

کد کنترل

454

F

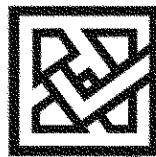
## آزمون (نیمه متمرکز) ورود به دوره های دکتری - سال ۱۴۰۲

دفترچه شماره (۱)

صبح پنجشنبه  
۱۴۰۱/۱۲/۱۱

«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می شود.»

امام خمینی (ره)



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

شیمی - شیمی معدنی (کد ۲۲۱۴)

زمان پاسخ گویی: ۱۳۵ 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

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 می باشد و با متخلفین برابر مقررات رفتار می شود.

\* داوطلب گرامی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول زیر، به منزله عدم حضور شما در جلسه آزمون است.

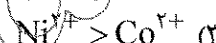
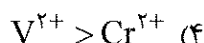
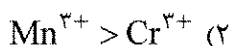
اینجانب ..... با شماره داوطلبی ..... با آگاهی کامل، یکسان بودن شماره صندلی خود با شماره داوطلبی مندرج در بالای کارت ورود به جلسه، بالای پاسخنامه و دفترچه سؤالات، نوع و کد کنترل درج شده بر روی جلد دفترچه سؤالات و پایین پاسخنامه ام را تأیید می‌نمایم.

امضا:

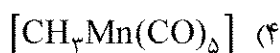
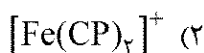
مجموعه دروس تخصصی (شیمی معدنی پیشرفته - سینتیک - ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی - طیف‌سنجی

در شیمی معدنی):

۱- مقایسه بزرگی پارامتر راکاه، در کدام گزینه نادرست است؟



۲- کدام یک از ترکیبات زیر با  $CH_3$  هم‌لب است؟ (Cp = cyclopentadienyl)



۳- کدام یک از گونه‌های زیر دارای شش پیوند فلز-فلز است؟



۴- کدام یک از عوامل زیر سبب افزایش شدت جهش الکترونی d-d در کمپلکس‌های هشت وجهی نمی‌شود؟

(۲) ارتعاشات نامتقارن در کمپلکس

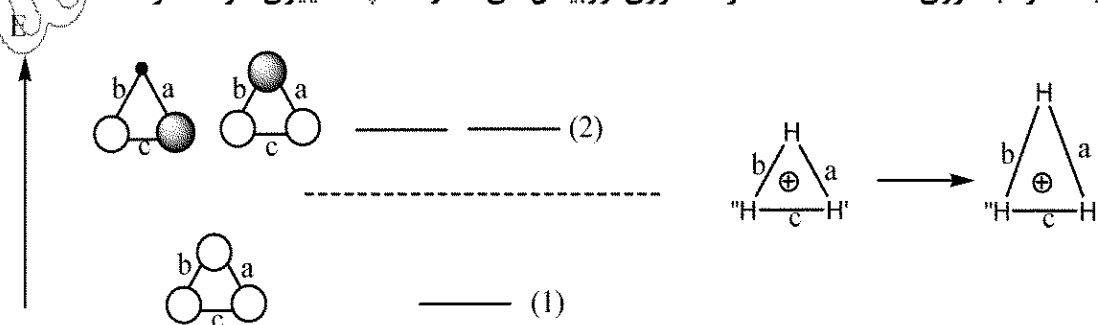
(۱) جفت شدن اسپین - اوربیت

(۴) انحراف ساختار کمپلکس از حالت هشت وجهی

(۳) افزایش قدرت میدان لیگاند

۵- نمودار اوربیتال مولکولی برای مولکول  $H_3^+$  (مسطح مثلثی) در زیر نشان داده شده است. اگر این مثلث در امتداد

H کشیده شود به طوری که  $a = b > c$  گردد، انرژی اوربیتال‌های (۱) و (۲) چه تغییری خواهد کرد؟



(۱) هر دو انرژی (۱) و (۲) کاهش می‌یابند.

(۲) انرژی (۱) کاهش و انرژی (۲) افزایش می‌یابد.

(۳) انرژی (۱) افزایش و انرژی (۲) کاهش می‌یابد.

(۴) انرژی (۱) کاهش می‌یابد و هم‌ترازی (۲) کاهش یافته و به دو سطح شکافته می‌شود.

