

کد کنترل

451

A

451A

آزمون ورودی دوره دکتری (نیمه متمرکز) - سال ۱۴۰۰

دفترچه شماره (۱)

صبح جمعه

۹۹/۱۲/۱۵



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

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

رشته شیمی - شیمی معدنی - (کد ۲۲۱۴)

مدت پاسخ گویی: 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 مکانیزم واکنش های معدنی - طیف سنجی در شیمی معدنی	۴۵	۱	۴۵

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

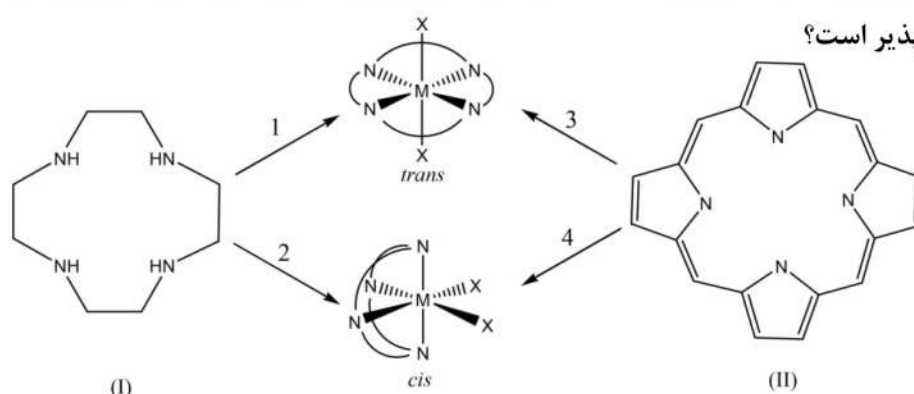
این آزمون نمره منفی دارد.

* 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 پاسخنامه و دفترچه سؤالات، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچه سؤالات و پائین پاسخنامه را تأیید می‌نمایم.

امضا:

۱- برای دو لیگاند ماکروسیکل زیر، کدام مسیرهای داده شده از نظر فضایی برای تشکیل کمپلکس سیس و ترانس



(۱) لیگاند I: فقط مسیر ۱، لیگاند II: فقط مسیر ۳ و ۴

(۲) لیگاند I: فقط مسیر ۱ و ۲، لیگاند II: فقط مسیر ۳

۲- کمپلکس $[MA_4B_4C_4]$ را که در آن A و B و C لیگاندهای تک‌دندانه هستند، در نظر بگیرید. کدام یک از

ایزومرهای زیر دارای فعالیت نوری است؟

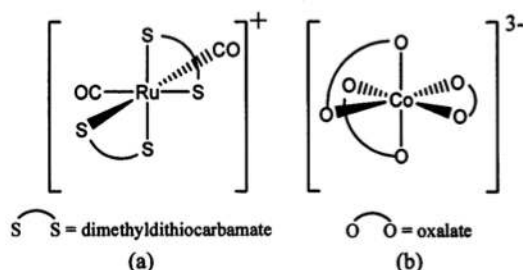
(۱) cis (A), cis (B), cis (C)

(۲) trans (A), cis (B), cis (C)

(۳) trans (A), trans (B), trans (C)

(۴) گزینه‌های ۱ و ۲ صحیح است.

۳- پیکربندی (configuration) مطلق (Δ or Λ) برای کمپلکس‌های a و b زیر کدام است؟



(۱) a: Λ , b: Λ

(۲) a: Δ , b: Δ

(۳) a: Λ , b: Δ

(۴) a: Δ , b: Λ

۴- ترکیب BCl_3 به گروه نقطه‌ای D_{3h} متعلق است. نمایش کاهش پذیر مربوط به پیوندهای سیگمای (Γ_σ) آن کدام است؟ (۱)

D_{3h}	E	$2C_3$	$2C'_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_σ	۳	۰	۱	۳	۰	۱

(۲)

D_{3h}	E	$2C_3$	$2C'_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_σ	۳	۱	۰	۳	۰	۱

(۳)

D_{3h}	E	$2C_3$	$2C'_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_σ	۳	۲	۱	۱	۰	۳

(۴)

D_{3h}	E	$2C_3$	$2C'_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_σ	۳	۰	۱	۱	۰	۳

۵- در مولکول فرمالدئید، جهش الکترونی b_2 به a_1 در طیف‌سنجی جذبی با استفاده از نور پلاریزه در چه شرایطی مجاز است؟ (جدول کاراکتر در زیر داده شده است.)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$			
A_1	۱	۱	۱	۱	z	x^2, y^2, z^2	$6a_1$
A_2	۱	۱	-۱	-۱	R_z	xy	$2b_1$
B_1	۱	-۱	۱	-۱	x, R_y	xz	$2b_2$
B_2	۱	-۱	-۱	۱	y, R_x	yz	$1b_1$
							$5a_1$

(۱) این جهش الکترونی در هر سه جهت مجاز است.

(۲) در صورتی که از نور پلاریزه در جهت X استفاده شود.

(۳) در صورتی که از نور پلاریزه در جهت Y استفاده شود.

(۴) در صورتی که از نور پلاریزه در جهت Z استفاده شود.

۶- برای یک نمک Eu^{3+} گشتاور مغناطیسی تجربی ($3/4 \text{ B.M.}$) در دمای 27°C خیلی متفاوت از مقدار نظری آن است. علت این تفاوت چیست؟ ($Eu = 63$)

(۱) اشغال سطوح J بالا از طریق برانگیختگی گرمایی

(۲) شکافتگی قوی میدان لیگاند اوربیتال‌های f

(۳) جفت شدن الکترون‌ها در اوربیتال‌های f

(۴) جفت شدن اسپین - اوربیت

۷- کدام گزینه، نشان دهنده نمایش‌های کاهش ناپذیر درست مربوط به گروه D_{3h} می‌باشد؟

