

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.

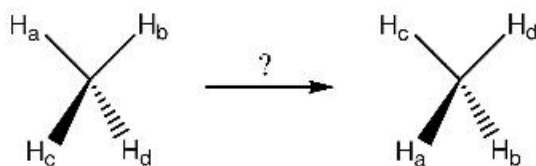
حق چاپ، تکثیر و انتشار سؤال‌ها به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای تمامی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و یا متخلفان برابر مقررات رفتار می‌شود.

* 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 Γ_R در جدول زیر کدام است؟

C_{2h}	E	C_2	i	σ_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
Γ_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؟

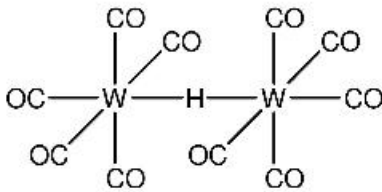
(۱) وارونه ۱، i، -۱ و -i به ترتیب ۱، -i، -۱ و i است.

(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_4 و D_{4d} را به درستی بیان می‌کنند، به جز:

- ۱) D_{4d} دارای صفحه انعکاس است.
 - ۲) S_4 دارای صفحه 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 کاهش ناپذیر I و II کدام است؟

D_{4d}	E	$2C_4$	$2C_2$	i	$2S_4$	$2\sigma_d$
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؟

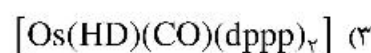
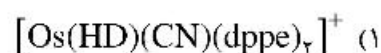
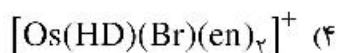
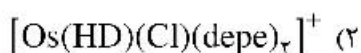


- ۱) دو، صفر
 - ۲) دو، یک
 - ۳) سه، صفر
 - ۴) سه، یک
- ۸- پروتئین پلاستوسیانین دارای ساختار آموزنده‌ای است. در این ساختار یون مس در یک محیط چهار وجهی پهن شده از لیگاندهای سخت نیتروژن‌دهنده و لیگاندهای نرم گوگرددار قرار گرفته‌اند. در این گونه فرایند ردوکس $Cu(I) \rightleftharpoons Cu(II)$ انجام می‌شود. 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.

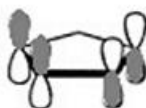
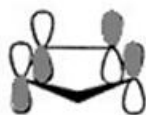
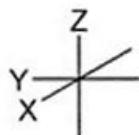
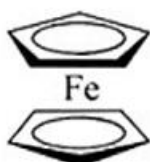
- ۹- کدام یک از عبارات‌های زیر در مورد برهم‌کنش و هم‌پوشانی π در کمپلکس‌های هشت وجهی درست است؟
- (۱) لیگاندهای $-\pi$ پذیر می‌توانند LGOs با تقارن T_{2g} ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها پایین‌تر از T_{2g} فلز است و باعث افزایش Δ_o می‌شود.
- (۲) لیگاندهای $-\pi$ دهنده می‌توانند LGOs با تقارن T_{2g} ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها بالاتر از T_{2g} فلز است و باعث افزایش Δ_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 Δ_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 Δ_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_ν
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{CO})(\text{dppp})_\nu]^+$	CO
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{CN})(\text{dppe})_\nu]^+$	CN^-
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{Cl})(\text{depe})_\nu]^+$	Cl^-
$[\text{Os}(\text{HD})(\text{Br})(\text{en})_\nu]^+$	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؟



