔ $W-H-W$ به‌صورت سه مرکزی ـ دو الکترونی است.
۳) تمام پیوندها در این ترکیب به‌صورت دو مرکزی ـ دو الکترونی است.
۴) این کمپلکس مثالی از یک ترکیب دارای کمبود الکترون است.

۵- همهٔ جملات زیر مقایسه گروه‌های نقطه‌ای $S_4$ و $D_{4d}$ را به‌درستی بیان می‌کنند، به‌جز:
۱) $D_{4d}$ دارای صفحه انعکاس است.
۲) $S_4$ دارای صفحهٔ انعکاس است.
۳) در گروه نقطه‌ای $S_4$ مرکز وارونگی وجود ندارد.
۴) در $D_{4d}$ محور دوران مرکب $S_4$ نیز وجود دارد.

۶- نماد مولیکن مربوط به نمایش کاهش‌ناپذیر I و II کدام است؟

| $D_{3d}$ | E | $2C_3$ | $3C_2$ | i | $2S_6$ | $3\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ |
| I | ۱ | ۱ | ۱ | −۱ | −۱ | −۱ |
| II | ۱ | ۱ | −۱ | −۱ | −۱ | ۱ |

۱) $I = A_{1u}$ $II = A_{2u}$
۲) $I = A_{1u}$ $II = B_{2u}$
۳) $I = B_{1u}$ $II = A_{2u}$
۴) $I = B_{1u}$ $II = B_{2u}$

۷- برای کمپلکس منشور مثلثی از نوع $M(A \cap A)_3$ به‌ترتیب از راست به چپ چه تعداد ایزومر هندسی وجود دارد و چه تعداد از آن‌ها فعال نوری می‌باشد؟

$A \cap A = NH_2CH_2CH_2NH_2$

۱) دو، صفر ۲) دو، یک ۳) سه، صفر ۴) سه، یک

۸- پروتئین پلاستوسیانین دارای ساختار آموزنده‌ای است. در این ساختار یون مس در یک محیط چهار وجهی پهن شده از لیگاندهای سخت نیتروژن‌دهنده و لیگاندهای نرم گوگرددار قرار گرفته‌اند. در این گونه فرایند ردوکس $Cu(I) \rightleftharpoons Cu(II)$ انجام می‌شود. کدام گزینه در مورد این پروتئین درست است؟
۱) سرعت انتقال الکترون در این سیستم آهسته است و بستگی به قدرت میدان لیگاند دارد.
۲) انتقال الکترون در این سیستم مستلزم تجدید سازمان بوده و به سختی انجام می‌شود.
۳) در هر دو گونهٔ $Cu(I)$ و $Cu(II)$، اتم‌های مس کئوردیناسیون مسطح مربع را ترجیح می‌دهند.
۴) در گونهٔ $Cu(I)$ این پروتئین، کئوردیناسیون چهار وجهی پهن شده فرایند ردوکس را تسهیل می‌نماید.

forum.konkur.in

www.konkur.in



۹- **کدام‌یک از عبارت‌های زیر در مورد برهم‌کنش و هم‌پوشانی $\pi$ در کمپلکس‌های هشت وجهی درست است؟**

۱) لیگاندهای $\pi-$ پذیر می‌توانند LGOs با تقارن $T_{2g}$ ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها پایین‌تر از $T_{2g}$ فلز است و باعث افزایش $\Delta_o$ می‌شود.

۲) لیگاندهای $\pi-$ دهنده می‌توانند LGOs با تقارن $T_{2g}$ ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها بالاتر از $T_{2g}$ فلز است و باعث افزایش $\Delta_o$ می‌شود.

۳) لیگاندهای $\pi-$ پذیر می‌توانند LGOs با تقارن $T_{2g}$ ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها بالاتر از $T_{2g}$ فلز است و باعث افزایش $\Delta_o$ می‌شود.

۴) لیگاندهای $\pi-$ دهنده می‌توانند LGOs با تقارن $T_{2g}$ ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها پایین‌تر از $T_{2g}$ فلز است و باعث افزایش $\Delta_o$ می‌شود.