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A'_1	۱	۱	۱	۱	۱	۱	R_z (x,y)
I	۱	۱	-۱	۱	۱	-۱	
II	۲	-۱	۰	۲	-۱	۰	
III	۱	۱	۱	-۱	-۱	-۱	z (R_x, R_y)
IV	۱	۱	-۱	-۱	-۱	۱	
V	۲	-۱	۰	-۲	۱	۰	

$$I = A'_1, II = E'', III = B'_1, IV = B''_1, V = E'' \quad (۱)$$

$$I = B'_1, II = E'_1, III = B''_1, IV = A'_1, V = E'_1 \quad (۲)$$

$$I = A'_1, II = E'', III = A''_1, IV = A''_1, V = E'' \quad (۳)$$

$$I = B_1, II = E'', III = A''_1, IV = B''_1, V = E'' \quad (۴)$$

۸- با توجه به نمودار اوربیتال مولکولی آب، آیا جهش‌های الکترونی b_2 به a_1 و b_2 به b_1 در این مولکول مجاز است؟

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	۱	۱	۱	۱	z	x^2, y^2, z^2
A_2	۱	۱	-۱	-۱	R_z	xy
B_1	۱	-۱	۱	-۱	x, R_y	xz
B_2	۱	-۱	-۱	۱	y, R_x	yz

$2b_1$ ———
 $4a_1$ ———

$1b_2$ ———
 $3a_1$ ———
 $1b_1$ ———

$2a_1$ ———

(۱) b_2 به a_1 مجاز نیست، اما b_2 به b_1 مجاز است.



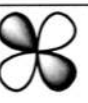
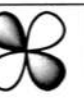
(۲) b_2 به a_1 مجاز است، اما b_2 به b_1 مجاز نیست.

(۳) هر دو جهش الکترونی مجاز است.

(۴) هر دو جهش الکترونی مجاز نیست.

۹- نتیجه اعمال تعدادی از عمل‌های تقارنی گروه نقطه‌ای O_h روی یکی از اوربیتال‌های اتمی d در شکل زیر نشان

داده شده است. این اوربیتال کدام است؟

عمل	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	S_4
تقارنی		($= C_4^2$)		
نتیجه عمل				
تقارنی				
χ	-۱	۱	-۱	-۱

$$d_{x^2-y^2} \quad (۱)$$

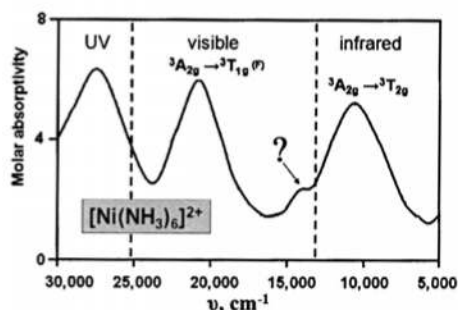
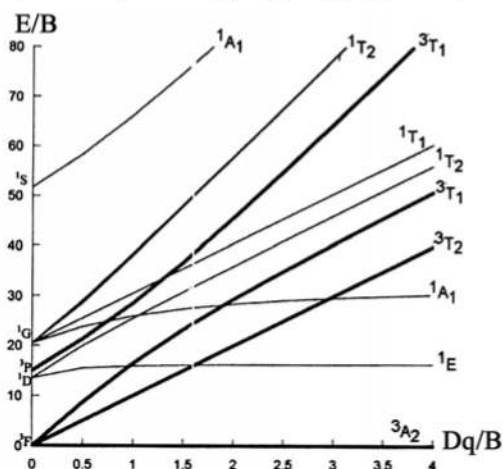
$$d_{xy} \quad (۲)$$

$$d_{xz} \quad (۳)$$

$$d_{yz} \quad (۴)$$

۱۰- در طیف جذبی الکترونی محلول آبی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ یک نوار خیلی ضعیف مابین جهش‌های

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ و ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ دیده می‌شود. این پیک ضعیف ناشی از چه جهشی است؟ ($\text{Ni} = 28$)



${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ (۱)

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3A_{1g}$ (۲)

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ (۳)

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E$ (۴)

۱۱- کدام یک از گروه‌های نقطه‌ای زیر یک گروه حلقوی است؟

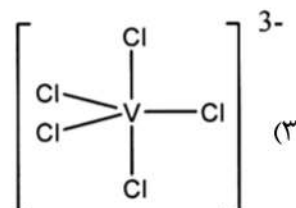
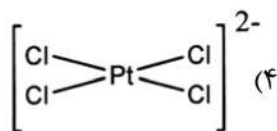
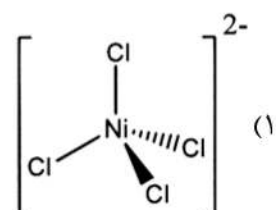
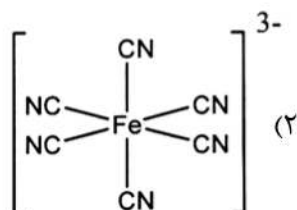
C_{2h} (۱)

C_{2v} (۲)

S_6 (۳)

D_{2h} (۴)

۱۲- با در نظر گرفتن شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان لیگاند، در کدام ترکیب انحراف یان - تیلر محتمل نیست؟



۱۳- جدول کاراکتر گروه نقطه‌ای C_{2h} داده شده است. کدام گزینه در مورد این گروه نقطه‌ای نادرست 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

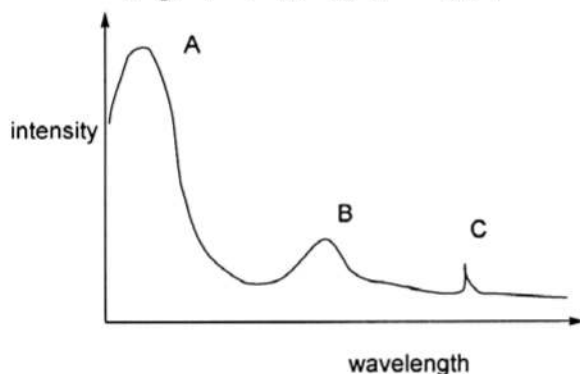
(۱) مرتبه کاراکتر گروه چهار است.

(۲) عناصر تقارنی C_2 و i یک زیرگروه را تشکیل می‌دهند.

(۳) تمام ضرب‌های اعمال تقارنی در این گروه تعویض‌پذیر است.

(۴) در این گروه هر یک از اعمال تقارنی به طبقه مجزایی تعلق دارد.