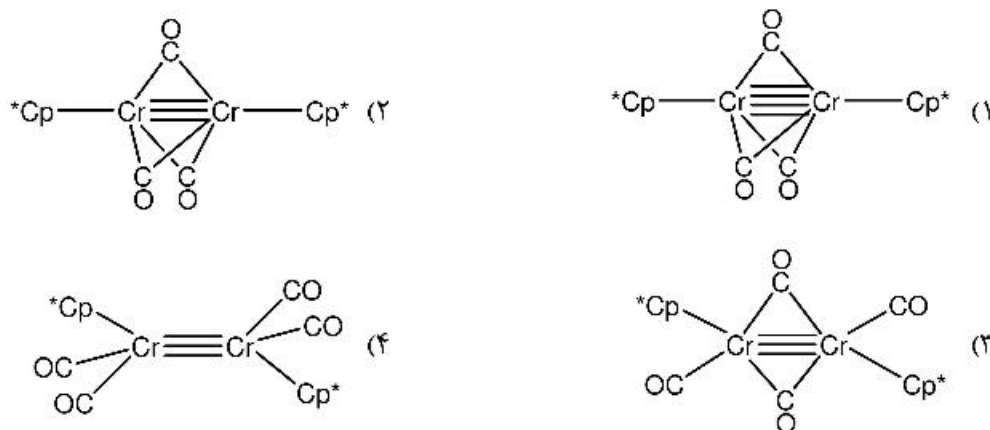
(۱) اوربیتال p_y

(۲) اوربیتال p_x

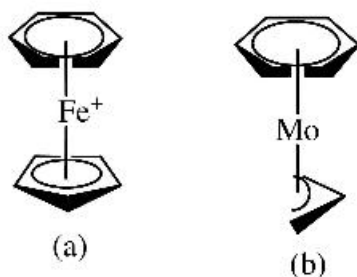
(۳) اوربیتال d_{xy}

(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 1788cm^{-1} در طیف IR و یک رزونانس در طیف $^1\text{H NMR}$ می‌باشد. ساختار احتمالی محصول کدام است؟ $[Cp^* = \eta^5-C_5Me_5]$

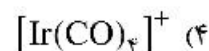


- ۱۳- با استفاده از قواعد گرین، محل حمله نوکلئوفیلی در واکنش‌های زیر کدام است؟

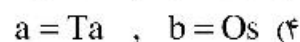
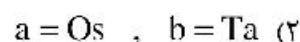
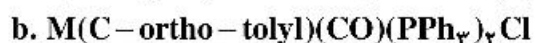
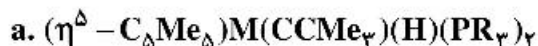


- (۱) (a) سیکلوپنتادی انیل (b) آلایل (کربن انتهایی)
 (۲) (a) سیکلوپنتادی انیل (b) آلایل (کربن وسط)
 (۳) (a) بنزن، (b) آلایل (کربن انتهایی)
 (۴) (a) بنزن، (b) آلایل (کربن وسط)

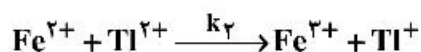
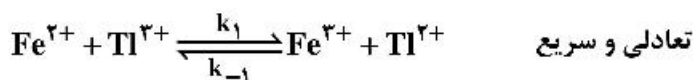
- ۱۴- طبق قاعده هم‌لبی (isolobal)، کدام کمپلکس با گونه CH_3^+ هم‌لب است؟



- 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؟



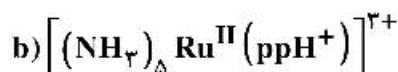
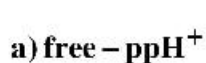
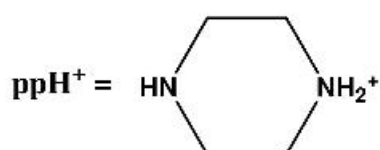
$$d[Tl^{+}]/dt = k[Fe^{2+}][Tl^{2+}]/[Fe^{3+}] \quad (۱)$$

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

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

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

۱۷- روند تغییرات pK_a گونه‌های زیر چگونه است؟



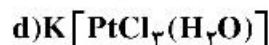
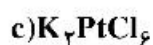
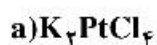
$$a > b > c \quad (۱)$$

$$b > a > c \quad (۲)$$

$$b > c > a \quad (۳)$$

$$c > a > b \quad (۴)$$

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 تغییر در زمان نیم‌عمر واکنش

