



254F

کد کنترل

254

F

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

دفترچه شماره (۱)

صبح جمعه ۱۴۰۰/۱۲/۶



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

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

رشته شیمی - شیمی معدنی  
(کد ۲۲۱۴)

جدول مواد امتحانی، تعداد، شماره سؤال‌ها و زمان پاسخ‌گویی

زمان پاسخ‌گویی	تا شماره	از شماره	تعداد سؤال	مواد امتحانی
۱۵۰ دقیقه	۴۵	۱	۴۵	مجموعه دروس تخصصی: - شیمی معدنی پیشرفته - سینتیک - ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی - طیف‌سنجی در شیمی معدنی

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

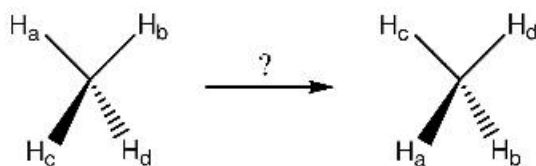
حق چاپ، تکثیر و انتشار سؤال‌ها به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای تمامی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و یا متخلفان برابر مقررات رفتار می‌شود.

\* متقاضی گرامی، وارد نکردن مشخصات و امضا در کادر زیر، به منزله غیبت و حضور نداشتن در جلسه آزمون است.

اینجانب ..... با شماره داوطلبی ..... با آگاهی کامل، یکسان بودن شماره صندلی خود را با شماره داوطلبی مندرج در بالای کارت ورود به جلسه، بالای پاسخ‌نامه و دفترچه سؤال‌ها، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچه سؤال‌ها و پایین پاسخ‌نامه را تأیید می‌نمایم.

امضا:

۱- ماتریس توصیف‌کننده عمل زیر کدام است؟



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

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

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

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

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

$$2A_u + B_u \quad (۱)$$

$$2A_g + B_u \quad (۲)$$

$$2B_g + A_u \quad (۳)$$

$$2B_g + B_u \quad (۴)$$

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؟

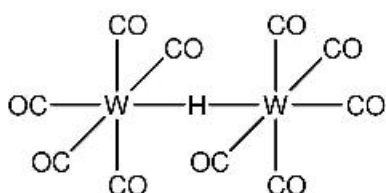
(۱) وارونه ۱، i، -۱ و -i به ترتیب ۱، -i، -۱ و i است.

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

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

(۴) در این گروه تمام اعمال ضرب تعویض‌پذیر است.

۴- کدام یک از گزینه‌های زیر در مورد کمپلکس  $HW_2(CO)_6^-$  با ساختار داده شده درست نیست؟



(۱) قطعه  $W-H-W$  به صورت خطی (Linear) است.

(۲) قطعه  $W-H-W$  به صورت سه مرکزی - دو الکترونی است.

(۳) تمام پیوندها در این ترکیب به صورت دو مرکزی - دو الکترونی است.

(۴) این کمپلکس مثالی از یک ترکیب دارای کمبود الکترون است.

۵- همه جملات زیر مقایسه گروه‌های نقطه‌ای  $S_6$  و  $D_{3d}$  را به درستی بیان می‌کنند، به جز:

(۱)  $D_{3d}$  دارای صفحه انعکاس است.

(۲)  $S_6$  دارای صفحه انعکاس است.

(۳) در گروه نقطه‌ای  $S_6$  مرکز وارونگی وجود ندارد.

(۴) در  $D_{3d}$  محور دوران مرکب  $S_6$  نیز وجود دارد.

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

$D_{3d}$	E	$2C_3$	$2C_2$	i	$2S_6$	$3C_2$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1
I	1	1	1	-1	-1	-1
II	1	1	-1	-1	-1	1

(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  $M(\Lambda \cap \Lambda)_3$  به ترتیب از راست به چپ چه تعداد ایزومر هندسی وجود دارد و چه تعداد از آن‌ها فعال نوری می‌باشد؟



(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 گونه  $Cu(I)$  و  $Cu(II)$ ، اتم‌های مس کئوردیناسیون مسطح مربع را ترجیح می‌دهند.