۱۰- **با توجه به اطلاعات داده شده، در کمپلکس‌های دی‌هیدروژن زیر ثابت کوپلاژ H-D در کدام کمپلکس کمترین است؟**

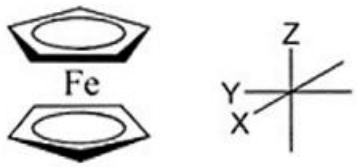
| Ligand | |
|---|---|
| Complex | *Trans* to $H_2$ |
| $[Os(HD)(CO)(dppp)_2]$ | CO |
| $[Os(HD)(CN)(dppe)_2]^+$ | $CN^-$ |
| $[Os(HD)(C\ell)(depe)_2]^+$ | $C\ell^-$ |
| $[Os(HD)(Br)(en)_2]^+$ | $Br^-$ |

$d_{ppp}$ = bis(diphenyl phosphino) propane
$d_{ppe}$ = bis(disphenyl phosphino) ethane
$d_{epe}$ = bis(diethylphosphino) ethane
en = ethylene diamine

۱) $[Os(HD)(CN)(dppe)_2]^+$ ۲) $[Os(HD)(Cl)(depe)_2]^+$

۳) $[Os(HD)(CO)(dppp)_2]$ ۴) $[Os(HD)(Br)(en)_2]^+$

۱۱- **در مولکول فروسن، کدام‌یک از اوربیتال‌های s، p، d آهن با مجموعه اوربیتال‌های زیر برهم‌کنش پیوندی دارد؟**



۱) اوربیتال $p_y$

۲) اوربیتال $p_x$

۳) اوربیتال $d_{xy}$

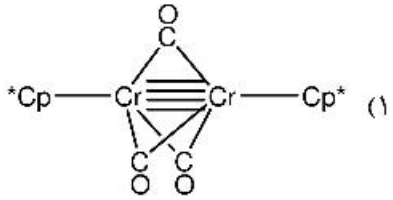
۴) اوربیتال $d_{x^2-y^2}$

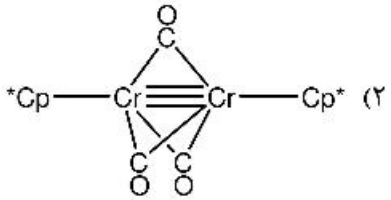
forum.konkur.in

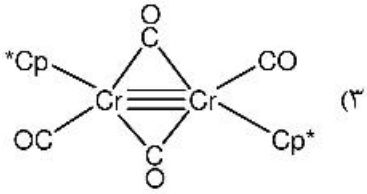
www.konkur.in

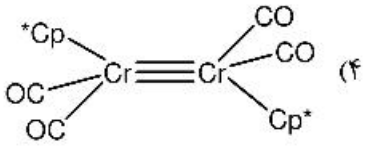


۱۲- کمپلکس ۱۸ الکترونی $\left[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_2\right]_2$ زمانی‌که در معرض نور فرابنفش قرار می‌گیرد، ترکیب جدیدی حاصل می‌شود که دارای یک نوار در ناحیه $1788cm^{-1}$ در طیف IR و یک رزونانس در طیف $^1HNMR$ می‌باشد. ساختار احتمالی محصول کدام است؟ $\left[Cp^*=\eta^5-C_5Me_5\right]$

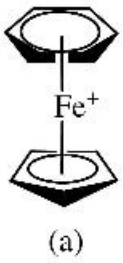
۱) 

۲) 

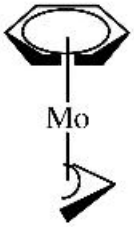
۳) 

۴) 

۱۳- با استفاده از قواعد گرین، محل حمله نوکلئوفیلی در واکنشگرهای زیر کدام است؟



(a)



(b)

۱) (a) سیکلوپنتادی انیل (b) آلیل (کربن انتهایی)
۲) (a) سیکلوپنتادی انیل (b) آلیل (کربن وسط)
۳) (a) بنزن، (b) آلیل (کربن انتهایی)
۴) (a) بنزن، (b) آلیل (کربن وسط)

۱۴- طبق قاعدهٔ هم‌لپی (isolobal)، کدام کمپلکس با گونهٔ $CH_2^+$ هم‌لپ است؟

۱) $Mn(CO)_4$
۲) $Fe(CO)_4$
۳) $Co(CO)_4$
۴) $[Ir(CO)_4]^+$

۱۵- فلز واسطه ردیف سوم به‌ترتیب در هر کمپلکس کاربین کدام است؟

a. $(\eta^5-C_5Me_5)M(CCMe_3)(H)(PR_3)_2$
b. $M(C-ortho-tolyl)(CO)(PPh_3)_2Cl$

۱) $a=Os\ ,\ b=Pt$
۲) $a=Os\ ,\ b=Ta$
۳) $a=Ir\ ,\ b=Ta$
۴) $a=Ta\ ,\ b=Os$

forum.konkur.in

www.konkur.in



۱۶- مکانیسم واکنش $2Fe^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Tl^{+}$ به‌صورت زیر است. قانون سرعت کدام است؟