۶- در یک واکنش اکسایش - کاهش کدام یک از کمپلکس‌های زیر از قدرت اکسندگی بیشتری برخوردار است؟



۷- جمله طیفی حالت پایه یون  $\text{M}^{3+}$  در میدان هشت وجهی به صورت  ${}^4\text{A}_{1g}$  است. جمله طیفی حالت پایه این یون به صورت آزاد و گازی شکل چیست؟



۸- طیف الکترونی یک کمپلکس هشت وجهی از  $\text{Ni}(\text{II})$  چهار نوار جذبی d-d را نشان می‌دهد که به صورت Q, P, R و S نامگذاری شده‌اند. انطباق صحیح این نوارها با نمادهای I تا IV در جدول زیر چیست؟

	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm}(\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$		انتقال‌ها
P	۱۰۰۰ (۵۰)	I	${}^3\text{A}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$
Q	۷۷۰ (۸)	II	${}^3\text{A}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$
R	۶۳۰ (۵۵)	III	${}^3\text{A}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$
S	۳۷۳ (۱۱۰)	IV	${}^3\text{A}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$



۹- شکافتگی اوربیتال‌های d ترکیبی با آرایش هرم مربعی و تقارن  $\text{C}_{4v}$  با کدام یک از کمپلکس‌های زیر مشابه است؟



۱۰- حاصل ضرب اعمال تقارنی الف)  $\sigma_{xz} \times \text{C}_{2(z)}$  و ب)  $\sigma_{xy} \times \sigma_{yz}$  در کدام گزینه به‌طور صحیح نوشته شده است؟



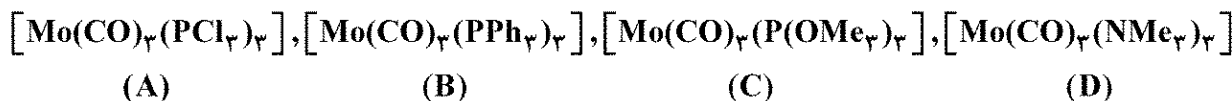
۱۱- نقطه‌ای که در ابتدا در مختصات  $(x=1, y=3, z=5)$  قرار دارد، تحت یک عملیات تقارن  $(Q_1)$  قرار گرفت که موجب انتقال به نقطه‌ای با مختصات  $(x=-1, y=-3, z=5)$  می‌شود. متعاقباً نقطه  $(x=-1, y=-3, z=5)$  تحت یک عمل تقارن دیگر  $(Q_2)$  قرار گرفت که آن را به نقطه  $(x=-1, y=-3, z=-5)$  تغییر داد. عملگرهای تقارن  $Q_1$  و  $Q_2$  کدام‌اند؟



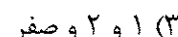
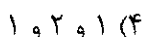
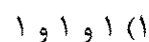
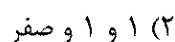
۱۲- گروه نقطه‌ای  $\text{T}_d$  دارای ۲۴ عنصر و ۵ طبقه تقارنی است. در این گروه دو نماد کاهش‌ناپذیر سه بعدی وجود دارد. تعداد نمایش‌های کاهش‌ناپذیر یک بعدی در آن کدام است؟



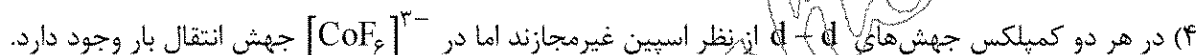
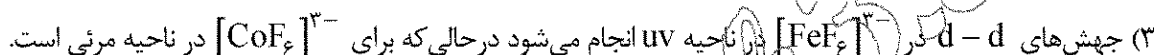
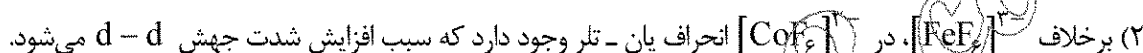
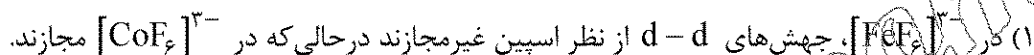
۱۳- روند صحیح  $V_{CC}$  گونه‌های زیر در طیف IR چیست؟