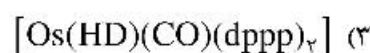
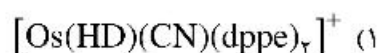
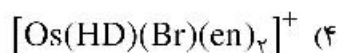
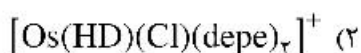
(۴) در گونه  $Cu(I)$  این پروتئین، کئوردیناسیون چهار وجهی پهن شده فرایند ردوکس را تسهیل می‌نماید.

- ۹- کدام یک از عبارات‌های 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؟

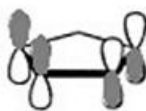
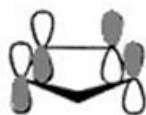
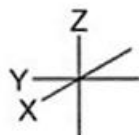
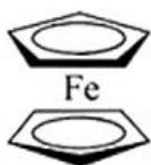
Ligand	
Complex	Trans to $H_\nu$
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{CO})(\text{dppp})_\nu]^+$	CO
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{CN})(\text{dppe})_\nu]^+$	$\text{CN}^-$
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{Cl})(\text{depe})_\nu]^+$	$\text{Cl}^-$
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{Br})(\text{en})_\nu]^+$	$\text{Br}^-$

$\left. \begin{array}{l} \text{d}_{\text{ppp}} = \text{bis}(\text{diphenyl phosphino}) \text{ propane} \\ \text{d}_{\text{ppe}} = \text{bis}(\text{disphenyl phosphino}) \text{ ethane} \\ \text{d}_{\text{epe}} = \text{bis}(\text{diethylphosphino}) \text{ ethane} \\ \text{en} = \text{ethylene diamine} \end{array} \right\}$
--



- ۱۱- در مولکول فروسن، کدام یک از اوربیتال‌های  $s$ ،  $p$ ،  $d$  آهن با مجموعه اوربیتال‌های زیر برهم‌کنش پیوندی دارد؟



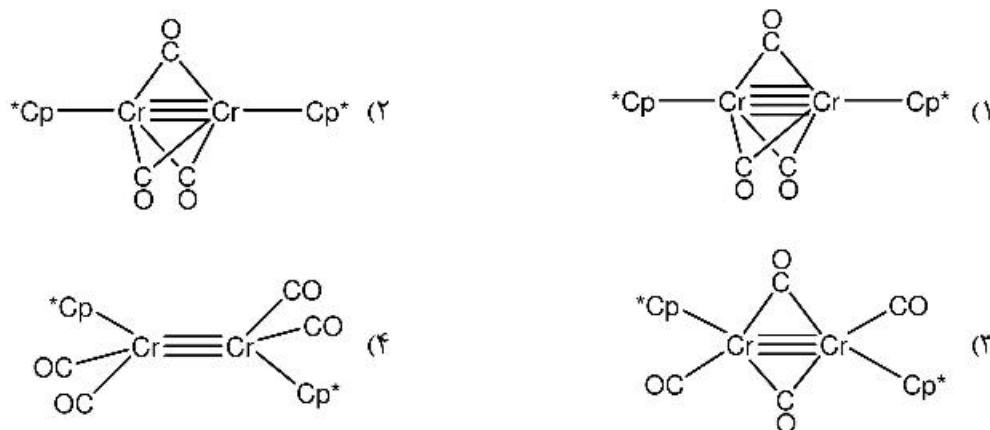
(۱) اوربیتال  $p_y$

(۲) اوربیتال  $p_x$

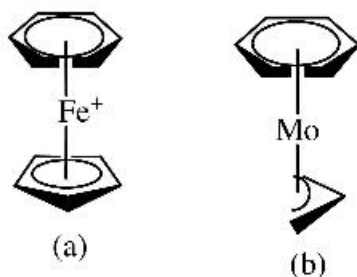
(۳) اوربیتال  $d_{xy}$

(۴) اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$

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

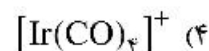


- ۱۳- با استفاده از قواعد گرین، محل حمله نوکلئوفیلی در واکنش‌های زیر کدام است؟

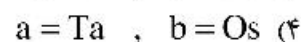
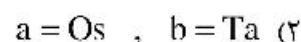
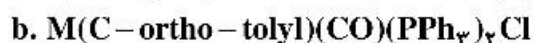
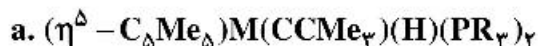