$Fe^{2+} + Tl^{3+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe^{3+} + Tl^{2+}$ تعادلی و سریع

$Fe^{2+} + Tl^{2+} \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + Tl^{+}$

۱) $d[Tl^+]/dt = k[Fe^{3+}][Tl^{3+}]/[Fe^{2+}]$

۲) $d[Tl^+]/dt = k[Fe^{2+}][Tl^{3+}]/[Fe^{3+}]$

۳) $d[Tl^+]/dt = k[Fe^{2+}]^2[Tl^{3+}]/[Fe^{3+}]$

۴) $d[Tl^+]/dt = k[Fe^{2+}]^2[Tl^{+}]/[Fe^{3+}]$

۱۷- روند تغییرات $pK_a$ گونه‌های زیر چگونه است؟

$ppH^+ =$

a) $free - ppH^+$ b) $\left[(NH_3)_5 Ru^{II}(ppH^+)\right]^{3+}$ c) $\left[(NH_3)_5 Ru^{III}(ppH^+)\right]^{4+}$

۱) $a > b > c$

۲) $b > a > c$

۳) $b > c > a$

۴) $c > a > b$

۱۸- ترتیب تغییرپذیری (Lability) در کمپلکس‌های زیر کدام است؟

a) $K_2PtCl_4$ b) $K_2PdCl_4$ c) $K_2PtCl_6$ d) $K[PtCl_3(H_2O)]$

۱) $d > b > a > c$

۲) $d > a > b > c$

۳) $b > a > d > c$

۴) $a > b > c > d$

۱۹- در واکنش A با افزایش غلظت ماده واکنش‌دهنده از ۱ مولار به ۲ مولار، زمان نیم‌عمر واکنش از ۶۰ ثانیه به ۳۰ ثانیه کاهش پیدا می‌کند. در واکنش B با افزایش غلظت ماده از ۱ مولار به ۲ مولار تغییری در زمان نیمه‌عمر واکنش صورت نمی‌گیرد. درجه واکنش A و B به‌ترتیب از راست به چپ کدام است؟

۱) یک ـ صفر

۲) یک ـ دو

۳) دو ـ صفر

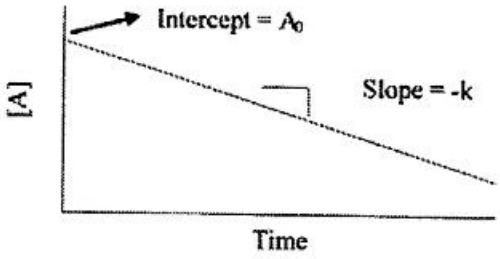
۴) دو ـ یک

forum.konkur.in

www.konkur.in



۲۰- نمودار نشان داده شده در شکل، مربوط به واکنش مرتبه ..... است.




۱) صفر
۲) یک
۳) دو
۴) سه

۲۱- برای واکنش اکسایش خودبه‌خودی کمپلکس $\left[(H_2O)_5CrCH(CH_3)_2\right]^{2+}$، قانون سرعت زیر به‌دست آمده است. مکانیزم این واکنش ..... است.

$$-\frac{d\left[CrCH(CH_3)_2^{2+}\right]}{dt} = k_{obs}\left[CrCH(CH_3)_2^{2+}\right]^{\frac{3}{2}}$$

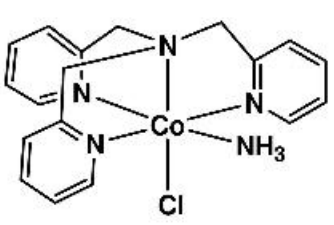
۱) موازی
۲) زنجیره‌ای
۳) رقابتی
۴) تعادلی

۲۲- سرعت واکنش زیر در حضور کدام L بیشتر است؟

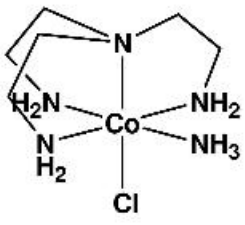
$$cis-Mo(CO)_4L_2 + CO \rightarrow Mo(CO)_5L + L$$

۱) $PF_3$
۲) $PMe_3$
۳) $PPh_3$
۴) $P(OMe)_3$

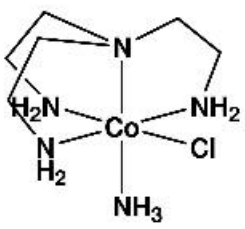
۲۳- ترتیب سرعت انجام هیدرولیز بازی با مکانیسم $S_N1CB$ برای کمپلکس‌های زیر کدام است؟