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

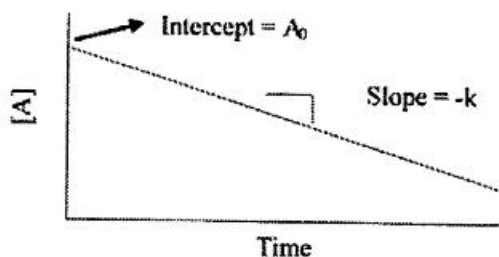
$$(۱) \text{ یک - صفر}$$

$$(۲) \text{ یک - دو}$$

$$(۳) \text{ دو - صفر}$$

$$(۴) \text{ دو - یک}$$

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



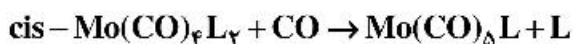
- (۱) صفر
(۲) یک
(۳) دو
(۴) سه

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

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

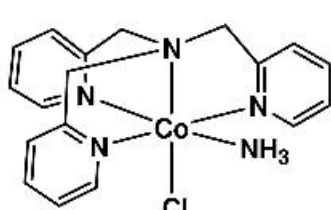
- (۱) موازی
(۲) زنجیره‌ای
(۳) رقابتی
(۴) تعادلی

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

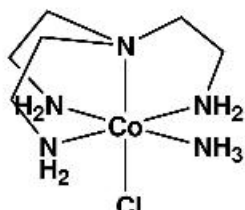


- (۱) PF_3
(۲) PMe_3
(۳) PPh_3
(۴) $P(OMe)_3$

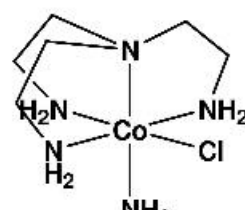
۲۳- ترتیب سرعت انجام هیدرولیز بازی با مکانیسم S_N1CB برای کمپلکس‌های زیر کدام است؟



(a)



(b)

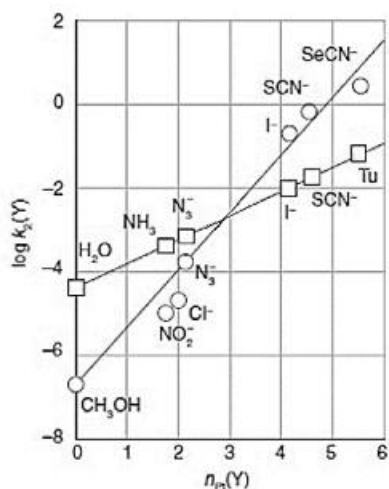


(c)

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

۲۴- مطابق نمودار $\log k_f$ 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:



○ = $[PtCl_4(PEt_3)_2]$

□ = $[PtCl_4(en)]$

(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 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؟

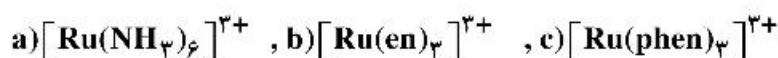
(۱) مکانیسم D/I_d - ایزومر fac - آهسته‌تر

(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 π 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:

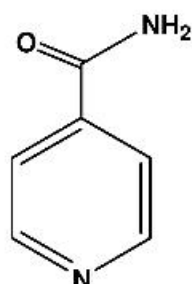
- ۱) شکل‌گیری پل بین گونه‌های ردوکس می‌تواند مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد.
- ۲) انتقال الکترون بین دو فلز در گونه پل‌دار تشکیل شده، می‌تواند مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد.
- ۳) لیگاند پل‌ساز می‌تواند به‌عنوان واسطه یا گونه ردوکس برای انتقال الکترون بین دو فلز عمل کند.
- ۴) کمپلکس $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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 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 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{isonicotinamide})]^{2+}$ بیشترین است؟



