

کد کنترل

253

E



253E

دفترچه شماره (1)

صبح جمعه

۹۸/۱۳/۹



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

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

آزمون ورودی دوره دکتری (نیمه‌متمرکز) – سال ۱۳۹۹

رشته شیمی – شیمی معدنی – کد (۲۲۱۴)

مدت پاسخ‌گویی: ۱۵۰ دقیقه

تعداد سؤال: ۴۵

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

ردیف	مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره
۱	مجموعه دروس تخصصی: شیمی معدنی پیشرفته – سینتیک – ترمودینامیک و مکاتیزم واکنش‌های معدنی – طیف‌سنجی در شیمی معدنی	۴۵	۱	۴۵

این آزمون نمره منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

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

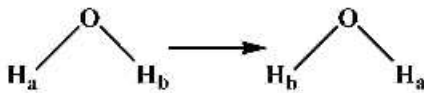
۱۳۹۹

* داوطلب گرامی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول ذیل، به منزله عدم حضور شما 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 پاسخ نامه و دفترچه سؤالات، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچه سؤالات و پائین پاسخ نامه ام را تأیید می نمایم.

امضا:

- ۱- کدام گزینه در مورد محور چرخشی - انعکاسی S_n در یک مولکول نادرست است؟
- (۱) اگر یک مولکول دارای محور S_n با n زوج باشد، باید در همان راستا دارای محور $C_{\frac{n}{2}}$ باشد.
 - (۲) اگر یک مولکول دارای محور S_n با n فرد باشد، باید دارای محور C_n در همان راستا و σ عمود بر آن باشد.
 - (۳) اگر یک مولکول دارای محور S_n با n زوج باشد، باید در همان راستا دارای n محور چرخشی - انعکاسی $S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^n$ باشد.
 - (۴) اگر یک مولکول دارای محور S_n با n فرد باشد، باید در همان راستا دارای n محور چرخشی - انعکاسی $S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^n$ باشد.
- ۲- همه موارد زیر درباره گروه نقطه‌ای C_{4v} صحیح اند، به جز:
- (۱) مرتبه گروه C_{4v} برابر با ۳ است.
 - (۲) گروه نقطه‌ای C_{4v} یک گروه آبله است.
 - (۳) کلیه اعمال تقارن در این گروه تعویض پذیر است.
 - (۴) گروه نقطه‌ای C_{4v} یک گروه حلقوی است.
- ۳- کدام ماتریس، برای انجام تبدیل زیر مناسب است؟



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

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

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

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

۴ محور چرخشی R_y و اوربیتال d_{xz} در گروه نقطه‌ای C_s به کدام نمادهای تقارنی تعلق دارند؟

(۱) $d_{xz}: A', R_y: A''$

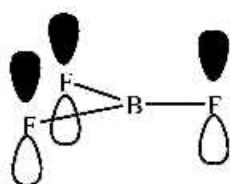
(۲) $d_{xz}: A'', R_y: A''$

(۳) $d_{xz}: A', R_y: A'$

(۴) $d_{xz}: A'', R_y: A'$

۵- در مولکول BF_3 که به گروه نقطه‌ای D_{3h} متعلق است، نمایه کاهش‌پذیر مربوط به LGO's های به‌وجود آمده از

اوربیتال‌های p فلوئور طبق شکل روبه‌رو، کدام است؟



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_π	۳	۳	-۳	۰	۰	۳

(۱)

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_π	۳	۰	-۳	-۳	۰	۱

(۲)

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_π	۳	۰	-۱	-۳	۰	۱

(۳)

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_π	۳	۳	-۱	۰	۰	۲

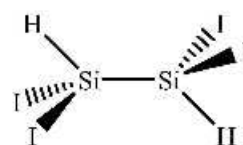
(۴)

۶- ساختار ۱، ۱، ۲، ۲ تتراییدودی سیلان در زیر رسم شده است. اگر ارتعاشات کششی $Si-I$ را به‌صورت بردار در

نظر بگیریم نمایه کاهش‌پذیر و کاهش‌ناپذیر مطابق جدول زیر حاصل می‌شود. کدام گزینه در مورد این مولکول

درست است؟

	E	C_2	i	σ_h	
Γ	۴	۰	۰	۰	
A_g	۱	۱	۱	۱	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	۱	-۱	۱	-۱	xz, yz
A_u	۱	۱	-۱	-۱	z
B_u	۱	-۱	-۱	۱	x, y



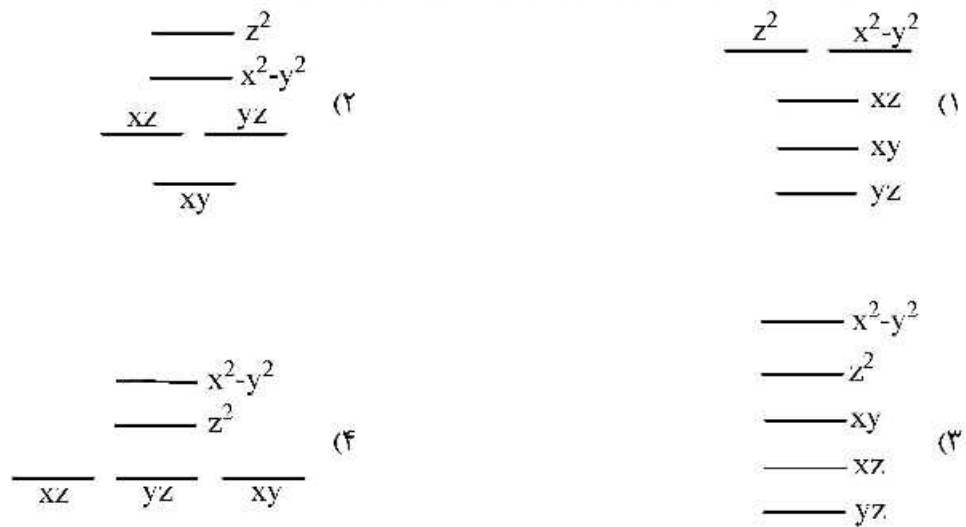
(۱) مولکول کایرال است.

(۲) گروه نقطه‌ای مولکول C_{2v} است.

(۳) دارای سه ارتعاش کششی $Si-I$ فعال در طیف‌سنجی IR است.