۱۴- طیف جذبی الکترونی یک کمپلکس فلز واسطه به صورت زیر است. کدام عبارت‌ها در مورد این طیف جذبی درست است؟



(۱) A یک جهش $\pi\pi^*$; B یک جهش dd^* و C یک جهش $S_0 \rightarrow T_1$ است.

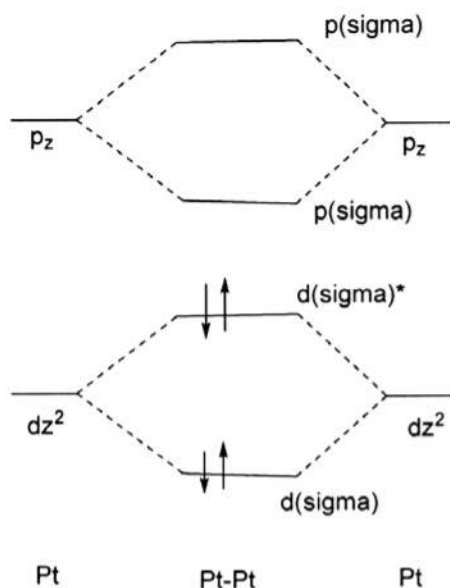
(۲) A یک جهش $n\pi^*$; B یک جهش dd^* و C یک جهش $\pi\pi^*$ است.

(۴) A یک جهش $n\pi^*$; B یک جهش $S_0 \rightarrow T_1$ و C یک جهش dd^* است.

(۳) A یک جهش $\pi\pi^*$; B یک جهش $S_0 \rightarrow T_1$ و C یک جهش dd^* است.

۱۵- نمودار اوربیتال مولکولی برای کمپلکس دایمر $[\text{Pt}_2(\mu-\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ در شکل زیر نشان داده شده است.

کدام عبارت درباره این کمپلکس نادرست است؟



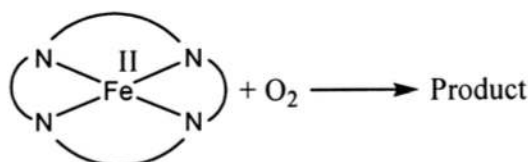
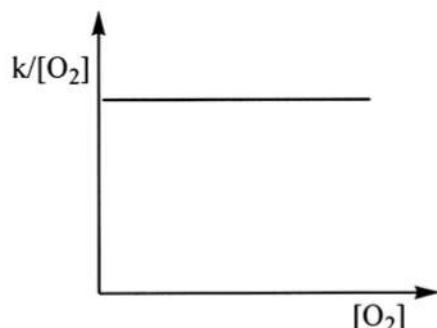
(۱) اکسایش این ترکیب باعث افزایش مرتبه پیوند فلز-فلز می‌شود.

(۲) برانگیختگی در این کمپلکس باعث کاهش طول پیوند $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Pt}^{\text{II}}$ می‌شود.

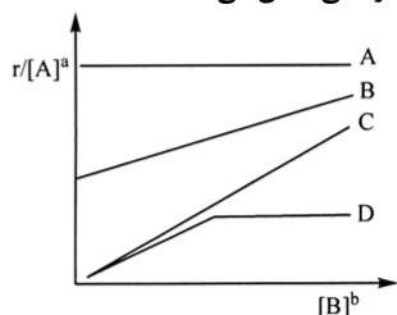
(۳) برانگیختگی $d^* - p$ در این کمپلکس همراه با تغییر در طول پیوندها نیست و فقط یک انتقال بار از پلاتین به لیگاندهای فسفین است.

(۴) اکسایش این کمپلکس در حضور دهنده‌های هالوژن باعث شکل‌گیری یک دایمر $\text{Pt}^{\text{III}} - \text{Pt}^{\text{III}}$ با لیگاندهای انتهایی هالوژن می‌شود.

- ۱۶- واکنش اکسایش کمپلکس پورفیرین آهن (II) توسط مقدار اضافی از اکسیژن دارای قانون سرعت به صورت $r = k[\text{Fe(II)P}]^2$ است. در همین شرایط نمودار $k/[\text{O}_2]$ بر حسب $[\text{O}_2]$ به شکل زیر است. مرتبه کلی واکنش و قانون سرعت در شرایط غیر اضافی اکسیژن کدام است؟



- (۱) مرتبه واکنش صفر و قانون سرعت $r = k$ است.
 (۲) مرتبه کلی ۲ و قانون سرعت $r = k''[\text{Fe(II)P}]^2$ است.
 (۳) مرتبه کلی ۳ و قانون سرعت $r = k'[\text{Fe(II)P}]^2 [\text{O}_2]$ است.
 (۴) مرتبه کلی ۳ و قانون سرعت $r = k_2[\text{Fe(II)P}]^2 [\text{O}_2] + k_1[\text{Fe(II)P}]^2$ است.
- ۱۷- کدام گزینه ارتباط نمودارهای رسم شده با قانون سرعت‌های داده شده را به درستی نشان می‌دهد؟



$$(1) r = k[A]^a$$

$$(2) r = k_1[A]^a + k_2[A]^a[B]^b$$

$$(3) r = k_3[A]^a[B]^b$$

$$(4) r = \frac{k_4[A]^a[B]^b}{1 + k_4[B]^b}$$

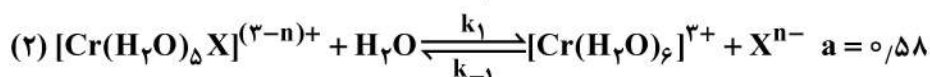
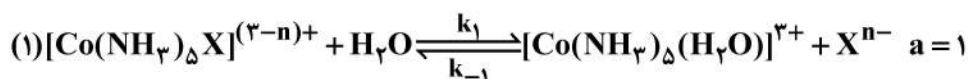
$$(1) A = 1, B = 4, C = 3, D = 2$$