Isonicotinamide

- ۱) $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ir}(\text{CN})_6]^{2-}$
- ۲) $[(\text{H}_2\text{O})\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- ۳) $[(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- ۴) $[(\text{H}_2\text{O})\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

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 λ 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 ΔG° 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 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 70°C - درجه سلسیوس منجر به محصول قرمز رنگ دیامغناطیس $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ می‌شود. این محصول در دمای 25°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؟

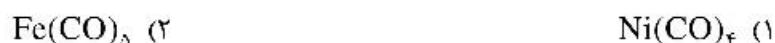
(۱) چهار وجهی و ۱ (۲) چهار وجهی و ۲

(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؟

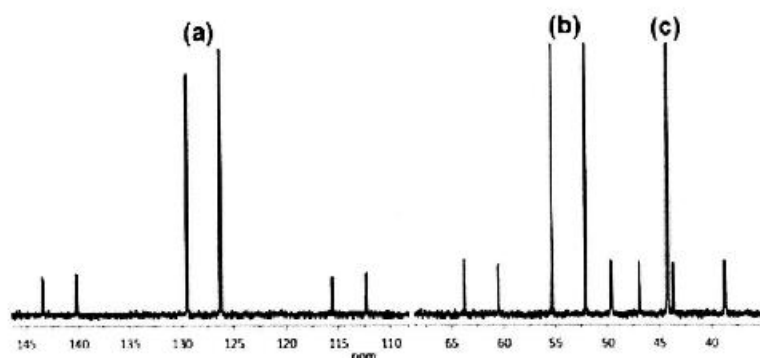
(۱) شکافتگی میدان بلور زیاد در این کمپلکس که منجر به جهش‌های الکترونی d - d در ناحیه UV می‌شود.

(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

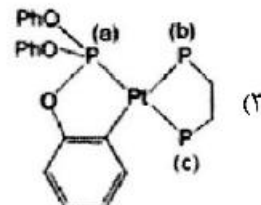
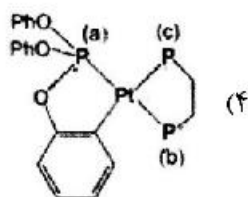
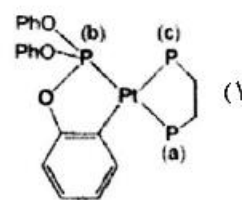
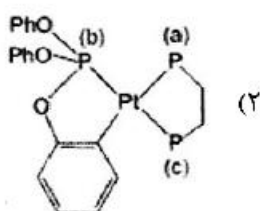
(۴) غیر مجاز بودن جهش‌های الکترونی d - d از نظر قاعده منع لاپورت

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؟

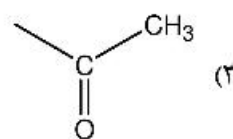
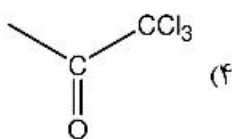
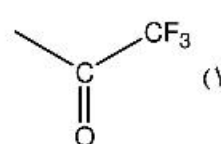
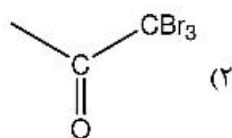
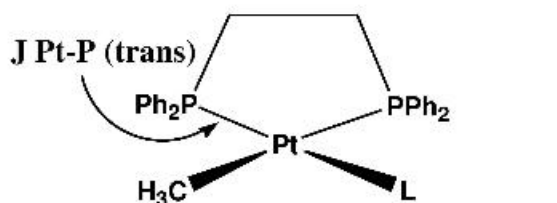


$$^{195}\text{Pt} \quad I = \frac{1}{2} \quad (34\%)$$

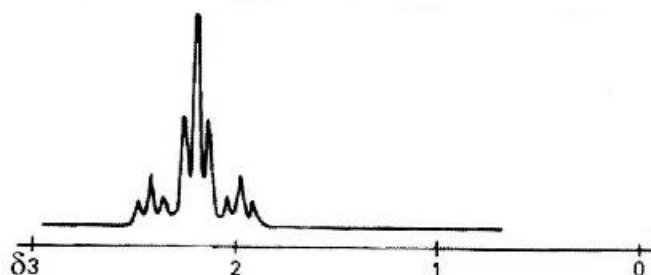
$$^{31}\text{P} \quad I = \frac{1}{2} \quad (100\%)$$