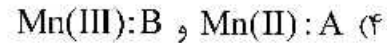
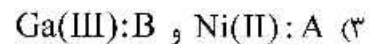
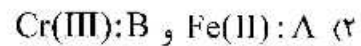
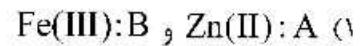
(۴) دارای دو ارتعاش کششی $Si-I$ فعال در طیف‌سنجی رامان است.

۷ با فرض اینکه در یک کمپلکس هشت وجهی MII_6 ، لیگاندها در راستای محور y کشیده و در راستای محور x فشرده شوند، شکافتگی اوربیتال های d به چه صورت خواهد بود؟



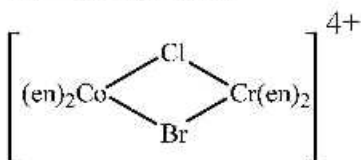
۸- در ساختار اسپینل معکوس، AB_4O_4 ، یون های A و B کدام است؟

$Z_{Ga} = ۶۴$; $Z_{Ni} = ۲۸$; $Z_{Fe} = ۲۶$; $Z_{Zn} = ۳۰$; $Z_{Cr} = ۲۴$; $Z_{Mn} = ۲۵$



۹- گونه زیر چند ایزومر فعال نوری دارد؟

en = اتیلن دی آمین



۴ (۱)

۶ (۲)

۸ (۳)

۱۰ (۴)

۱۰- گشتاور مغناطیسی μ_{eff} کمپلکس $[Co(en)_3Cl_3]_2[CoCl_4]$ ، کدام است؟

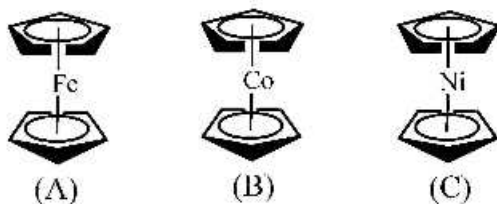
۱/۴ B.M. (۱)

۳/۴ B.M. (۲)

۳/۸ B.M. (۳)

۷/۹ B.M. (۴)

۱۱- در مورد اکسایش و طول پیوند فلز - کربن (فاصله فلز تا مرکز حلقه پنج ضلعی) در سه ترکیب زیر، گزینه صحیح کدام است؟

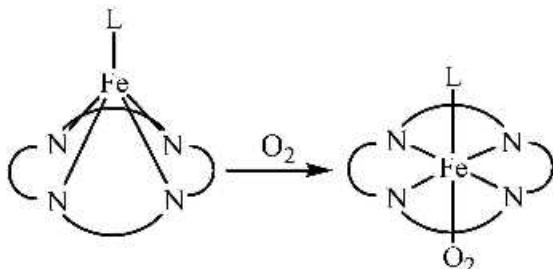


- ۱) در کمپلکس A طول پیوند کوتاه تر از B و C و تمایل برای اکسایش کمتر از B و C است.
- ۲) در کمپلکس B طول پیوند کوتاه تر از A و C و تمایل برای اکسایش کمتر از A و C است.
- ۳) در کمپلکس C طول پیوند کمتر و تمایل برای اکسایش بیشتر از دو کمپلکس A و B است.
- ۴) در کمپلکس C طول پیوند بیشتر و تمایل برای اکسایش کمتر از دو کمپلکس دیگر است.

۱۲- به طور کلی چگونه می توان به کمک طیف الکترونی دو ایزومر cis و trans کمپلکس $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ را از یکدیگر تشخیص داد؟

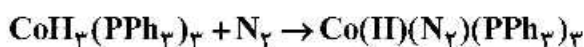
- ۱) ایزومر cis تعداد جهش های d - d بیشتر و شدت پیک جذبی بیشتر دارد.
- ۲) ایزومر trans تعداد جهش های d - d کمتر و شدت پیک جذبی بیشتر دارد.
- ۳) ایزومر trans تعداد جهش های d - d بیشتر و شدت پیک جذبی کمتر دارد.
- ۴) ایزومر cis تعداد جهش های d - d بیشتر و شدت پیک جذبی کمتر دارد.

۱۳- اتصال شمتایک مولکول اکسیژن به هموگلوبین را می توان به صورت زیر نشان داد. علت خارج از صفحه بودن اتم آهن در هموگلوبین قبل از اتصال اکسیژن و سپس داخل صفحه رفتن آن پس از اتصال اکسیژن کدام است؟ (L = ایمیدازول)



- ۱) با افزودن O_2 ، یون Fe^{II} به Fe^{III} تبدیل شده و شعاع کاهش می یابد و می تواند در حلقه قرار گیرد.
- ۲) شعاع اتم آهن در هر دو مورد یکی است اما در هموگلوبین اکسیژن دار لازمه ایجاد حالت هشت وجهی قرار گرفتن اتم آهن در صفحه لیگاند است.
- ۳) به علت ایجاد پیوند هیدروژنی توسط O_2 کنوردینه شده در ساختار هموگلوبین، یون آهن به داخل صفحه کشیده می شود.
- ۴) در هموگلوبین بدون اکسیژن آهن پراسپین و دارای یک الکترون در $d_{x^2-y^2}$ است که شعاع اتم آهن را زیاد می کند. در هموگلوبین اکسیژن دار، آهن کم اسپین است و الکترونی در $d_{x^2-y^2}$ ندارد و شعاع اتم آهن کم می شود و می تواند در حلقه قرار گیرد.

۱۴ - تشکیل کمپلکس‌های N_2 به وسیله جذب مستقیم گاز N_2 در فشار اتمسفر در واکنش‌هایی مثل زیر مشاهده شده است:



در ساختار این کمپلکس پیوند $Co-N-N$ مانند پیوند در گروه $M-CO$ خطی است. با این حال، کمپلکس‌های حاوی لیگاند N_2 پایداری کمتری نسبت به هم‌تای CO دارند. کدام گزینه در مورد مقایسه قدرت پیوند فلز - لیگاند در این دو نوع کمپلکس درست است؟

(۱) پیوندهای $N \equiv N$ در کمپلکس‌های حاوی لیگاند N_2 غیرقطبی هستند در حالی که CO قطبی است و پیوند قوی‌تری دارد.

(۲) لیگاند N_2 هم σ دهنده و هم π پذیرنده ضعیف‌تری نسبت به CO است، بنابراین پیوند آن با فلز ضعیف‌تر می‌باشد.