(a)




(b)




(c)

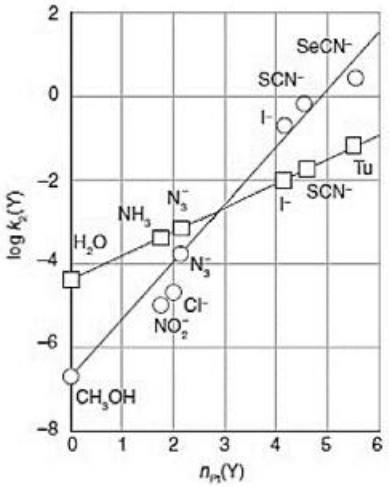
۱) $c > a > b$
۲) $c > b > a$
۳) $b > a > c$
۴) $a > b > c$

forum.konkur.in

www.konkur.in



۲۴- مطابق نمودار $\log k_2$ برحسب $n_{pt}(Y)$ برای دو کمپلکس $[Pt\ Cl_2(PEt_3)_2]$ و $[Pt\ Cl_2(en)]$ که در شکل زیر نشان داده شده است، همه جملات درست‌اند، به‌جز:




○=[Pt Cl₂ (PEt₃)₂]
□=(Pt Cl₂(en)]

۱) نمودار نشان می‌دهد که فاکتور متمایزکننده S برای کمپلکس $[Pt\ Cl_2(en)]$ کمتر از $[Pt\ Cl_2(PEt_3)_2]$ است.

۲) نمودار نشان می‌دهد که حتماً یک لیگاند وجود دارد که $n_{pt}(Y)$ آن لیگاند برای هر دو کمپلکس یکسان است.

۳) هر دو کمپلکس برای لیگاندهای نرم مانند $I^-, SCN^-, \ldots$ مقدار $n_{pt}(Y)$ بیشتری نسبت به لیگاندهای سخت مانند $CH_3OH, NO_2^-, \ldots$ نشان می‌دهند.

۴) نمودار نشان می‌دهد که سرعت واکنش نسبت به تغییر در خصلت هسته دوستی گروه واردشونده برای کمپلکس $[Pt\ Cl_2(PEt_3)_2]$ حساس‌تر از $[Pt\ Cl_2(en)]$ است.

۲۵- در واکنش جانشینی لیگاند آب درکمپلکس $[(CO)_3Mn(H_2O)_3]^+$، تغییر حجم فعال‌سازی $-5{,}4 \pm 0{,}4\ cm^3.mol^{-1}$ است. همچنین این کمپلکس ارتعاشات کششی CO را در نواحی $1944\ cm^{-1}$ و ۲۰۵۱ نشان می‌دهد. کدام مورد نوع مکانیسم جانشینی، ایزومری کمپلکس و سرعت واکنش جانشینی لیگاند در مقایسه با کمپلکس $[(CO)_3Re(H_2O)_3]^+$ را به درستی نشان می‌دهد؟

۱) مکانیسم $I_d / D$ ـ ایزومر fac ـ آهسته‌تر

۲) مکانیسم $I_a / A$ ـ ایزومر mer ـ آهسته‌تر

۳) مکانیسم $I_a / A$ ـ ایزومر fac ـ سریع‌تر

۴) مکانیسم $I_d / D$ ـ ایزومر mer ـ سریع‌تر

forum.konkur.in

www.konkur.in



۲۶- کدام گزینه در مورد سرعت واکنش انتقال الکترون از طریق مکانیسم قشر کئوردیناسیون خارجی برای کمپلکس‌های زیر درست است؟

a) $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ , b) $[Ru(en)_3]^{3+}$ , c) $[Ru(phen)_3]^{3+}$

en = ethylenediamine

phen = phenanthroline

۱) سرعت انتقال الکترون در (c) به‌دلیل وجود ابرالکترونی $\pi$ بیشتر از (a) و (b) است.

۲) سرعت انتقال الکترون در (b) و (c) به‌دلیل وجود لیگاند کی‌لیت کمتر از (a) است.

۳) به دلیل ازدحام کمتر، سرعت انتقال الکترون در (a) نسبت به (b) و (c) بیشتر است.

۴) سرعت انتقال الکترون به دلیل اینکه مکانیسم قشر خارجی است به لیگاند بستگی ندارد و در هر سه کمپلکس برابر است.