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

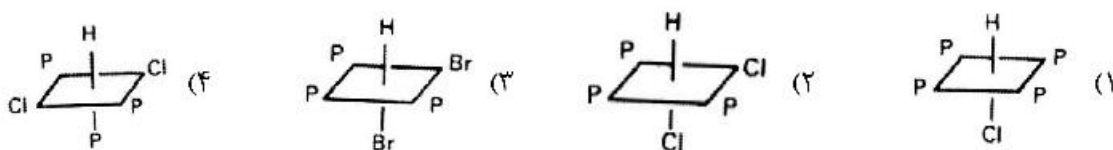
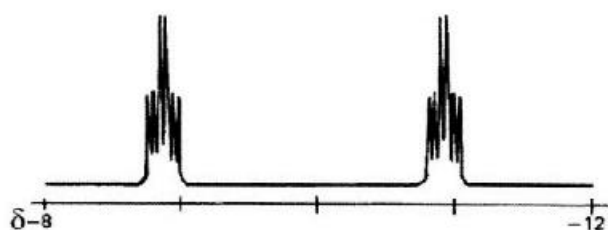


۳۷- طیف $^1\text{H-NMR}$ در ناحیه متیل نشان داده شده مربوط به کدام کمپلکس است؟ ($I_{\text{Pt}} = \frac{1}{4}$, ۳۳%)



- (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 Rh(III) است؟ ($I_{\text{Rh}} = I_{\text{P}} = \frac{1}{4}$)



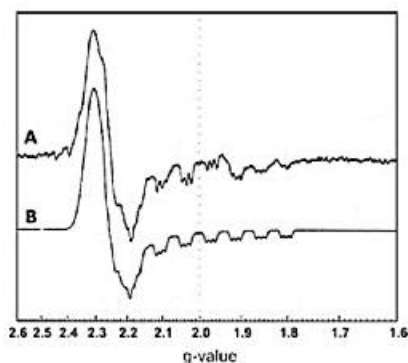
۳۹- رادیکال PF_6 دارای شکل چهار وجهی می‌باشد. شکافتگی آن در طیف ESR به چه صورت است؟

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

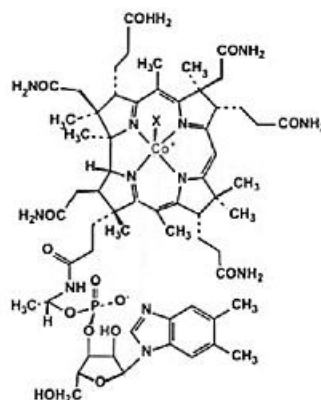
- (۲) سه‌تایی از سه‌تایی از دوتایی
 (۴) پنج‌تایی از دوتایی

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

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



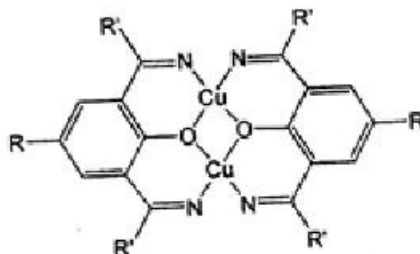
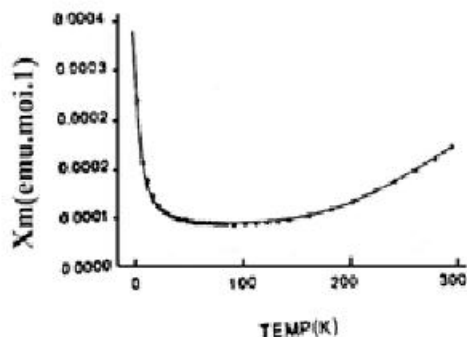
Methyltransferase from *M. marburgensis*. (A) Protein as isolated. (B) Computer simulation.
 $g_{yz} = 2.2591, 2.2530, 2.00659$