- (۱) (a) سیکلوپنتادی انیل (b) آلایل (کربن انتهایی)  
 (۲) (a) سیکلوپنتادی انیل (b) آلایل (کربن وسط)  
 (۳) (a) بنزن، (b) آلایل (کربن انتهایی)  
 (۴) (a) بنزن، (b) آلایل (کربن وسط)

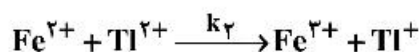
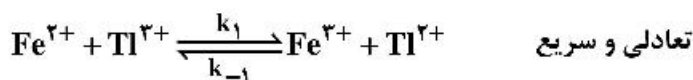
- ۱۴- طبق قاعده هم‌لبی (isolobal)، کدام کمپلکس با گونه  $CH_3^+$  هم‌لب است؟



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



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



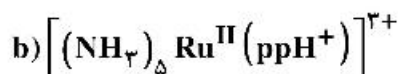
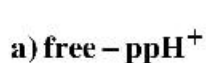
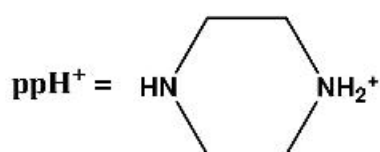
$$d[Tl^{+}]/dt = k[Fe^{2+}][Tl^{2+}]/[Fe^{3+}] \quad (۱)$$

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

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

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

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



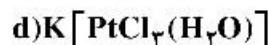
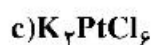
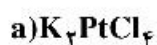
$$a > b > c \quad (۱)$$

$$b > a > c \quad (۲)$$

$$b > c > a \quad (۳)$$

$$c > a > b \quad (۴)$$

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



$$d > b > a > c \quad (۱)$$

$$d > a > b > c \quad (۲)$$

$$b > a > d > c \quad (۳)$$

$$a > b > c > d \quad (۴)$$

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 نیم‌عمر واکنش

صورت نمی‌گیرد. درجه واکنش A و B به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

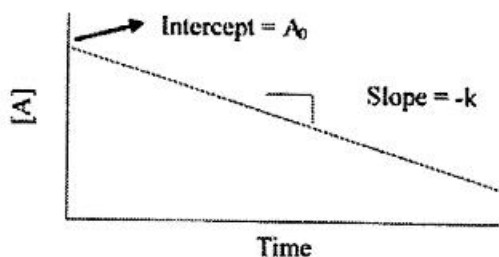
(۱) یک - صفر

(۲) یک - دو

(۳) دو - صفر

(۴) دو - یک

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



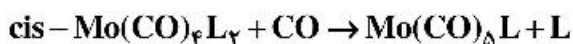
- (۱) صفر  
(۲) یک  
(۳) دو  
(۴) سه

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

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

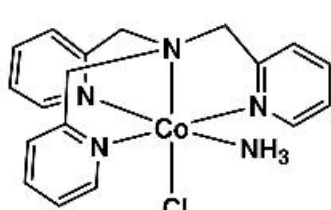
- (۱) موازی  
(۲) زنجیره‌ای  
(۳) رقابتی  
(۴) تعادلی

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

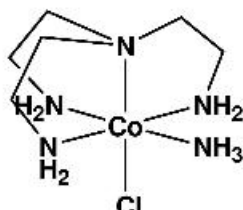


- (۱)  $PF_3$   
(۲)  $PMe_3$   
(۳)  $PPh_3$   
(۴)  $P(OMe)_3$

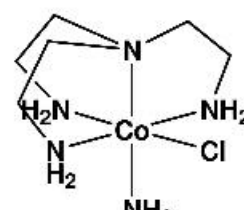
۲۳- ترتیب سرعت انجام هیدرولیز بازی با مکانیسم  $S_N1CB$  برای کمپلکس‌های زیر کدام است؟



(a)



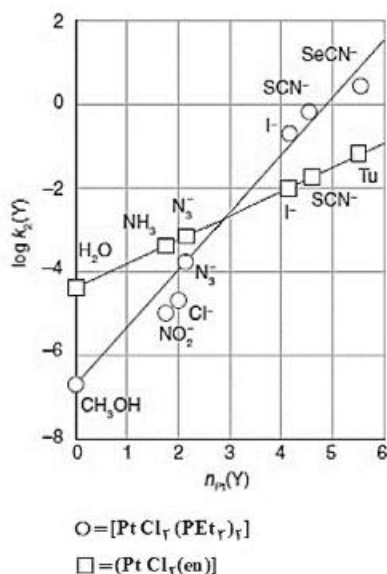
(b)