$$(2) A = 1, B = 4, C = 2, D = 3$$

$$(3) A = 1, B = 3, C = 2, D = 4$$

$$(4) A = 1, B = 2, C = 3, D = 4$$

- ۱۸- در واکنش‌های جانشینی زیر مکانیسم محتمل کدام است؟



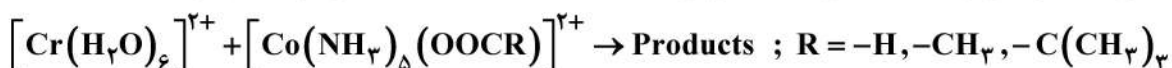
$$(1): I_a, (2): I_d \quad (1)$$

$$(1): I_d, (2): I_a \quad (2)$$

$$(1): A, (2): D \quad (3)$$

$$(1): D, (2): A \quad (4)$$

- ۱۹- در واکنش ردوکس زیر ترتیب ثابت سرعت واکنش بر حسب $M^{-1} \cdot S^{-1}$ نسبت به تغییر گروه R چگونه است؟



$$\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}(\text{CH}_3)_3 \quad (1)$$

$$\text{H} = \text{CH}_3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3 \quad (2)$$

$$\text{H} = \text{CH}_3 < \text{C}(\text{CH}_3)_3 \quad (3)$$

$$\text{H} > \text{CH}_3 > \text{C}(\text{CH}_3)_3 \quad (4)$$

۲۰- با توجه به واکنش زیر و جدول اطلاعات آن، کدام گزینه درست است؟

X	k (L / mol.s)	ΔS^\ddagger
Cl	۱۰۸۰	< 0
Br	۱۲۷۰۰	< 0



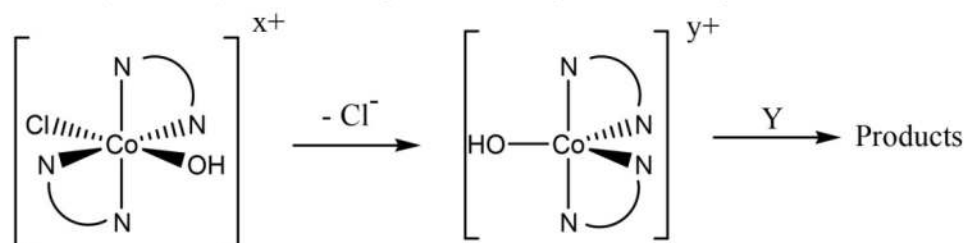
(۱) مکانیسم واکنش از نوع تجمعی و اثر ترانس Br^- بیشتر است.

(۲) مکانیسم واکنش از نوع تفکیکی و اثر ترانس Br^- بیشتر است.

(۳) مکانیسم واکنش از نوع تجمعی و اثر ترانس Cl^- بیشتر است.

(۴) مکانیسم واکنش از نوع تفکیکی و اثر ترانس Cl^- بیشتر است.

۲۱- چنانچه محلول آبی حاوی کمپلکس $\text{trans} - [\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{OH})]^+$ تحت واکنش آنیون دار کردن (anation) قرار گیرد، در محصولات تعداد حالت‌های سیس نسبت به ترانس با در نظر گرفتن حد واسط رسم شده کدام است؟



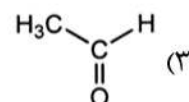
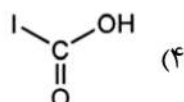
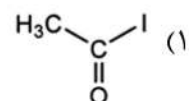
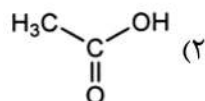
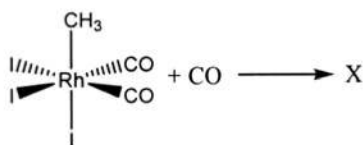
(۱) ۱ مول سیس نسبت به ۱ مول ترانس

(۲) ۱ مول سیس نسبت به ۲ مول ترانس

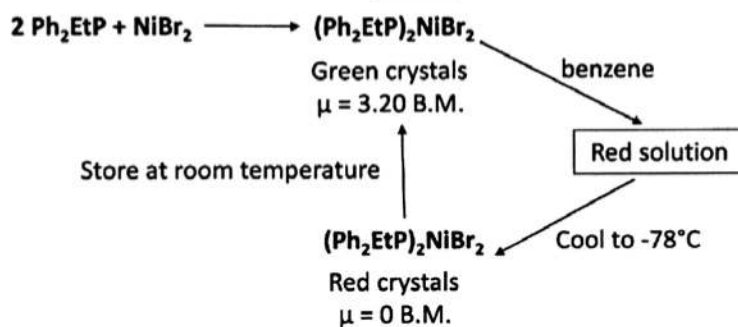
(۳) ۲ مول سیس نسبت به ۱ مول ترانس

(۴) فقط محصول ترانس می‌دهد.

۲۲- واکنش زیر قسمتی از فرایند تهیه اسید استیک مونسانتو است، محصول X کدام مورد است؟

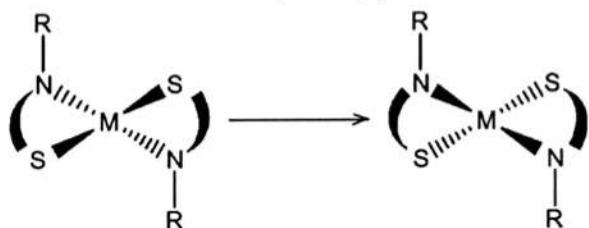


۲۳- طبق شکل زیر، واکنش اتیل دی فنیل فسفین با NiBr_2 یک کمپلکس سبز رنگ با گشتاور مغناطیسی $\mu = 3.20 \text{ B.M.}$ می دهد. با حل کردن این کمپلکس در بنزن یک محلول قرمز رنگ ایجاد می شود که با سرد شدن در دمای -78°C بلورهای قرمز رنگ با گشتاور مغناطیسی $\mu = 0 \text{ B.M.}$ به دست می آید. این بلورها به تدریج در دمای اتاق به رنگ سبز در می آیند. کدام گزینه در مورد این مشاهدات نادرست است؟



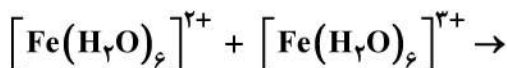
- (۱) کمپلکس سبز رنگ دارای ساختار هندسی چهاروجهی و طول موج جذبی بلندتر است.
- (۲) کمپلکس قرمز رنگ دارای ساختار هندسی مسطح مربع و طول موج جذبی کوتاه تر است.
- (۳) تغییر رنگ و نیز گشتاور مغناطیسی مشاهده شده در واکنش های فوق ناشی از یک بازآرایی ساختار مولکولی است.
- (۴) هر دو کمپلکس چهاروجهی هستند و تغییر در گشتاور مغناطیسی مشاهده شده ناشی از جفت شدن اسپین - اوربیت در کمپلکس قرمز رنگ است.