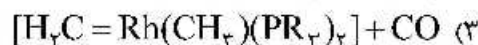
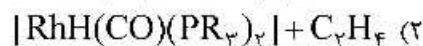
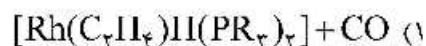
(۳) اگرچه لیگاند N_2 σ دهنده قوی‌تری از CO می‌باشد ولی چون π پذیرنده ضعیف‌تری نسبت به CO می‌باشد پیوند آن با فلز ضعیف‌تر است.

(۴) علی‌رغم اینکه N_2 لیگاند π -پذیر قوی‌تری نسبت به CO است، به علت خصلت σ -دهندگی ضعیف‌تر آن نسبت به CO ، پیوند آن با فلز ضعیف‌تر است.

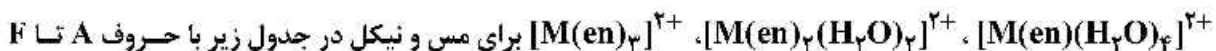
۱۵ - صرف‌نظر از مجاز یا غیرمجاز بودن جهش، کدام یک از جهش‌های زیر پر انرژی‌تر است؟



۱۶ - کمپلکس زیر ناپایدار است و به سرعت واکنش می‌دهد تا به پایداری برسد. محصولات واکنش این کمپلکس کدام است؟



۱۷ - ثابت‌های پایداری مرحله‌ای در محلول آبی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل یون‌های



داده شده است. کدام یک کمترین مقدار ثابت پایداری مرحله‌ای را دارد؟

(ساختار موضعی اطراف فلز را به صورت هشت‌وجهی در نظر بگیرید.)

	$[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$	$[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[M(en)_3]^{2+}$
Cu	A	B	C
Ni	D	E	F

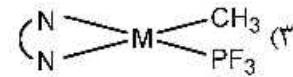
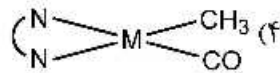
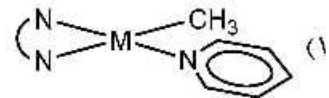
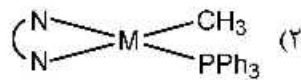
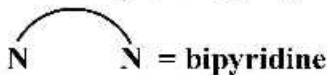
D (۴)

C (۳)

B (۲)

A (۱)

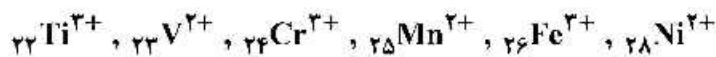
۱۸- کدام یک از کمپلکس‌های زیر واکنش افزایش همراه با اکسایش با CH_3I را با سرعت بیشتری انجام می‌دهد؟



۱۹- واکنش تبادل آب در کمپلکس‌های هگزاآکوابی هشت‌وجهی عناصر واسطه به صورت زیر است:



کمترین و بیشترین مقدار حجم فعال‌سازی (ΔV^\ddagger Activation volume) مربوط به کدام یک از یون‌های زیر است؟



(۱) بیشترین Fe^{2+} و کمترین V^{2+} (۲) بیشترین Mn^{2+} و کمترین Cr^{2+}

(۳) بیشترین Cr^{2+} و کمترین Ti^{2+} (۴) بیشترین Ni^{2+} و کمترین Ti^{2+}

۲۰- ثابت سرعت واکنش کمپلکس $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{PhCl}]$ با تیواوره (tu) به صورت $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{tu}]$ مشاهده شده است. رسم k_{obs} نسبت به غلظت tu یک خط راست است که تقریباً از مبدأ مختصات می‌گذرد. در مورد این

مشاهده چه می‌توان گفت؟

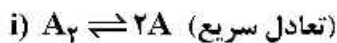
(۱) سرعت واکنش به غلظت و ماهیت لیگاند واردشونده بستگی ندارد.

(۲) مکانیسم واکنش تفکیکی است.

(۳) پارامتر هسته دوستی (ρ_{pt}) برابر صفر است.

(۴) مسیر وابسته به حلال (k_1) در واکنش سهم ناچیزی دارد.

۲۱- مطالعات سینتیکی واکنش $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$ پیشنهاد می‌کند که مکانیسم واکنش به صورت زیر است:

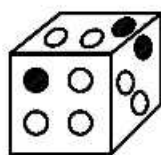
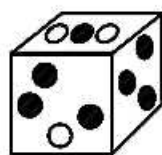
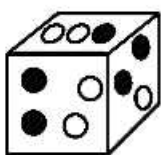


مرتبه واکنش نسبت به $[\text{A}_2]$ چقدر است؟

(۱) ۱ (۲) $\frac{1}{2}$ (۳) $\frac{3}{2}$ (۴) ۲

۲۲- معادله سرعت برای واکنش $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ برابر است با $\text{Rate} = k[\text{A}][\text{B}]^2$. هر کدام از جعبه‌های زیر نشان‌دهنده

مخلوطی از واکنش است (A دایره سفید و B دایره سیاه) ترتیب افزایش سرعت در جعبه‌ها کدام است؟



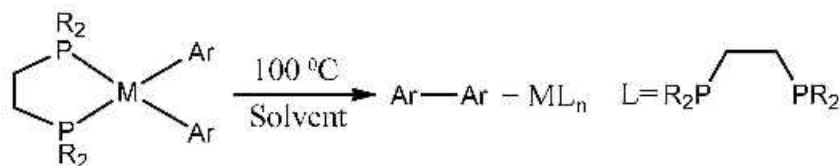
(۱) $1 > 2 > 3$

(۲) $2 > 1 > 3$

(۳) $3 > 1 > 2$

(۴) $1 = 2 = 3$

۲۳- واکنش حذفی - کاهش‌ی زیر را در نظر بگیرید. با توجه به اطلاعات سینتیکی داده شده در جدول، کدام گزینه نادرست است؟



Ar	$k(\text{sec}^{-1})$ at 100°C	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (kcal/mol)
Ph	$1,8 \times 10^{-7}$	۳۷,۸	۱۱,۵
۴-F-C ₆ H ₄	$۴,۷ \times 10^{-7}$	۳۷,۲	۱۱,۸
۲,۶-F _۲ -C ₆ H _۳	$۳,۶ \times 10^{-6}$	۳۱,۷	۱,۱
C ₆ F _۵	$۲,۲ \times 10^{-4}$	۲۸,۷	۱,۴

- (۱) واکنش ابتدا شامل افزایش یک مولکول حلال و سپس حذف دو گروه آریل از یک مرکز فلز ۵ کنوردینه است.
- (۲) واکنش شامل تفکیک یک دندانۀ فسفین و سپس حذف دو گروه آریل از روی یک مرکز فلزی ۳ کنوردینه است.
- (۳) هرچه تعداد اتم‌های فلوتور روی گروه‌های آریل بیشتر باشد، بار مثبت روی فلز افزایش یافته و تمایل آن برای کاهش بیشتر است.
- (۴) مقادیر ΔG^\ddagger برای همه موارد با لیگاندهای آریل مختلف منفی است و واکنش در دمای 100°C به صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود.