(c)

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

۲۴- مطابق نمودار  $\log k_p$  بر حسب  $n_{pt}(Y)$  برای دو کمپلکس  $[PtCl_4(en)]$  و  $[PtCl_4(PEt_3)_2]$  که در شکل زیر نشان داده شده است، همه جملات درست‌اند، به جز:



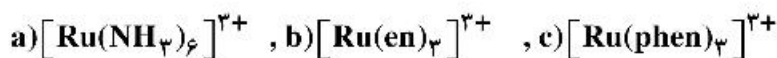
- (۱) نمودار نشان می‌دهد که فاکتور متمایزکننده S برای کمپلکس  $[PtCl_4(en)]$  کمتر از  $[PtCl_4(PEt_3)_2]$  است.
- (۲) نمودار نشان می‌دهد که حتماً یک لیگاند وجود دارد که  $n_{pt}(Y)$  آن لیگاند برای هر دو کمپلکس یکسان است.
- (۳) هر دو کمپلکس برای لیگاندهای نرم مانند  $I^-$ ,  $SCN^-$ , ... مقدار  $n_{pt}(Y)$  بیشتری نسبت به لیگاندهای سخت مانند  $CH_3OH$ ,  $NO_2^-$ , ... نشان می‌دهند.
- (۴) نمودار نشان می‌دهد که سرعت واکنش نسبت به تغییر در خصلت هسته دوستی گروه واردشونده برای کمپلکس  $[PtCl_4(PEt_3)_2]$  حساس‌تر از  $[PtCl_4(en)]$  است.

۲۵- در واکنش جانشینی لیگاند آب در کمپلکس  $[(CO)_3Mn(H_2O)_3]^+$ ، تغییر حجم فعال‌سازی  $-5.4 \pm 0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  است. همچنین این کمپلکس ارتعاشات کششی CO را در نواحی  $1944 \text{ cm}^{-1}$  و  $2051$  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  $D/I_d$  - ایزومر fac - آهسته‌تر
- (۲) مکانیسم  $A/I_d$  - ایزومر mer - آهسته‌تر
- (۳) مکانیسم  $A/I_d$  - ایزومر fac - سریع‌تر
- (۴) مکانیسم  $D/I_d$  - ایزومر mer - سریع‌تر



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



en = ethylenediamine

phen = phenanthroline

- ۱) سرعت انتقال الکترون در (c) به دلیل وجود ابرالکترونی  $\pi$  بیشتر از (a) و (b) است.
  - ۲) سرعت انتقال الکترون در (b) و (c) به دلیل 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، به جز:

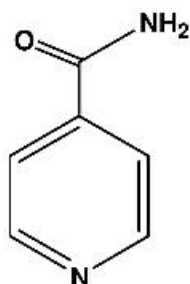
- ۱) شکل‌گیری پل بین گونه‌های ردوکس می‌تواند مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد.
- ۲) انتقال الکترون بین دو فلز در گونه پل‌دار تشکیل شده، می‌تواند مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد.
- ۳) لیگاند پل‌ساز می‌تواند به‌عنوان واسطه یا گونه ردوکس برای انتقال الکترون بین دو فلز عمل کند.
- ۴) کمپلکس  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  یک گونه مناسب به‌عنوان کاهنده در مکانیسم قشر داخلی است.

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

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

- ۱) مکانیسم از نوع فضای خارجی است و  $\text{Rate} = (k_f + k_r / [\text{H}^+]) [\text{V}^{2+}] [\text{V}^{3+}]$
- ۲) مکانیسم از نوع فضای داخلی است و  $\text{Rate} = (k_f + k_r / [\text{H}^+]) [\text{V}^{2+}] [\text{V}^{3+}]$
- ۳) مکانیسم از نوع فضای داخلی است و  $b = k_f [\text{V}^{2+}] [\text{V}^{3+}]$
- ۴) مکانیسم از نوع فضای خارجی است و  $a = k_f [\text{V}^{2+}] [\text{V}^{3+}]$