۲۴- کدام گزینه در مورد مکانیسم تبدیل زیر که مربوط به یک کمپلکس با فرمول $\text{M}(\text{A}-\text{B})_2$ می باشد $\text{A}-\text{B}$ یک لیگاند کی لیت دو دندانه است، نادرست است؟



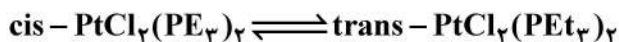
- (۱) در طی این فرایند شیمی فضایی کمپلکس حفظ می شود.
- (۲) یک مسیر برای انجام این تبدیل، پیچش (twisting) بدون گسستن پیوند است.
- (۳) یک مسیر برای انجام این تبدیل، شامل تشکیل دimer از کمپلکس سمت چپ و تبادل لیگاند است.
- (۴) یک مسیر برای انجام این تبدیل، شامل گسستن پیوند $\text{M}-\text{S}$ و تشکیل مجدد آن از جهت دیگر است.

۲۵- کدام عامل در انرژی فعال سازی واکنش انتقال الکترون زیر سهم ندارد؟



- (۱) تغییر در میزان حلال پوشی کمپلکس ها در طی فرایند انتقال الکترون
- (۲) تغییر در آرایش الکترونی کاتیون در طی فرایند انتقال الکترون
- (۳) تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش $\Delta_r G$
- (۴) تغییر در طول پیوند فلز - لیگاند در طی فرایند انتقال الکترون

۲۶- واکنش ایزومریزاسیون زیر را در نظر بگیرید که دارای ΔG^0 منفی است. ایزومر سیس در محلول بنزن پایدار است. کدام گزینه در مورد این فرایند صحیح است؟



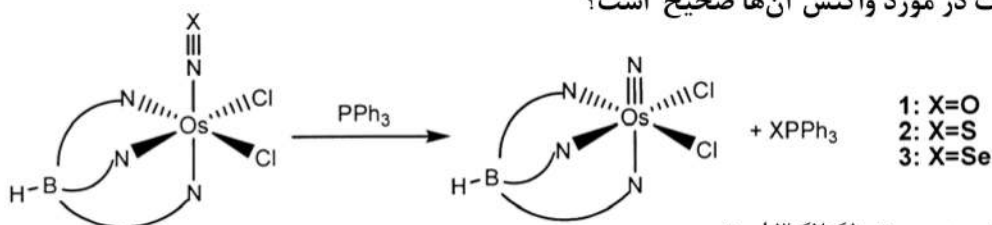
(۱) کمپلکس ترانس دارای انرژی پیوند Pt-Cl بالاتری است ولی برای تبدیل ایزومر سیس به ترانس به علت سد انرژی بالا، به مقدار کاتالیستی از PEt_3 نیاز می باشد.

(۲) کمپلکس ترانس از لحاظ ترمودینامیکی از کمپلکس سیس پایدارتر است ولی پیوند Pt-Cl در آن ضعیفتر از کمپلکس سیس است.

(۳) کمپلکس ترانس به علت برهمکنش π قویتر در پیوند Pt-Cl پایدارتر بوده و برای ایزومریزاسیون به کاتالیست نیازی نمی باشد.

(۴) به علت برهمکنش π قویتر پیوند Pt-Cl، ایزومر سیس این کمپلکس در محلول پایدارتر از ایزومر ترانس است.

۲۷- سه کمپلکس ۱، ۲ و ۳ را در واکنش زیر در نظر بگیرید که فرایند حذف اتم X در آنها توسط PPh_3 نشان داده شده است. کدام عبارت در مورد واکنش آنها صحیح است؟



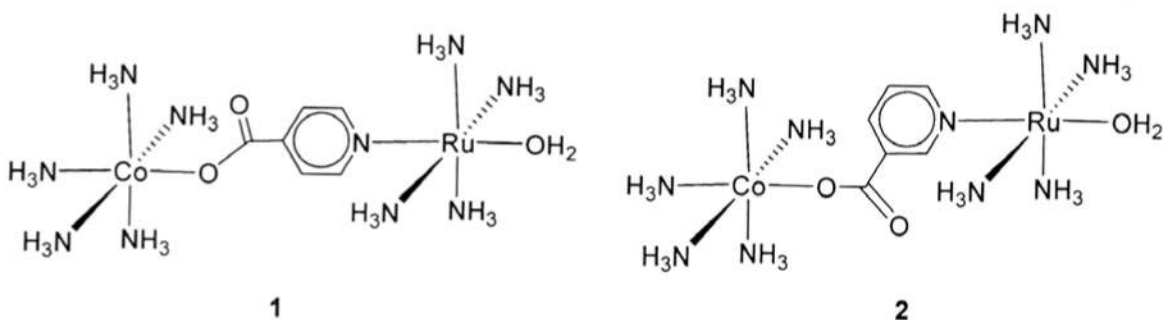
(۱) ترتیب سرعت واکنش به صورت $3 < 2 < 1$ است.

(۲) ترتیب سرعت واکنش به صورت $1 < 2 < 3$ است.

(۳) ترتیب سرعت واکنش به صورت $3 < 1 < 2$ است.

(۴) سرعت واکنش مستقل از اتم X است و فقط به نوع فسفین و غلظت آن بستگی دارد.

۲۸- فرایند اکسایش Ru(II) به وسیله Co(III) را در کمپلکس زیر در نظر بگیرید. کدام عبارت برای این فرایند انتقال الکترون درست است؟



(۱) سرعت انتقال الکترون در کمپلکس ۲ خیلی سریعتر از ۱ است.

(۲) سرعت انتقال الکترون در کمپلکس ۱ خیلی سریعتر از ۲ است.

(۳) سرعت انتقال الکترون در هر دو گونه ۱ و ۲ برابر است، چون انتقال الکترون بین دو فلز از طریق مکانیسم hopping انجام می شود و لیگاند پیریدین نقشی در آن ندارد.