۲۴- ΔH فرایند برای واکنش $2P_2(g) \rightleftharpoons P_4(g)$ برابر $217 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ می‌باشد. اگر انرژی پیوند ساده P-P برابر

$200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ باشد، انرژی یک پیوند سه‌گانه $P \equiv P$ (برحسب $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) چقدر است؟

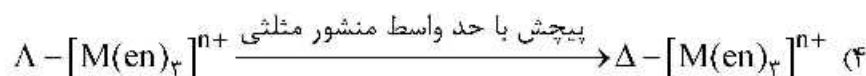
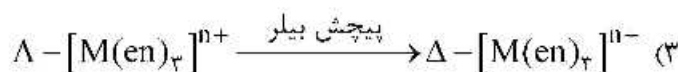
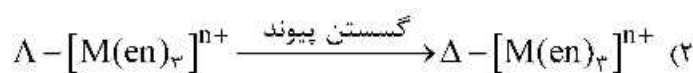
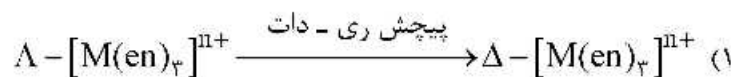
(۱) ۴۹۲

(۲) ۲۱۷

(۳) ۲۰۰

(۴) ۶۵۱

۲۵- با در نظر گرفتن برگشت‌ناپذیری و گزینش‌پذیری فرایندهای زیر، محصول واکنش در کدام گزینه نادرست است؟



۲۶- اولین مرحله در فرایند هیدروژن دار کردن کاتالیزی توسط کاتالیزگر MCl_3 (که در آن L یک لیگاند فسفین است)، شامل تفکیک یک لیگاند L است. کدام یک از کمپلکس های زیر در این فرایند فعال تر عمل می کنند؟



۲۷- داده های فاکتور تمایز هسته دوستی (Nucleophilic discrimination factor) (s) برای تعدادی از کمپلکس های پلاتین در زیر داده شده است. کدام گزینه در مورد تفسیر این جدول درست است؟

کمپلکس	s
$\text{trans} - \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{Cl}_2$	۱/۴۳
$\text{trans} - \text{Pt}(\text{AsEt}_3)_2 \text{Cl}_2$	۱/۲۵
$\text{Pt}(\text{en}) \text{Cl}_2$	۵/۸۴
$[\text{Pt}(\text{dien}) \text{Cl}]^+$	۵/۶۵

(۱) واکنش پذیری کمپلکس $\text{trans} - \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{Cl}_2$ نسبت به کلیه لیگاندهای واردشونده بیشتر از سایر کمپلکس ها است.
 (۲) واکنش پذیری کمپلکس $[\text{Pt}(\text{dien}) \text{Cl}]^+$ نسبت به کلیه لیگاندهای واردشونده بیشتر از سایر کمپلکس ها است.
 (۳) برای کمپلکس $\text{trans} - \text{Pt}(\text{PEt}_3)_2 \text{Cl}_2$ سرعت واکنش جانشینی نسبت به تغییر لیگاند واردشونده حساسیت بیشتری دارد.

(۴) برای کمپلکس $[\text{Pt}(\text{dien}) \text{Cl}]^+$ سرعت واکنش جانشینی نسبت به تغییر لیگاند واردشونده حساسیت بیشتری دارد.

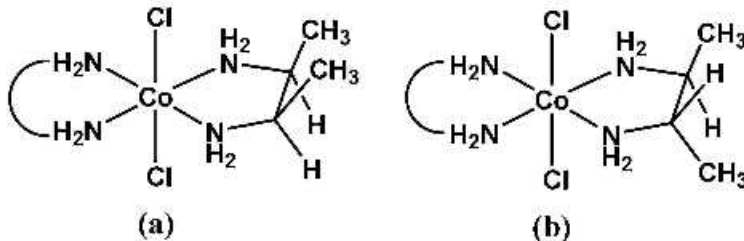
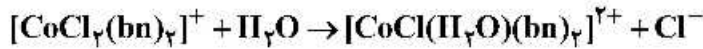
۲۸- سرعت واکنش کاهش $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ با $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ تقریباً با کاهش $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{F}^{2+}$ توسط $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ برابر است. کدام گزینه در مورد مکانیسم این واکنش ها درست است؟

(۱) هر دو واکنش از طریق مکانیسم انتقال الکترون فضای خارجی پیش می روند.
 (۲) کاهش $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{F}^{2+}$ برخلاف $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ با مکانیسم فضای داخلی پیش می رود.
 (۳) با توجه به وجود لیگاند پل ساز در $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ هر دو واکنش مکانیسم انتقال الکترون فضای داخلی دارند.
 (۴) چنانچه لیگاند پل ساز F در کمپلکس $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{F}^{2+}$ با Br جایگزین شود، سرعت واکنش افزایش خواهد یافت.

۲۹- کمپلکس شش آبه وانادیم (IV) می تواند به عنوان اسید عمل کند و پروتون از دست بدهد. کدام گزینه در مورد واکنش پروتون دهی این گونه ها نادرست است؟

(۱) کمپلکس $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ می تواند با از دست دادن یک پروتون به $[(\text{H}_2\text{O})_5 \text{V}(\text{OH})]^{3+}$ تبدیل شود.
 (۲) کمپلکس $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ می تواند با از دست دادن سه پروتون به $[(\text{H}_2\text{O})_3 \text{V}(\text{OH})_3]^{3+}$ تبدیل شود.
 (۳) کمپلکس $[(\text{H}_2\text{O})_5 \text{V}(\text{OH})]^{3+}$ می تواند با از دست دادن دو پروتون به $[(\text{H}_2\text{O})_4 \text{V} = \text{O}]^{2+}$ تبدیل شود.
 (۴) کمپلکس $[(\text{H}_2\text{O})_5 \text{V}(\text{OH})]^{3+}$ می تواند با از دست دادن پروتون به $[(\text{H}_2\text{O})_4 \text{V}(\text{OH})_2]^{2+}$ تبدیل شود.