۲۹- ثابت سرعت واکنش انتقال الکترون کدام کمپلکس فلزی با کمپلکس  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{isonicotinamide})]^{2+}$  بیشترین است؟



Isonicotinamide

- ۱)  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ir}(\text{CN})_5]^{2-}$
- ۲)  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$
- ۳)  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$
- ۴)  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ir}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$

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

$\lambda = \text{Re-organization energy}$

$\Delta G^\ddagger = \text{Activation free energy}$

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

(۱) برای واکنش انتقال الکترون بین گونه‌های یکسان با مکانیسم قشر کوئوردیناسیون خارجی  $\Delta G^\ddagger = \frac{1}{4}\Delta G^\circ$  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 قشر کوئوردیناسیون خارجی در صورتی که  $\Delta G^\circ = -\lambda$  باشد مقدار انرژی فعال‌سازی صفر است.

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

۳۱- اگر نوار جذبی دو گونه در حال تعادل با هم در دستگاه (۱۰۰MHz) NMR، ppm (۱) 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)  $0.628 \text{ s}^{-1}$  (۲)  $6.28 \text{ s}^{-1}$

(۳)  $62.8 \text{ s}^{-1}$  (۴)  $628 \text{ s}^{-1}$

۳۲- واکنش  $\text{NiBr}_2$  با دو اکی‌والان  $\text{PPh}_3$  در حلال  $\text{CS}_2$  در  $70^\circ\text{C}$  - درجه سلسیوس منجر به محصول قرمز رنگ دیامغناطیس  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  می‌شود. این محصول در دمای  $25^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به محصول سبز رنگ پارامغناطیس با همان فرمول مولکولی تبدیل می‌شود. ساختار هندسی و تعداد الکترون‌های منفرد کمپلکس سبز رنگ به ترتیب 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:  $1980, 2020 \text{ cm}^{-1}$

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



۳۴- علت بی‌رنگ بودن کمپلکس  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  کدام است؟

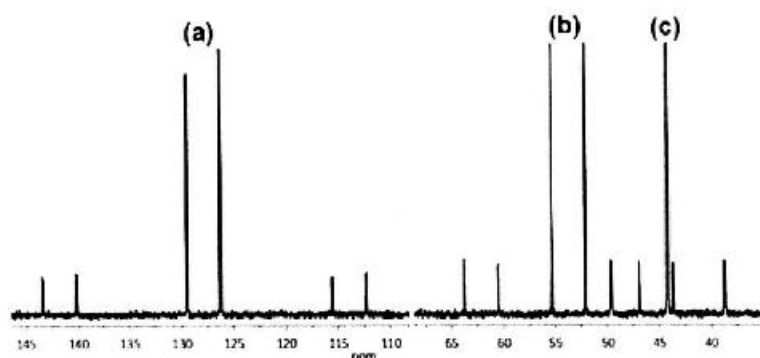
(۱) شکافتگی میدان بلور زیاد در این کمپلکس که منجر به جهش‌های الکترونی d-d در ناحیه UV می‌شود.

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

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

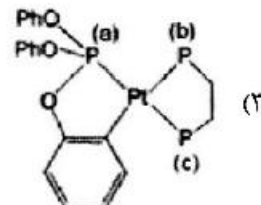
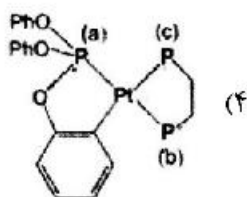
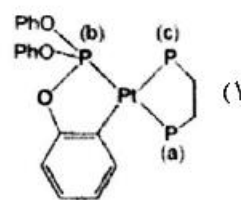
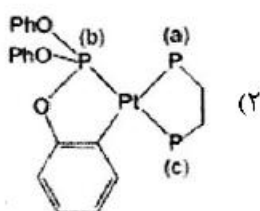
(۴) غیر مجاز بودن جهش‌های الکترونی d-d از نظر قاعده منع لاپورت