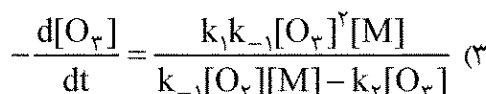
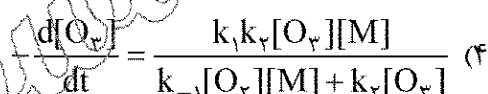
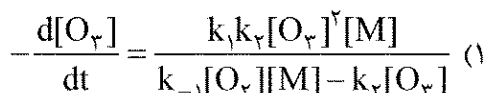
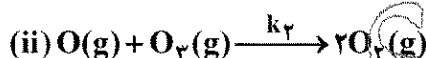
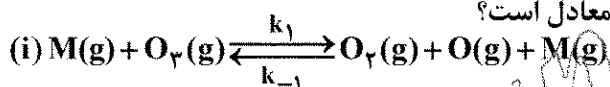
۱۴- تعداد پیوندهای فلز-فلز، از نوع  $\sigma$ ،  $\pi$  و  $\delta$ ، موجود در کمپلکس  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$  به ترتیب از راست به چپ عبارتند از:  $(Z(\text{Mo}) = 42)$



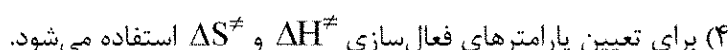
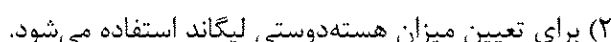
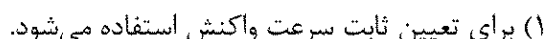
۱۵- برخلاف  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  که بی‌رنگ است،  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  رنگی است. علت چیست؟



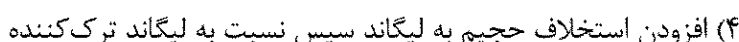
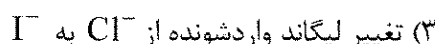
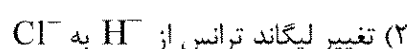
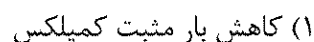
۱۶- در واکنش تجزیه ازن به اکسیژن  $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$  که با مکانیزم زیر انجام می‌گیرد، با اعمال تقریب حالت پایا برای حد واسطه‌ها، سرعت تجزیه ازن، با کدام عبارت معادل است؟



۱۷- در مورد نمودار آیرینگ (Eyring Plot) برای واکنش‌های جانشینی در کمپلکس‌های بلوک d، کدام گزینه صحیح است؟



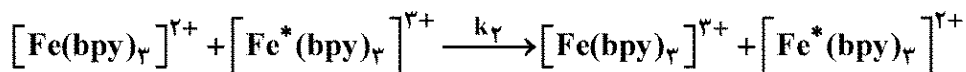
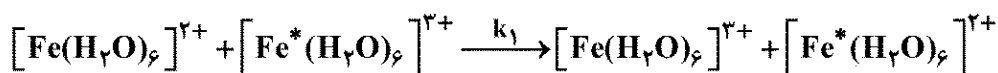
۱۸- کدام یک از موارد زیر سبب افزایش سرعت واکنش جانشینی لیگاند در کمپلکس‌های مسطح مربع می‌شود؟



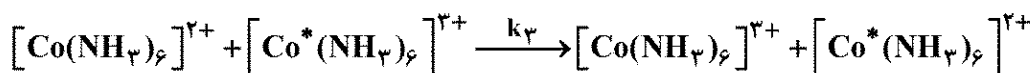
۱۹- قدرت کاهندگی کدام یک از کمپلکس‌های زیر از بقیه کمتر است؟ ( $Ru = ۴۴, Rh = ۴۵, Co = ۲۷, Fe = ۲۶$ )



۲۰- روند صحیح ثابت‌های سرعت در واکنش‌های انتقال الکترون خودتبادلی (Self-exchange) داده شده در دمای معین کدام است؟



(bpy = bipyridyl)



(\*) ایزوتوپ رادیواکتیو را نشان می‌دهد.

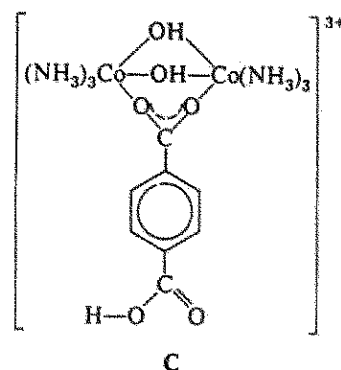
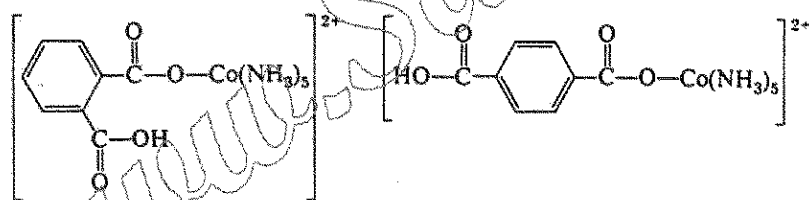
(۲)  $k_2 > k_3 > k_1$