۳۰- واکنش زیر را در نظر بگیرید که در آن مولکول $[\text{CoCl}_2(\text{bn})_2]^+$ دارای دو ایزومر است که ساختار آن‌ها به صورت (a) و (b) در زیر نشان داده شده است. در هر کمپلکس یکی از لیگاندهای bn به صورت باز نشان داده شده است. کدام عبارت در مورد سرعت واکنش نشان داده شده صحیح است؟



- ۱) سرعت واکنش برای هر دو ترکیب یکسان می‌باشد، چون ازدحام فضایی در سرعت واکنش اثری ندارد.
- ۲) برای ایزومر (a) سرعت واکنش بیشتر است، چون افزایش ازدحام فضایی در اطراف یکی از لیگاندهای کلر باعث افزایش سرعت می‌شود.
- ۳) سرعت واکنش برای هر دو ترکیب یکسان است، چون ازدحام فضایی در هر دو مورد مشابه است.
- ۴) برای ایزومر (b) سرعت واکنش بیشتر است، چون کاهش ازدحام فضایی در این مولکول باعث می‌شود مولکول H_2O راحت‌تر بتواند به مرکز فلز نزدیک شود.

۳۱- کدام یک از روش‌های زیر، برای تمایز بین دو کمپلکس دی‌هیدرید و دی‌هیدروژن زیر مناسب‌تر است؟



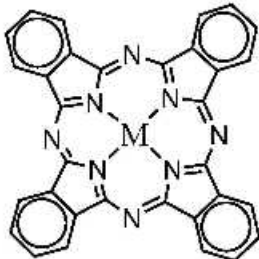
- ۱) استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز IR برای بررسی ارتعاشات فعال در IR
- ۲) استفاده از طیف‌سنجی رامان برای بررسی ارتعاشات فعال در رامان
- ۳) استفاده از روش کریستالوگرافی با پراش اشعه ایکس
- ۴) اندازه‌گیری ثابت جفت شدن $^1J(\text{HD})$ در صورتی که به جای یکی از اتم‌های هیدروژن اتم دوتریم قرار گیرد.

۳۲- طیف الکترونی یک کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ در حلال‌های مختلف ثبت شده است. کدام گزینه در مورد نوار جذبی مربوط به جهش‌های d-d در این کمپلکس صحیح است؟

- ۱) با افزایش قطبیت حلال جابه‌جایی به ناحیه پر انرژی نشان می‌دهد.
- ۲) با تغییر قطبیت حلال جابه‌جایی نشان نمی‌دهد.
- ۳) با افزایش قطبیت حلال جابه‌جایی به ناحیه کم انرژی نشان می‌دهد.
- ۴) با توجه به این که قطبیت مولکول در حالت‌های پایه و برانگیخته متفاوت است تغییر قطبیت حلال سبب تغییر موقعیت نوار جذبی می‌شود.

۳۳- طیف‌های ESR کمپلکس‌های فتالوسیانین مس (II) و کبالت (II) به صورت محلول منجمد متانولی بررسی شده است. کدام گزینه در مورد این طیف‌ها درست است؟ (فرض کنید در راستای محور z لیگاندی به کمپلکس‌ها کئوردینه نشده است.)

$$(I_{Cu} = \frac{3}{2}, I_{Co} = \frac{5}{2}, I_N = 1)$$



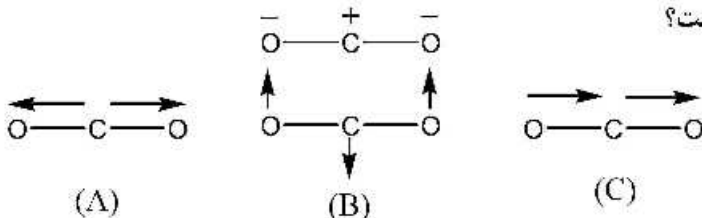
- (۱) در هر دو کمپلکس شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین دیده می‌شود.
 (۲) در طیف ESR کمپلکس فتالوسیانین کبالت (II) برخلاف مس (II) شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین دیده می‌شود.
 (۳) شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین در هیچ‌یک از دو کمپلکس دیده نمی‌شود.
 (۴) در طیف ESR کمپلکس فتالوسیانین مس (II) برخلاف کبالت (II) شکافتگی توسط نیتروژن‌های فتالوسیانین دیده می‌شود.

۳۴- کم انرژی‌ترین جهش الکترونی ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ برای کروموفور FeO_4^{III} (که نتیجه جهش $e_g \rightarrow t_{2g}$ است) در حدود 11000 cm^{-1} و برای کروموفور FeO_4^{III} (که نتیجه جهش $t_2 \rightarrow e$ است) در حدود 22000 cm^{-1} دیده می‌شود. اختلاف انرژی مشاهده شده چگونه تفسیر می‌شود؟

- (۱) اختلاف دافعه‌های بین الکترونی در این دو کروموفور سبب ایجاد اختلاف انرژی می‌شود.
 (۲) این اختلاف انرژی فقط به اختلاف انرژی جفت شدن (P) بین دو کروموفور مرتبط است.
 (۳) انرژی این جهش‌های غیرمجاز برابر است با انرژی جفت شدن اسپین (P) منهای شکافتگی میدان بلور (Δ) که برای FeO_4^{III} بیشتر است.

(۴) برای کروموفور FeO_4^{III} شدت جهش بیشتر و در نتیجه انرژی آن نیز بیشتر است.