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

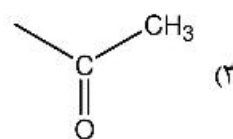
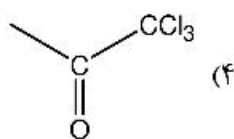
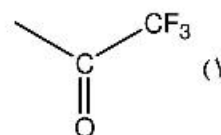
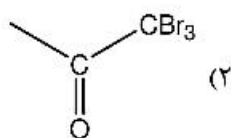
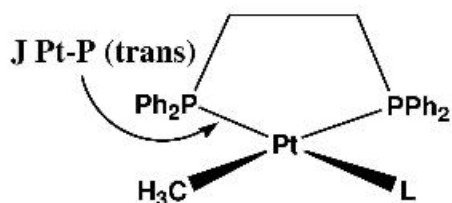


$$^{195}\text{Pt} \quad I = \frac{1}{2} \quad (34\%)$$

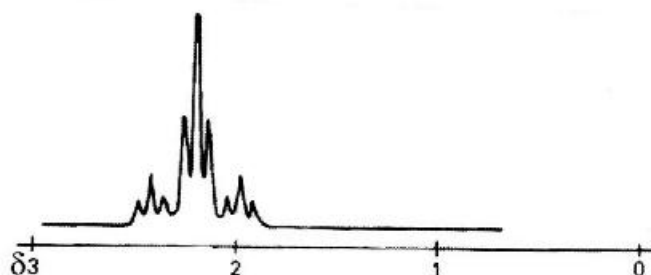
$$^{31}\text{P} \quad I = \frac{1}{2} \quad (100\%)$$



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

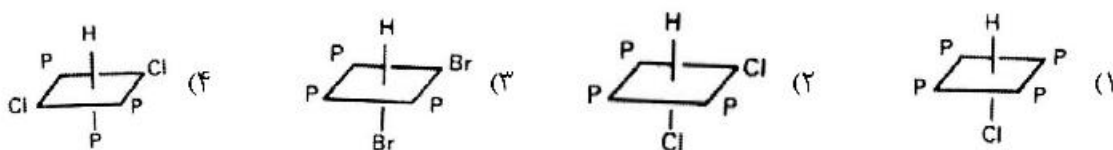
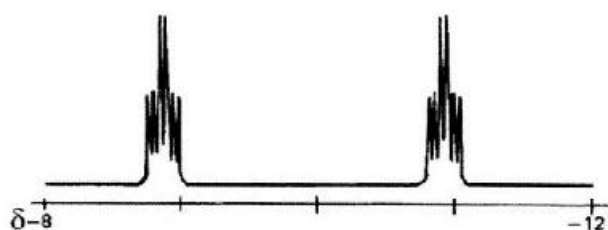


۳۷- طیف  $^1\text{H-NMR}$  در ناحیه متیل نشان داده شده مربوط به کدام کمپلکس است؟ ( $I_{\text{Pt}} = \frac{1}{4}$ , ۳۳%)



- (۱)  $\text{cis-PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$   
 (۲)  $\text{trans-PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$   
 (۳)  $\text{fac-PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$   
 (۴)  $\text{mer-PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$

۳۸- طیف  $^1\text{H-NMR}$  در ناحیه هیدرید مربوط به کدام کمپلکس  $\text{Rh(III)}$  است؟ ( $I_{\text{Rh}} = I_{\text{P}} = \frac{1}{4}$ )



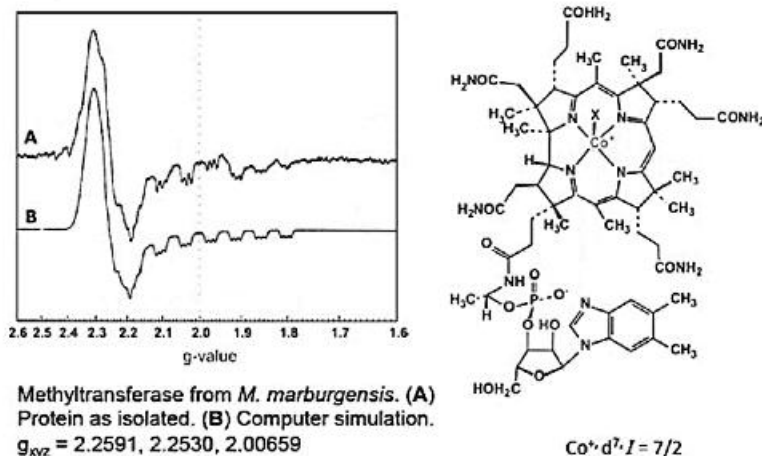
۳۹- رادیکال  $\text{PF}_6$  دارای شکل چهار وجهی می‌باشد. شکافتگی آن در طیف ESR به چه صورت است؟

$$(I_{\text{P}} = I_{\text{F}} = \frac{1}{4})$$

- (۲) سه‌تایی از سه‌تایی از دوتایی  
 (۴) پنج‌تایی از دوتایی

- (۱) دوتایی از سه‌تایی از سه‌تایی  
 (۳) دوتایی از پنج‌تایی

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



(۱) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به دلیل گروه X است.