$Co^+ d^7 I = 7/2$

- 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 برهم کنش با نیتروژن ایمیدازولی است.
 - ۴) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده به دلیل حضور چهار نیتروژن معادل است.
- ۴۱ - از کدام تکنیک می توان وجود $Fe(III)$ و $Fe(II)$ را به طور مجزا در گونه $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ تشخیص داد؟

- ۱) اندازه گیری 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 چپ گرد با ضریب جذب مارپیچ راست گرد برابر است.
- ۴۳ - منحنی مغناطیس پذیری 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 می شود.
- ۲) در دمای بالا تحرک الکترونی بیشتر سبب ایجاد خاصیت فرومغناطیس می شود.
- ۳) در دمای بالا تحرک الکترونی سبب ممانعت از جفت شدن اسپین - اوربیت می شود.
- ۴) در دمای پایین جفت شدن آنتی فرومغناطیس بین اتم های مس انجام می شود.

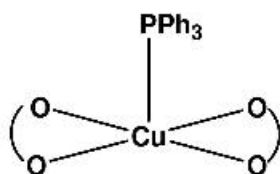
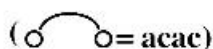
۴۴- مقدار گشتاور مغناطیسی مؤثر با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید:

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

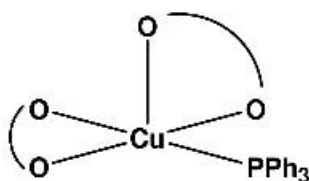
کدام عبارت زیر برای یک یون با آرایش d^8 درست است؟

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

مشاهده کلید اولیه سوالات آزمون دکتری 1401

کلید اولیه آزمون دکتری سال 1401

به اطلاع می‌رساند، کلید اولیه سوالات که در این سایت قرار گرفته است، غیر قابل استناد است و پس از دریافت نظرات داوطلبان و صاحب نظران کلید نهایی سوالات تهیه و بر اساس آن کارنامه داوطلبان استخراج خواهد شد. در صورت تمایل می‌توانید حداکثر تا تاریخ 1400/12/17 با مراجعه به سامانه پاسخگویی اینترنتی (request.sanjesh.org) نسبت به تکمیل فرم "اعتراض به کلید سوالات" / "آزمون دکتری سال 1401" اقدام نمایید. لازم به ذکر است نظرات داوطلبان فقط تا تاریخ مذکور و از طریق فرم ذکر شده دریافت خواهد شد و به موارد ارسالی از طریق دیگر (نامه مکتوب یا فرم عمومی در سامانه پاسخگویی و ...) با پس از تاریخ اعلام شده رسیدگی نخواهد شد.

عنوان دفترچه	نوع دفترچه	شماره پاسخنامه	گروه امتحانی
شیمی - شیمی معدنی	F	1	علوم پایه

شماره سوال	گزینه صحیح	شماره سوال	گزینه صحیح
1	4	31	4
2	3	32	2
3	2	33	2
4	3	34	1
5	2	35	4
6	1	36	3
7	1	37	1
8	4	38	4
9	3	39	3
10	2	40	3
11	1	41	2
12	4	42	2
13	3	43	4
14	3	44	3
15	4	45	1
16	3		
17	1		
18	1		
19	4		
20	1		
21	2		
22	3		
23	2		
24	2		
25	3		
26	1		
27	4		
28	2		
29	3		
30	4		

خروج