۳۵- مولکول CO_2 دارای سه نوار در طیف IR مطابق با اعداد موجی $\nu_1 = 1340\text{ cm}^{-1}$ ، $\nu_2 = 667\text{ cm}^{-1}$ و $\nu_3 = 2349\text{ cm}^{-1}$ است. ارتعاش‌های ممکن برای این مولکول به شکل زیر است. اگر ارتعاش ν_1 به صورت یک نوار دوتایی مشاهده شود، کدام گزینه صحیح است؟

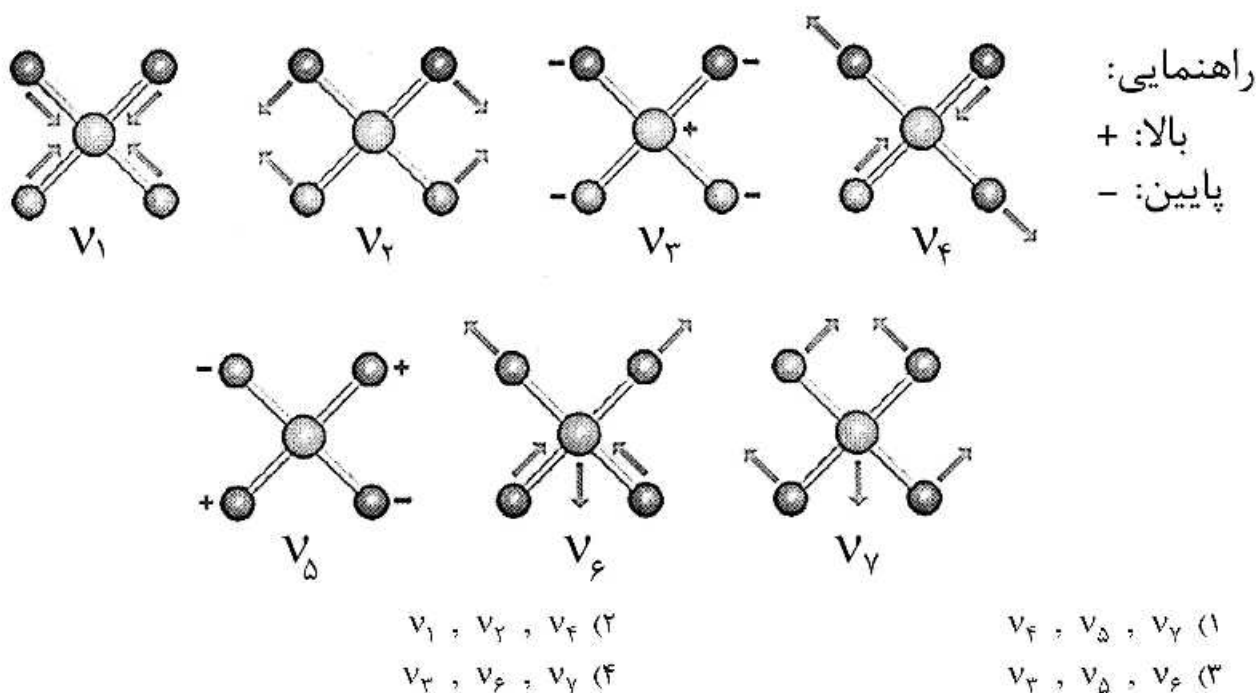


- (۱) نوار ν_1 مربوط به ارتعاش B است.
 (۲) نوار ν_1 مربوط به اورتون ν_2 است.
 (۳) نوار ν_1 مربوط به ارتعاش (A) و ν_2 مربوط به ارتعاش (C) است.
 (۴) نوار ν_2 مربوط به ارتعاش (C) بوده و نوار ν_1 مربوط به جهش به حالت‌های نتیجه شده از اختلاط اورتون ν_2 با ارتعاش A است.

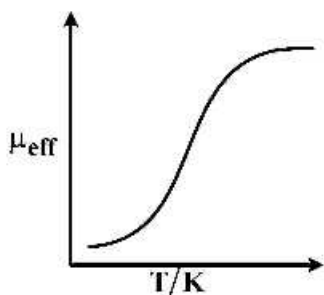
۳۶- کدام گزینه در مورد طیف‌سنجی IR و رامان ساختارهای مسطح سین و آنتی N_4F_4 درست است؟

- ۱) در ساختار آنتی، ارتعاشاتی که در IR فعال هستند در رامان فعال نیستند.
- ۲) در ساختار سین، ارتعاشاتی که در IR فعال هستند در رامان فعال نیستند.
- ۳) در هر دو ساختار، ارتعاشاتی که در IR فعال هستند در رامان نیز فعال هستند.
- ۴) طیف IR و رامان این دو ساختار کاملاً یکسان است.

۳۷- شیوه‌های ارتعاشی یون کمپلکس $[PtCl_4]^{2-}$ در زیر مشاهده می‌شوند. کدام یک از آن‌ها در طیف‌سنجی زیر قرمز (IR) فعال هستند؟



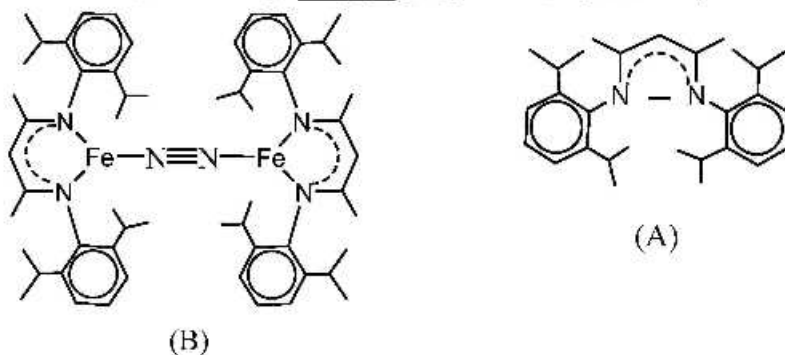
۳۸- شکل زیر تغییرات گشتاور مغناطیسی مؤثر (μ_{eff}) را برای یک کمپلکس نسبت به دما نشان می‌دهد. این



کمپلکس کدام است؟ ($V = 23, Fe = 26, Ni = 28$)

- ۱) $[Fe(terpy)_3]^{3+}$ (terpy = terpyridyl)
- ۲) VCl_4
- ۳) $[Ni(phen)_3]^{2+}$ (Phen - phenanthroline)
- ۴) $[VCl_6]^{2-}$

۳۹- اگر چه لیگاند (شکل A) نشان داده شده در زیر دارای یک بار منفی است و پیش بینی می شود که کمپلکس دیمر آن با آهن (شکل B) شامل آهن (I) باشد، ولی مطالعات ساختاری نشان می دهد که حالت اکسایش آهن (II) بوده و لیگاند دی نیتروژن به صورت N_2^{2-} است. کدام یک از روش های شناسایی زیر نمی توانند این مشاهدات را تأیید کنند؟