(۴) سرعت انتقال الکترون در هر دو کمپلکس تقریباً یکسان است و به موقعیت گروه آسیل روی حلقه پیریدین بستگی ندارد و لیگاند پل ساز پیریدین در هر دو حالت به مقدار یکسان انتقال الکترون را تسهیل می کند.

۲۹- واکنش تبادل H_2O را برای کمپلکس $[Mn(CO)_5(H_2O)]^+$ در نظر بگیرید. این واکنش دارای

$\Delta V^\ddagger = -4.5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ است. طیف IR کمپلکس ۲ نوار کششی را برای گروه کربونیل نشان می‌دهد. کدام عبارت صحیح است؟

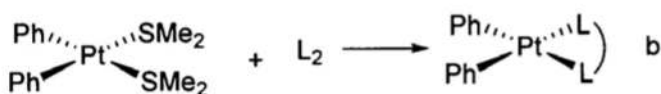
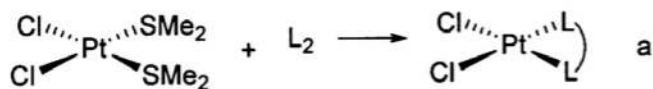
(۱) مکانیسم واکنش I_d است و هندسه کمپلکس به صورت mer می‌باشد. سرعت واکنش نسبت به کمپلکس Re مطابق آن بسیار بیشتر است.

(۲) مکانیسم واکنش I_d است و هندسه کمپلکس به صورت fac می‌باشد. سرعت واکنش نسبت به کمپلکس Re مطابق آن تغییر چندانی ندارد.

(۳) مکانیسم واکنش تبادل I_a است و هندسه کمپلکس به صورت fac می‌باشد. سرعت واکنش نسبت به کمپلکس Re مطابق آن بسیار بیشتر است.

(۴) مکانیسم واکنش تبادل I_a است و هندسه کمپلکس به صورت mer می‌باشد. سرعت واکنش نسبت به کمپلکس Re مطابق آن بسیار کمتر است.

۳۰- واکنش‌های جانشینی زیر را برای کمپلکس‌های مسطح مربعی پلاتین (II) در نظر بگیرید. کدام عبارت در مورد مکانیسم این واکنش‌ها صحیح است؟



(۱) واکنش‌های جانشینی برای همه کمپلکس‌های مسطح مربعی با مکانیسم تفکیکی انجام می‌شود.

(۲) واکنش‌های جانشینی برای همه کمپلکس‌های مسطح مربعی با مکانیسم تجمعی انجام می‌شود.

(۳) واکنش a با مکانیسم تفکیکی و واکنش b با مکانیسم تجمعی انجام می‌شود.

(۴) واکنش b با مکانیسم تفکیکی و واکنش a با مکانیسم تجمعی انجام می‌شود.

۳۱- انتظار می‌رود که طیف $^{19}\text{F-NMR}$ ترکیب SF_6 ، در دمای پایین و بالا به چه صورت باشد؟

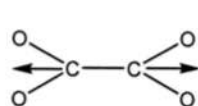
(۱) در دمای پایین و بالا یک دسته پیک یکتایی

(۲) در دمای پایین یک دسته پیک یک‌تایی، در دمای بالا دو دسته پیک سه‌تایی

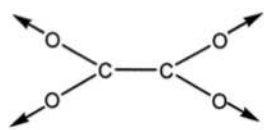
(۳) در دمای پایین دو دسته پیک دوتایی، در دمای بالا یک دسته پیک یک‌تایی

(۴) در دمای پایین دو دسته پیک سه‌تایی، در دمای بالا یک دسته پیک یک‌تایی

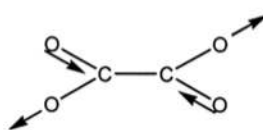
۳۲- کدام شیوه ارتعاشی زیر که مربوط به $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ می‌باشد، در طیف‌سنجی زیرقرمز فعال است؟



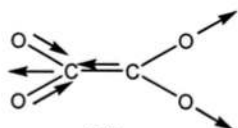
(A)



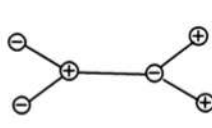
(B)



(C)



(D)



(E)

(۱) D

(۲) D, E

(۳) D, E, C

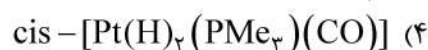
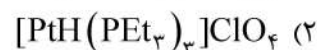
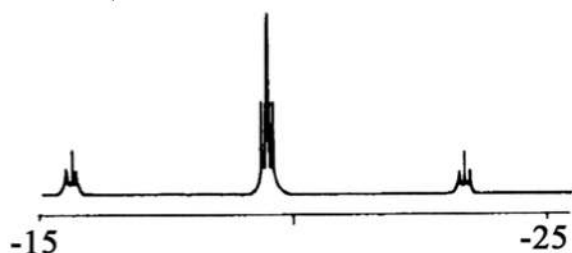
(۴) A, B, C

۳۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به ناحیه هیدرید زیر مربوط به کدام کمپلکس است؟

$$^1\text{H} : I = \frac{1}{2}, \text{Isotopic Abundance} = 99.98\%$$

$$^{31}\text{P} : I = \frac{1}{2}, \text{Isotopic Abundance} = 100\%$$

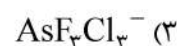
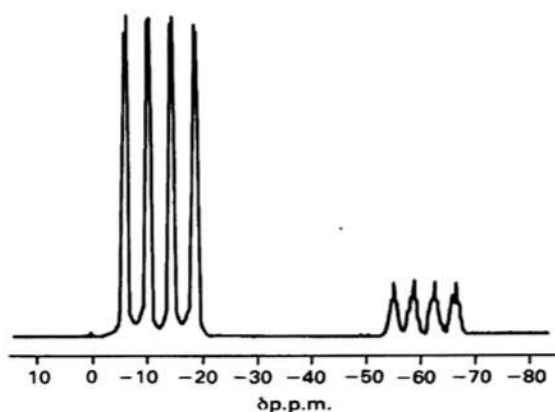
$$^{195}\text{Pt} : I = \frac{1}{2}, \text{Isotopic Abundance} = 33.77\%$$