۲۷- همه عبارات زیر در مورد یک فرایند انتقال الکترون با مکانیسم قشر کئوردیناسیون داخلی درست‌اند، به‌جز:

۱) شکل‌گیری پل بین گونه‌های ردوکس می‌تواند مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد.

۲) انتقال الکترون بین دو فلز در گونهٔ پل‌دار تشکیل‌شده، می‌تواند مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد.

۳) لیگاند پل‌ساز می‌تواند به‌عنوان واسطه یا گونهٔ ردوکس برای انتقال الکترون بین دو فلز عمل کند.

۴) کمپلکس $[Cr(CN)_6]^{4-}$ یک گونه مناسب به‌عنوان کاهنده درمکانیسم قشر داخلی است.

۲۸- طبق مشاهدات، ثابت سرعت تبادل الکترون بین $V^{2+}(aq)$ و $V^{3+}(aq)$ وابسته به غلظت $H^+$ است: $k = a + \frac{b}{[H^+]}$.

با دانستن این مطلب که $V^{3+}(aq)$ آسان‌تر از $V^{2+}(aq)$ هیدرولیز می‌شود، عبارت درست کدام است؟

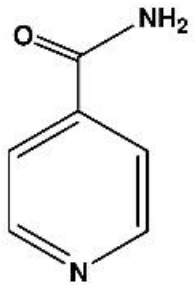
۱) مکانیسم از نوع فضای خارجی است و $Rate = (k_2 + k_1/[H^+])[V^{2+}][V^{3+}]$

۲) مکانیسم از نوع فضای داخلی است و $Rate = (k_1 + k_2/[H^+])[V^{2+}][V^{3+}]$

۳) مکانیسم از نوع فضای داخلی است و $b = k_1[V^{2+}][V^{3+}]$

۴) مکانیسم از نوع فضای خارجی است و $a = k_1[V^{2+}][V^{3+}]$

۲۹- ثابت سرعت واکنش انتقال الکترون کدام کمپلکس فلزی با کمپلکس $[Cr(H_2O)_5(\text{isonicotinamide})]^{2+}$ بیشترین است؟




Isonicotinamide

۱) $[(H_2O)Ir(CN)_5]^{2-}$

۲) $[(H_2O)Rh(NH_3)_5]^{3+}$

۳) $[(H_2O)Co(NH_3)_5]^{3+}$

۴) $[(H_2O)Ir(NH_3)_5]^{3+}$

forum.konkur.in

www.konkur.in



۳۰- کدام‌یک از گزینه‌های زیر در مورد واکنش‌های انتقال الکترون درست نیست؟

$\lambda$ = Re-organization energy

$\Delta G^{\neq}$ = Activation free energy

$\Delta G^{\circ}$ = Standard free energy

۱) برای واکنش انتقال الکترون بین گونه‌های یکسان با مکانیسم قشر کوئوردیناسیون خارجی $\Delta G^{\neq} = \frac{1}{4}\Delta G^{\circ}$ است.

۲) برای واکنش انتقال الکترون بین گونه‌های یکسان با مکانیسم قشر کوئوردیناسیون خارجی انرژی فعال‌سازی واکنش فقط به $\lambda$ بستگی دارد.

۳) برای واکنش انتقال الکترون بین گونه‌های مختلف با مکانیسم قشرکوئوردیناسیون خارجی درصورتی‌که $\Delta G^{\circ} = -\lambda$ باشد مقدار انرژی فعال‌سازی صفر است.

۴) برای واکنش انتقال الکترون بین گونه‌های مختلف با مکانیسم قشرکوئوردیناسیون خارجی، یک رابطه خطی بین انرژی آزاد فعال‌سازی و استاندارد واکنش (LFER) وجود دارد، درصورتی‌که $\Delta G^{\circ}$ مقدار بزرگ و منفی داشته باشد.

۳۱- **اگر نوار جذبی دو گونه در حال تعادل با هم در دستگاه NMR (۱۰۰MHz)، ۰/۱ppm از هم فاصله داشته باشد، سرعت جابه‌جایی حداکثر چقدر باشد تا نوارها در هم ادغام نشوند؟ (فرض کنید که نیمه عمر گونه در هر دو حالت با یکدیگر برابر است.)**