(۱) طیف سنجی ^{15}N -NMR

(۲) طیف سنجی IR

(۳) اندازه گیری خواص مغناطیسی

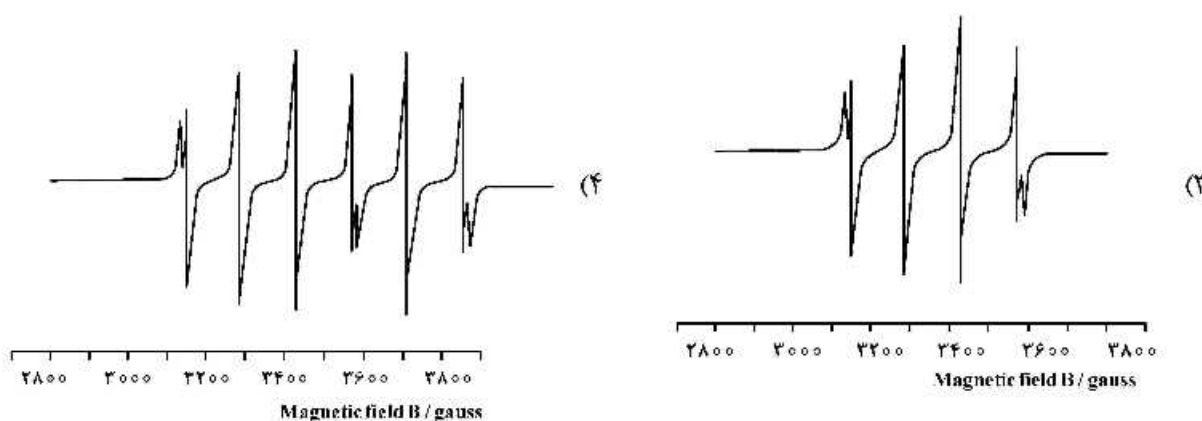
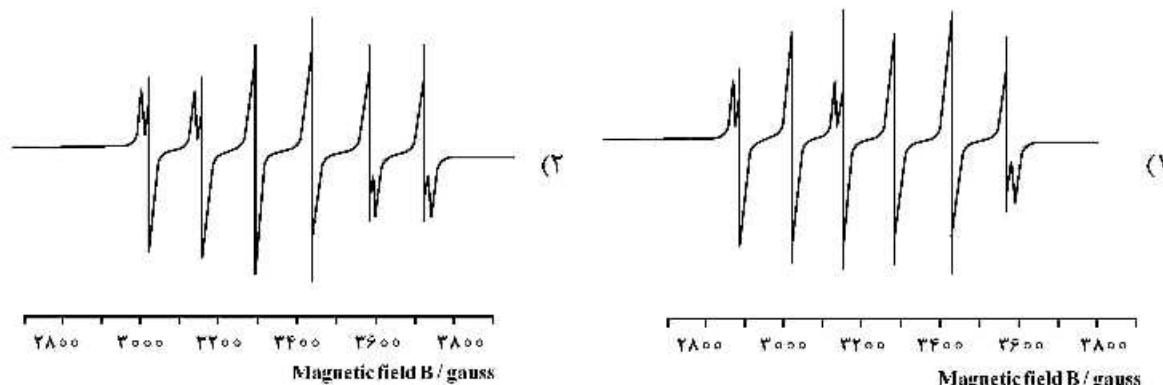
(۴) طیف سنجی موزبائر

۴۰- مس دارای دو ایزوتوپ طبیعی ^{63}Cu و ^{65}Cu به ترتیب با فراوانی 69.2% و 30.8% است. هر دو ایزوتوپ $I = \frac{3}{2}$

دارند. کدام گزینه طیف EPR تک بلور ناشی از دوپه کردن Cu^{2+} در بلور $CaCd(OAc)_4$ را نشان می دهد؟

(راهنمایی: ترکیب $CaCd(OAc)_4$ دیامغناطیس است و ثابت جفت شدن برای دو ایزوتوپ مس برابر است.)

OAc = یون استات

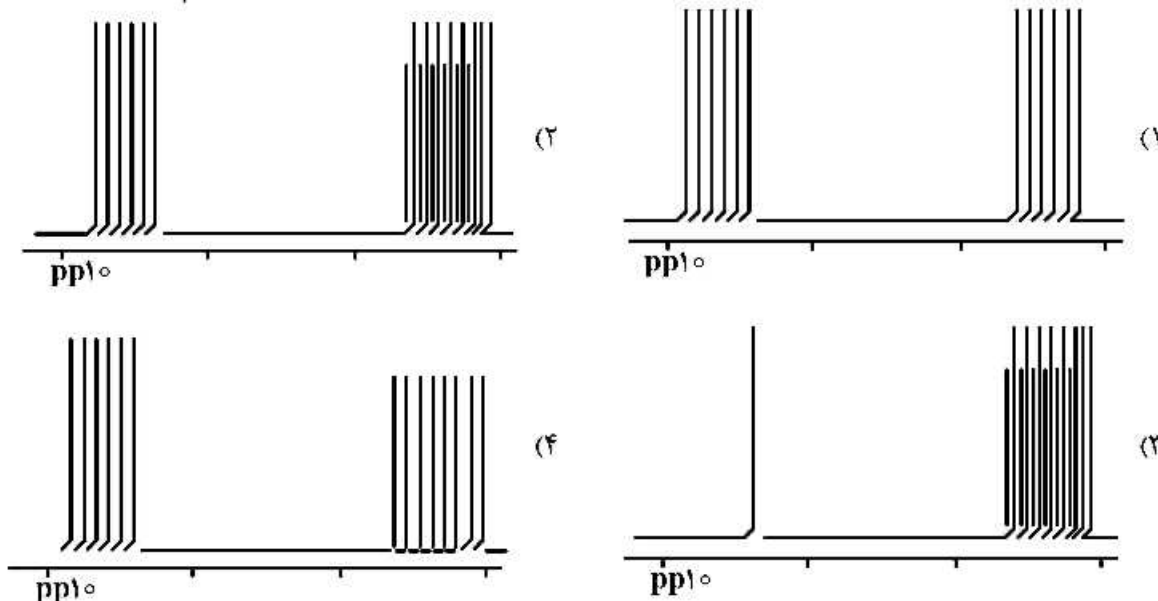


۴۱- کدام یک از موارد زیر طیف ^{19}F NMR محصول واکنش اسید - باز IF_7 و SbF_5 را نشان می دهد؟