(۲) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به دلیل اسپین اتم مرکزی کبالت است.

(۳) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به دلیل برهم‌کنش با نیتروژن ایمیدازولی است.

(۴) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به دلیل حضور چهار نیتروژن معادل است.

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

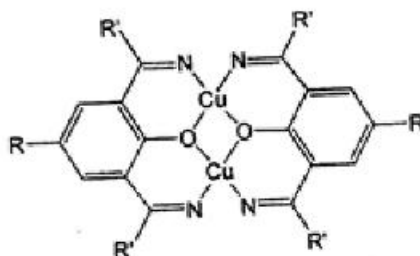
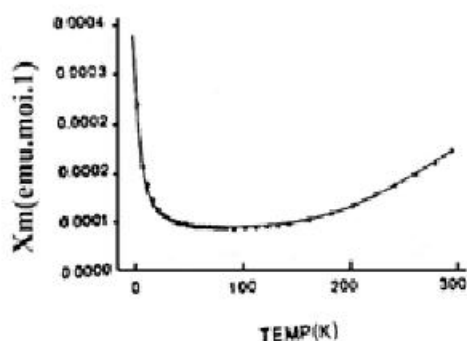
(۱) فقط تغییر در گشتاور مغناطیسی مولکول مورد نیاز است.

(۲) هم تغییر در گشتاور دو قطبی الکتریکی و هم تغییر در گشتاور مغناطیسی مولکول باید انجام شود.

(۳) فقط تغییر در گشتاور دو قطبی الکتریکی مولکول مورد نیاز است.

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

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



(۱) در دمای پایین جفت شدن اسپین - 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 - اوربیت می‌شود.

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

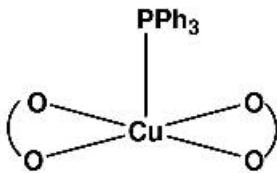
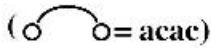
۴۴- مقدار گشتاور مغناطیسی مؤثر با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید:

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

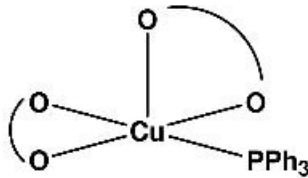
کدام عبارت زیر برای یک یون با آرایش  $d^8$  درست است؟

- (۱) مقدار  $\mu_{\text{eff}}$  کمپلکس هشت‌وجهی این یون از یون آزاد آن کمتر است.
- (۲) مقدار  $\mu_{\text{eff}}$  کمپلکس هشت‌وجهی این یون از یون آزاد آن بیشتر است.
- (۳) مقدار  $\mu_{\text{eff}}$  کمپلکس هشت‌وجهی این یون کمتر از مقدار مربوط در کمپلکس چهاروجهی آن است.
- (۴) مقدار  $\mu_{\text{eff}}$  کمپلکس هشت‌وجهی این یون با مقدار  $\mu_{\text{eff}}$  کمپلکس چهاروجهی آن برابر است.

۴۵- کدام گزینه در مورد طیف  $esr$  دو کمپلکس زیر درست است؟  $(I_{\text{Cu}} = \frac{3}{4}, I_{\text{P}} = \frac{1}{4})$



(A)



(B)

- (۱) طیف (A) به صورت چهارتایی و طیف (B) به صورت چهارتایی از دوتایی‌ها است.
- (۲) طیف (A) به صورت چهارتایی از دوتایی‌ها و طیف (B) به صورت چهارتایی است.
- (۳) هر دو طیف به صورت چهارتایی از دوتایی‌ها دیده می‌شوند.
- (۴) هر دو طیف به صورت چهارتایی هستند.