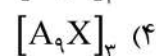
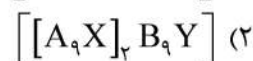
۳۴- از اکسایش ترکیب AsF_3 در حضور Cl^- محصول با فرمول $\text{AsF}_n\text{Cl}_{6-n}^-$ به دست می آید. با توجه به طیف $^{19}\text{F-NMR}$ این ترکیب، ساختار محصول واکنش کدام است؟

$$^{19}\text{F} : I = \frac{1}{2}, \text{Isotopic Abundance} = 100\%$$

$$^{75}\text{As} : I = \frac{3}{2}, \text{Isotopic Abundance} = 100\%$$



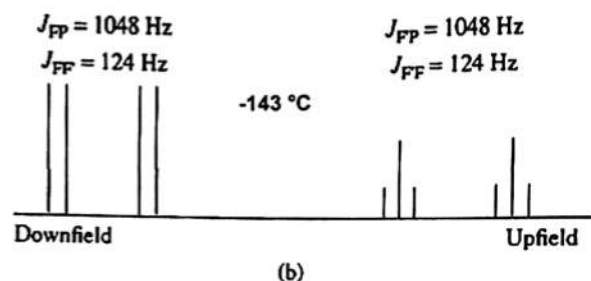
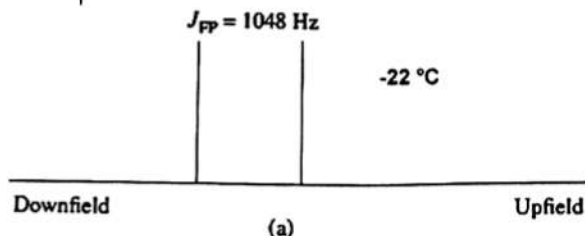
۳۵- سیستم اسپینی $\text{mer} - [\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$ به کدام صورت است؟



۳۶- دو طیف ^{19}F -NMR زیر در دو دمای -143°C و -22°C ثبت شده‌اند. این دو طیف مربوط به کدام مولکول زیر است؟

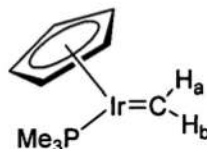
$$^{19}\text{F} : I = \frac{1}{2} \text{ Isotopic Abundance} = \%100$$

$$^{31}\text{P} : I = \frac{1}{2} \text{ Isotopic Abundance} = \%100$$



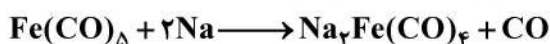
- (۱) PF_5
- (۲) PCl_4F
- (۳) PCl_3F_3
- (۴) PCl_2F_4

۳۷- طیف HNMR ترکیب زیر که فقط مربوط به هیدروژن‌های ناحیه کاربن می‌باشد، نشان داده شده است. مجموع شدت پیک‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ برابر شدت پیک‌های ۵، ۶ و ۷ است. کدام یک از عبارت‌های زیر توصیف دقیق طیف است؟



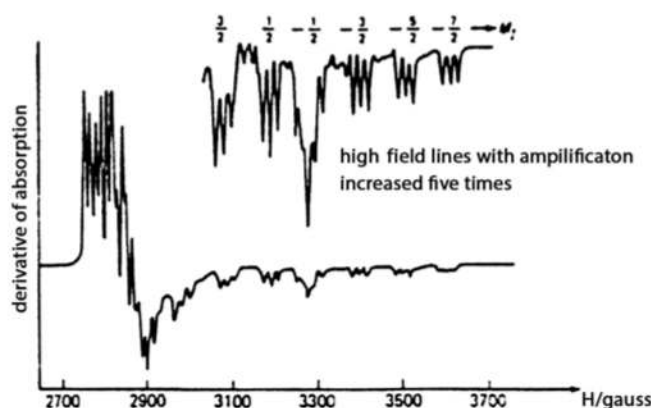
- (۱) هیدروژن a به علت کوپلاژ ضعیف با فسفر و هیدروژن b به صورت B ظاهر می‌شود، و هیدروژن b به علت کوپلاژ ضعیف با هیدروژن a و کوپلاژ قوی با فسفر به صورت A ظاهر می‌شود.
- (۲) هیدروژن a به علت کوپلاژ قوی با فسفر و کوپلاژ ضعیف با هیدروژن b به صورت A ظاهر می‌شود، و هیدروژن b به علت کوپلاژ ضعیف با فسفر و هیدروژن a به صورت B ظاهر می‌شود.
- (۳) هیدروژن a به علت کوپلاژ قوی با فسفر و هیدروژن b به صورت B ظاهر می‌شود، و هیدروژن b به علت کوپلاژ ضعیف با فسفر و کوپلاژ قوی با هیدروژن a به صورت A ظاهر می‌شود.
- (۴) هیدروژن a به علت کوپلاژ ضعیف با فسفر و کوپلاژ قوی با هیدروژن b به صورت A ظاهر می‌شود، و هیدروژن b به علت کوپلاژ قوی با فسفر و هیدروژن a به صورت B ظاهر می‌شود.

۳۸- با انجام واکنش زیر چه تفاوتی در طیف IR محصول نسبت به ماده اولیه مشاهده می‌شود؟



- (۱) افزایش فرکانس نوارهای کششی CO بدون تغییر در تعداد نوارهای کششی
- (۲) افزایش فرکانس و کاهش تعداد نوارهای کششی CO
- (۳) کاهش فرکانس و نیز کاهش تعداد نوارهای کششی CO
- (۴) فرکانس کششی CO تغییری نمی‌کند.