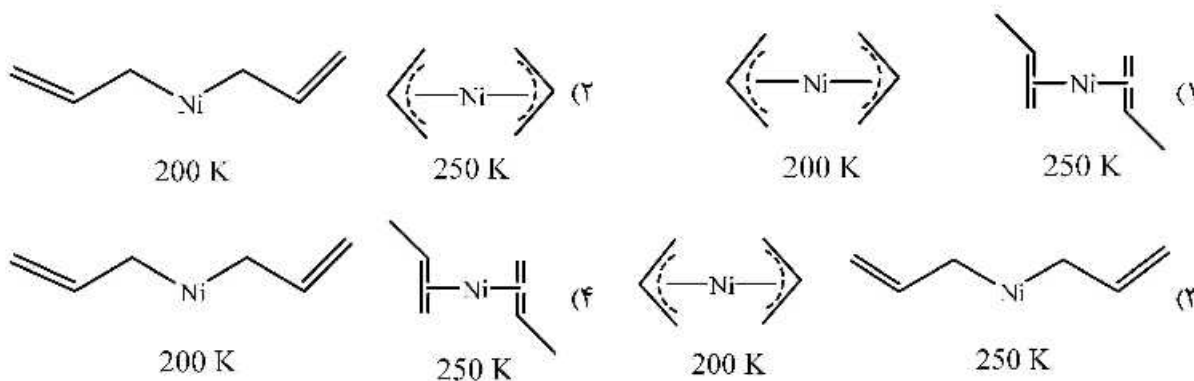
$$^{127}\text{I}; \%100; I = \frac{5}{2}$$

$$^{121}\text{Sb}; \%57; I = \frac{5}{2}$$

$$^{123}\text{Sb}; \%43; I = \frac{7}{2}$$



۴۲- طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR بیس (آلیل) نیکل در 200K سه خط رزونانس نشان می دهد. در 250K فقط دو رزونانس مشاهده می شود. ساختار ترکیب در هر دما به چه صورت است؟



۴۳- طیف $\{^1\text{H}\}$ NMR - ^7Li متیل لیتیم صد در صد غنی شده با ^{13}C یک پیک چهارتایی را نشان می دهد. این طیف بیانگر چیست؟

$$I(^{13}\text{C}) = \frac{1}{4} I(^7\text{Li}) = \frac{1}{4}$$

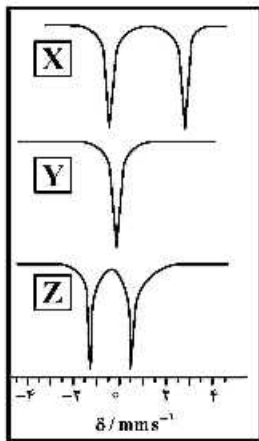
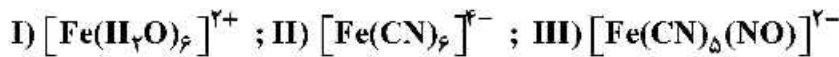
۱) ساختار متیل لیتیم به صورت تترامر است که در آن اتم های لیتیم در گوشه های یک چهار وجهی قرار گرفته اند و به هر اتم لیتیم یک گروه متیل به صورت انتهایی متصل است.

۲) ساختار متیل لیتیم به صورت مونومر است و در مجاورت هر اتم لیتیم یک گروه متیل قرار دارد.

۳) ساختار متیل لیتیم به صورت مسطح مثلثی از اتم های لیتیم است که گروه های متیل به صورت پل بین هر دو اتم لیتیم قرار گرفته اند.

۴) ساختار متیل لیتیم به صورت تترامر است که در آن اتم های لیتیم در گوشه های یک چهار وجهی قرار گرفته اند و در وسط هر کدام از وجه های مثلثی یک گروه متیل قرار گرفته است.

۴۴- کدام گزینه طیف موزبائر گونه های زیر را به درستی نشان می دهد؟



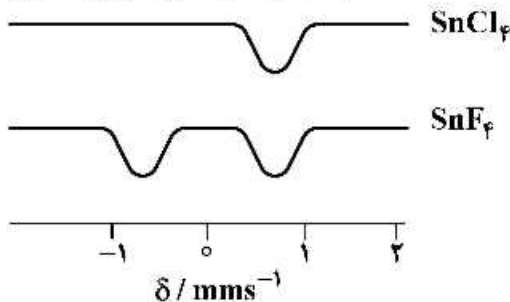
X = III ; Y = I ; Z = II (۱)

X = II ; Y = I ; Z = III (۲)

X = I ; Y = II ; Z = III (۳)

X = I ; Y = III ; Z = II (۴)

۴۵- طیف موزبائر برای دو ترکیب SnCl_4 و SnF_4 در زیر نشان داده شده است. کدام عبارت در مورد این نتایج صحیح است؟



۱) SnCl_4 به صورت مونومر با تقارن T_d است در حالی که SnF_4 دارای ساختاری با واحدهای SnF_6 هشت وجهی O_h است.

۲) SnCl_4 دارای ساختاری با واحدهای SnCl_6 هشت وجهی بوده در حالی که SnF_4 به صورت مونومر با تقارن T_d است.

۳) SnCl_4 به صورت مونومر با تقارن T_d است در حالی که SnF_4 دارای ساختار لایه ای با واحدهای SnF_6 تتراگونال است.

۴) SnCl_4 دارای ساختاری لایه ای با واحدهای SnCl_6 تتراگونال است در حالی که SnF_4 به صورت مونومر با تقارن T_d است.

مشاهده کلید اولیه سوالات آزمون دکتری 1399

کلید اولیه آزمون دکتری سال 1399

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 1399/05/14 با مراجعه به سامانه پاسخگویی اینترنتی (request.sanjesh.org) نسبت به تکمیل فرم "اعتراض به کلید سوالات"/"آزمون دکتری سال 1399" 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 ...) یا پس از تاریخ اعلام شده رسیدگی نخواهد شد.

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

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

خروج