۱) $0/628\,s^{-1}$ ۲) $6/28\,s^{-1}$

۳) $62/8\,s^{-1}$ ۴) $628\,s^{-1}$

۳۲- **واکنش $NiBr_2$ با دو اکی‌والان $PPh_3$ در حلال $CS_2$ در ۷۰- درجه سلسیوس منجر به محصول قرمز رنگ دیامغناطیس $\left[NiBr_2(PPh_3)_2\right]$ می‌شود. این محصول در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به محصول سبز رنگ پارامغناطیس با همان فرمول مولکولی تبدیل می‌شود. ساختار هندسی و تعداد الکترون‌های منفرد کمپلکس سبز رنگ به‌ترتیب کدام است؟**

۱) چهار وجهی و ۱ ۲) چهار وجهی و ۲

۳) مسطح مربعی و ۱ ۴) مسطح مربعی و ۲

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

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

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

۱) $Ni(CO)_4$ ۲) $Fe(CO)_5$

۳) $Cr(CO)_6$ ۴) $[V(CO)_6]^-$

۳۴- **علت بی‌رنگ بودن کمپلکس $\left[Au(CN)_4\right]^-$ کدام است؟**

۱) شکافتگی میدان بلور زیاد در این کمپلکس که منجر به جهش‌های الکترونی d – d در ناحیه UV می‌شود.

۲) دارا نبودن جهش الکترونی d – d و انجام جهش انتقال بار در ناحیه UV

۳) غیر مجاز بودن جهش‌های الکترونی از نظر قاعدهٔ منع اسپین در این کمپلکس

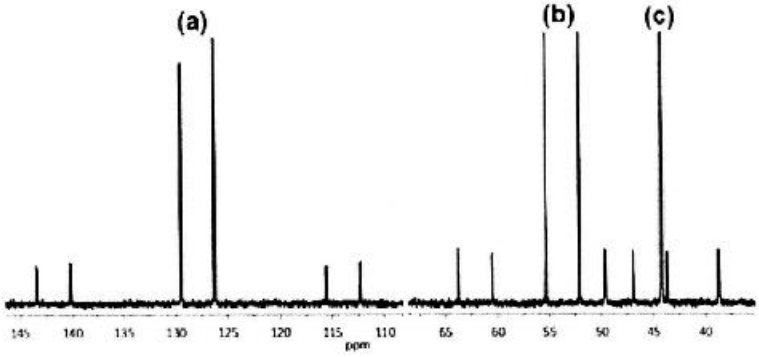
۴) غیر مجاز بودن جهش‌های الکترونی d – d از نظر قاعده منع لاپورت

forum.konkur.in

www.konkur.in

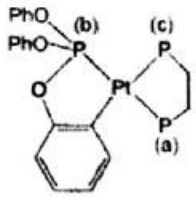


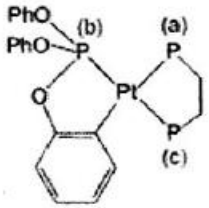
۳۵- طیف $^{31}P\{H\}NMR$ زیر مربوط به یک کمپلکس پلاتین است. کدام گزینه بیانگر صحیح نوع فسفرهای تعیین شده است؟

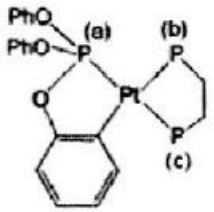


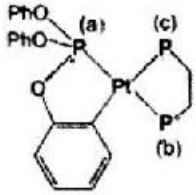

$^{195}Pt$ $I=\frac{1}{2}$ (۳۴٪)

$^{31}P$ $I=\frac{1}{2}$ (۱۰۰٪)

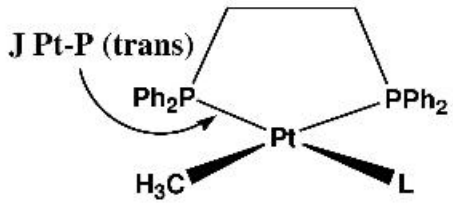
(۱)


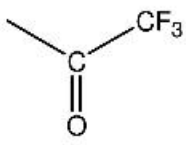

(۲)


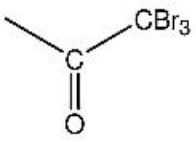

(۳)


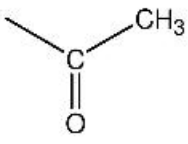

(۴)


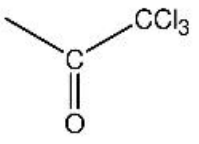

۳۶- با توجه به اطلاعات داده شده، ثابت کوپلاژ $Pt-P$ (ترانس) در حضور کدام لیگاند (L) بیشترین است؟




(۱)



(۲)



(۳)