۳۹- طیف ESR کمپلکس کبالت (II) فتالوسیانین در حلال ۴- متیل پیریدین به صورت زیر است. تک الکترون در کدام اوربیتال قرار گرفته است و منشأ شکافتگی فوق ظریف چیست؟ ($I_N = 1, I_{Co} = 7/2$)



(۱) در اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ ، جفت شدن با هسته نیتروژن ۴- متیل پیریدین

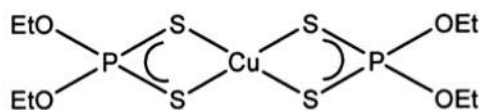
(۲) در اوربیتال d_{z^2} ، جفت شدن با هسته نیتروژن فتالوسیانین

(۳) در اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ ، جفت شدن با هسته نیتروژن فتالوسیانین

(۴) در اوربیتال d_{z^2} ، جفت شدن با هسته نیتروژن ۴- متیل پیریدین

۴۰- طیف ESR کمپلکس مس (+۲) دی اتیل دی تیوفسفینات شکل زیر، به چه صورت است؟

$$I_P = \frac{1}{2}, I_{Cu} = \frac{3}{2}$$



(۱) چهارتایی از سه‌تایی‌ها

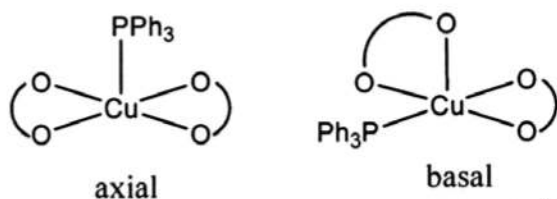
(۲) سه‌تایی از سه‌تایی‌ها

(۳) یک پیک چهارتایی

(۴) یک پیک سه‌تایی

۴۱- برای کمپلکس هرم با قاعده مربع $[Cu(hfac)_3 PPh_3]$ که در آن $hfac = \text{hexafluoroacetylacetonate}$

است، دو ساختار زیر را می‌توان در نظر گرفت. کدام گزینه در مورد طیف ESR این دو ساختار درست است؟



(۱) در هر دو ساختار شکافتگی فوق ظریف فقط با مس دیده می‌شود.

(۲) در هر دو ساختار شکافتگی فوق ظریف هم با مس و هم با فسفر دیده می‌شود.

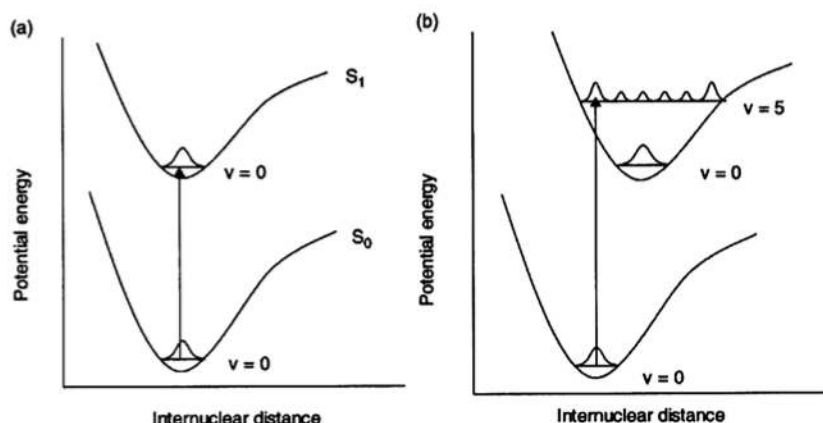
(۳) در ساختار axial فقط شکافتگی فوق ظریف با مس دیده می‌شود در حالی که در ساختار basal شکافتگی توسط مس و فسفر مشاهده خواهد شد.

(۴) در ساختار basal فقط شکافتگی فوق ظریف با مس دیده می‌شود در حالی که در ساختار axial شکافتگی توسط مس و فسفر مشاهده خواهد شد.

۴۲- کدام مورد، نمی تواند سبب افزایش شدت جهش الکترونی d-d در کمپلکس های فلزات واسطه شود؟

- (۱) حذف مرکز تقارن
- (۲) جفت شدن اسپین - اوربیت
- (۳) ارتعاش های مولکولی نامتقارن
- (۴) تغییر در چندگانگی اسپین حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه

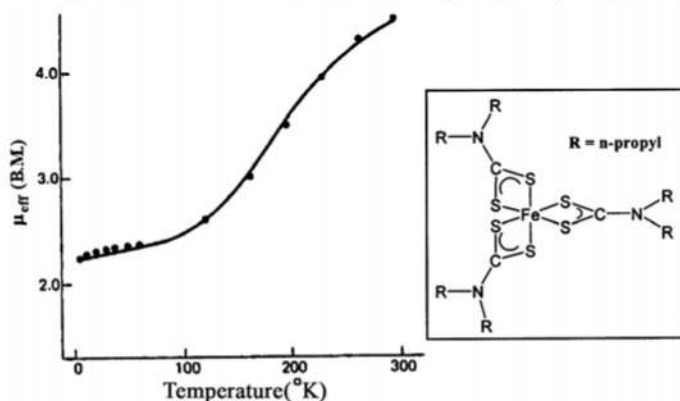
۴۳- کدام گزینه در مورد دو فرایند برانگیختگی (a) و (b) نشان داده شده در زیر، درست است؟



- (۱) در مورد (b) برانگیختگی الکترونی منجر به قوی تر شدن پیوند و در نتیجه کوتاه تر شدن آن می شود.
- (۲) در مورد (a) برانگیختگی منجر به تغییر چندانی در ساختار مولکول نمی شود، در حالی که در (b) تغییر در طول پیوند مشاهده می شود.
- (۳) در مورد (a) برانگیختگی طبق اصل فرانک-کاندن به صورت عمودی انجام شده است، در حالی که در (b) اصل فرانک - کاندن رعایت نشده است.
- (۴) در مورد (a) برانگیختگی طبق اصل فرانک - کاندن از حالت پایه ارتعاشی، حالت پایه الکترونی به حالت برانگیخته ارتعاشی حالت برانگیخته الکترونی انجام می شود.

۴۴- شکل زیر نمودار تغییرات گشتاور مغناطیسی مؤثر را برای کمپلکس آهن (III) دی تیوکاربامات نمایش می دهد.

کدام گزینه درست نیست؟



- (۱) تغییرات گشتاور مغناطیسی مربوط به تعادل کم اسپین - پر اسپین در این کمپلکس است.
- (۲) با تغییر دما جمعیت حالت های پر اسپین و کم اسپین تغییر می کند.
- (۳) افزایش دما منجر به افزایش جمعیت حالت پر اسپین شده است.
- (۴) تعادل بین حالت های پر اسپین و کم اسپین در این کمپلکس ها به دما بستگی ندارد.

۴۵- در کدام یک از آرایش‌های الکترونی زیر سهم اوربیتالی در گشتاور مغناطیسی انتظار می‌رود؟