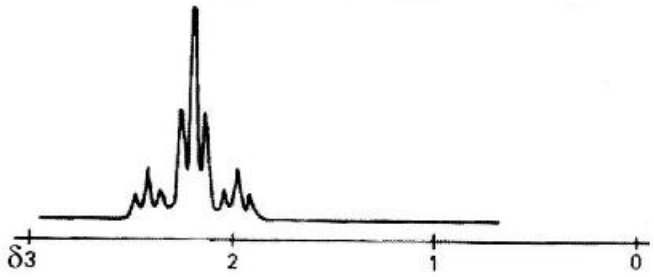

(۴)



forum.konkur.in

www.konkur.in



۳۷- طیف $^{1}H-NMR$ در ناحیه متیل نشان داده شده مربوط به کدام کمپلکس است؟ $(I_{Pt}=\frac{1}{2}, ۳۳٪)$



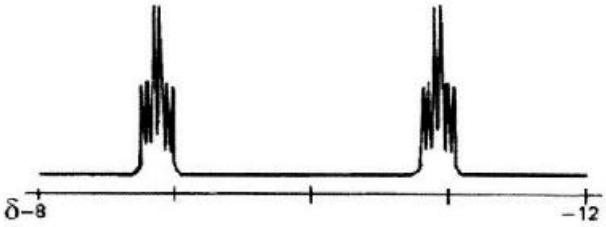

۱) $cis-PtCl_2(PMe_2Ph)_2$

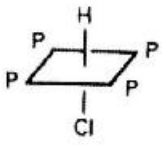
۲) $trans-PtCl_2(PMe_2Ph)_2$

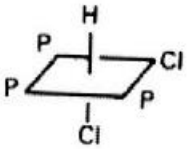
۳) $fac-PtCl_3(PMe_2Ph)_3$

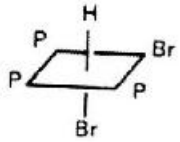
۴) $mer-PtCl_3(PMe_2Ph)_3$

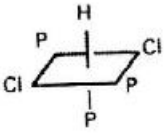
۳۸- طیف $^{1}H-NMR$ در ناحیه هیدرید مربوط به کدام کمپلکس $Rh(III)$ است؟ $(I_{Rh}=I_P=\frac{1}{2})$




۱) 

۲) 

۳) 

۴) 

۳۹- رادیکال $PF_4$ دارای شکل چهار وجهی می‌باشد. شکافتگی آن در طیف ESR به چه صورت است؟

$(I_P=I_F=\frac{1}{2})$

۱) دوتایی از سه‌تایی از سه‌تایی

۲) سه‌تایی از سه‌تایی از دوتایی

۳) دوتایی از پنج‌تایی

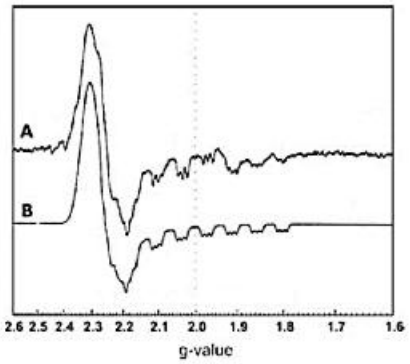
۴) پنج‌تایی از دوتایی

forum.konkur.in

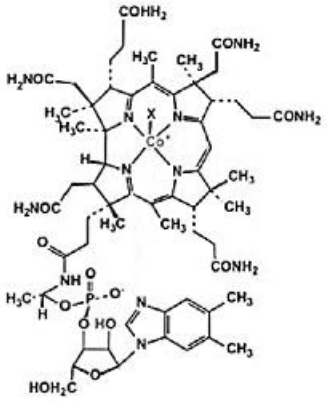
www.konkur.in



۴۰- ساختار و طیف ESR متیل ترنسفرین در شکل زیر مشاهده می‌شود. کدام‌یک از گزینه‌های زیر درست است؟ $(I_N = 1)$




Methyltransferase from *M. marburgensis*. (A) Protein as isolated. (B) Computer simulation.
$g_{xyz}$ = 2.2591, 2.2530, 2.00659



$Co^{2+}, d^7, I = 7/2$

۱) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به‌دلیل گروه X است.

۲) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به‌دلیل اسپین اتم مرکزی کبالت است.

۳) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به‌دلیل برهم‌کنش با نیتروژن ایمیدازولی است.

۴) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به‌دلیل حضور چهار نیتروژن معادل است.

۴۱- از کدام تکنیک می‌توان وجود $Fe(II)$ و $Fe(III)$ را به‌طور مجزا در گونهٔ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ تشخیص داد؟

۱) اندازه‌گیری گشتاور مغناطیسی

۲) طیف‌سنجی ESR و موسباور

۳) طیف‌سنجی زیر قرمز و رامان

۴) طیف‌سنجی جذبی و نشری UV- vis

۴۲- برای یک جهش الکترونی در طیف‌سنجی دورنگ نمایی دورانی (CD) .....

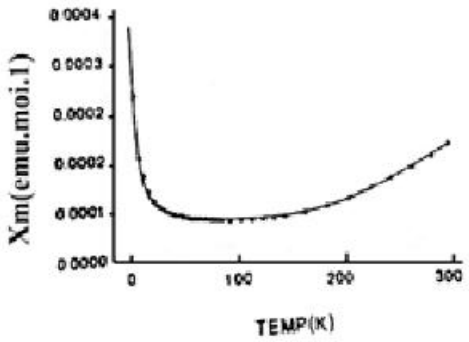
۱) فقط تغییر درگشتاور مغناطیسی مولکول مورد نیاز است.

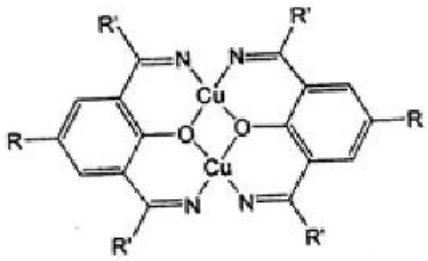
۲) هم تغییر در گشتاور دوقطبی الکتریکی و هم تغییر در گشتاور مغناطیسی مولکول باید انجام شود.

۳) فقط تغییر درگشتاور دوقطبی الکتریکی مولکول مورد نیاز است.

۴) ضریب جذب مارپیچ چپ‌گرد با ضریب جذب مارپیچ راست‌گرد برابر است.

۴۳- منحنی مغناطیس‌پذیری برحسب دما برای کمپلکس مس زیر داده شده است. کدام گزینه در مورد تفسیر این منحنی درست است؟




۱) در دمای پایین جفت شدن اسپین ـ اوربیت مشاهده می‌شود.

۲) در دمای بالا تحرک الکترونی بیشتر سبب ایجاد خاصیت فرومغناطیس می‌شود.

۳) در دمای بالا تحرک الکترونی سبب ممانعت از جفت شدن اسپین ـ اوربیت می‌شود.

۴) در دمای پایین جفت شدن آنتی فرومغناطیس بین اتم‌های مس انجام می‌شود.

forum.konkur.in

www.konkur.in



۴۴- مقدار گشتاور مغناطیسی مؤثر با استفاده از معادلهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$\mu_{eff} = \sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}$$

**کدام عبارت زیر برای یک یون با آرایش $d^8$ درست است؟**

۱) مقدار $\mu_{eff}$ کمپلکس هشت‌وجهی این یون از یون آزاد آن کمتر است.

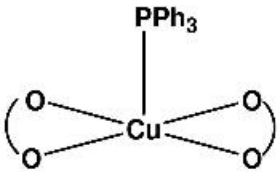
۲) مقدار $\mu_{eff}$ کمپلکس هشت‌وجهی این یون از یون آزاد آن بیشتر است.

۳) مقدار $\mu_{eff}$ کمپلکس هشت‌وجهی این یون کمتر از مقدار مربوط در کمپلکس چهاروجهی آن است.

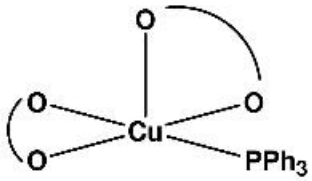
۴) مقدار $\mu_{eff}$ کمپلکس هشت‌وجهی این یون با مقدار $\mu_{eff}$ کمپلکس چهاروجهی آن برابر است.

۴۵- **کدام گزینه در مورد طیف esr دو کمپلکس زیر درست است؟** $(I_{Cu} = \frac{3}{2}, I_P = \frac{1}{2})$

(O O = acac)




(A)




(B)

۱) طیف(A) به‌صورت چهارتایی و طیف (B) به‌صورت چهارتایی از دوتایی‌ها است.

۲) طیف(A) به‌صورت چهارتایی از دوتایی‌ها و طیف (B) به‌صورت چهارتایی است.

۳) هردو طیف به‌صورت چهارتایی از دوتایی‌ها دیده می‌شوند.

۴) هردو طیف به‌صورت چهارتایی هستند.

forum.konkur.in

www.konkur.in



forum.konkur.in

www.konkur.in



forum.konkur.in