(۱)  $k_1 > k_2 > k_3$

(۴)  $k_3 > k_2 > k_1$

(۳)  $k_2 > k_1 > k_3$

۲۱- سه کمپلکس دی‌کربوکسیلیک اسید زیر را در نظر بگیرید که هر کدام با Cr(II) واکنش انتقال الکترون را انجام می‌دهند. کمپلکس‌های A و B با مکانیسم فضای داخلی و کمپلکس C با مکانیسم فضای خارجی عمل می‌کند. ترتیب درست ثابت سرعت انتقال الکترون کدام است؟



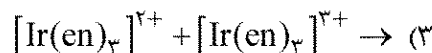
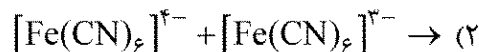
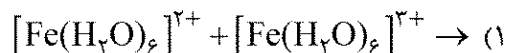
(۲)  $k_B > k_A > k_C$

(۱)  $k_A > k_B > k_C$

(۴)  $k_C > k_B > k_A$

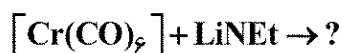
(۳)  $k_C > k_A > k_B$

۲۲- تغییر طول پیوند و بازآرایی ساختار حلال‌پوشی در طی کدام واکنش انتقال الکترون بیشتر است؟



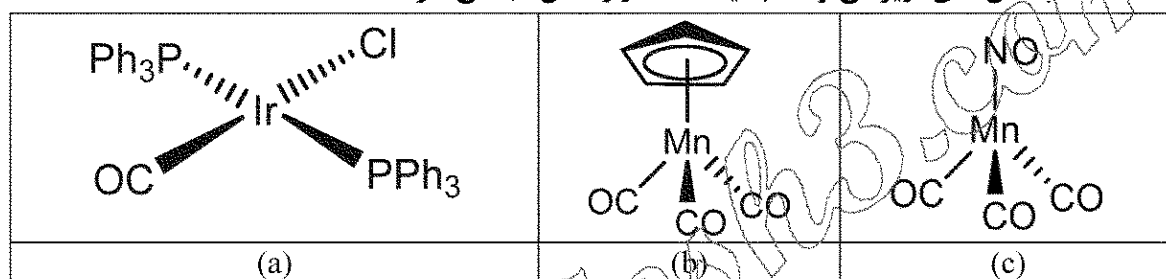
۲۳- واکنش کاهش کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  توسط  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$  به ترتیب با ثابت سرعت‌های  $1.5 \times 10^6$  و ۴ انجام می‌شود. کدام گزینه در مورد مکانیسم کاهش این کمپلکس درست است؟  
 (۱) در حضور هر دو کمپلکس مکانیسم فضای داخلی است.

(۲) در حضور  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  مکانیسم فضای داخلی است و در  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$  از طریق ابر الکترونی bpy انجام می‌شود.  
 (۳) در حضور  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  مکانیسم فضای خارجی و در حضور  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$  فضای داخلی است.  
 (۴) در حضور  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  مکانیسم فضای داخلی و در حضور  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$  فضای خارجی است.  
 ۲۴- محصول واکنش زیر یک کمپلکس ..... است.



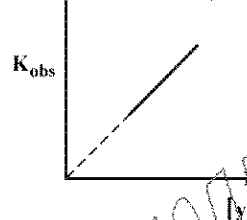
(۱) کاربین فیشر (۲) کاربین شروک (۳) کاربن فیشر (۴) کاربن شروک

۲۵- کدام کمپلکس(های) زیر می‌توانند با لیگاند L در واکنش تجمعی شرکت کنند؟



(۱) فقط (a) (۲) (a) و (b) (۳) (a) و (c) (۴) هر سه مورد

۲۶- در واکنش جانشینی  $[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{Y} \rightarrow \text{Product}$  با توجه به نمودار زیر، کدام مطلب درست است؟



(۱) مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}2$  با دخالت حلال  
 (۲) مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}1$  بدون دخالت حلال  
 (۳) مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}2$  بدون دخالت حلال  
 (۴) مکانیسم  $\text{S}_{\text{N}}2$  به صورت موازی با دخالت حلال و نیز بدون دخالت حلال

۲۷- وابستگی معادله سرعت در واکنش‌های جانشینی زیر چگونه است؟

«الف» واکنش  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{Cl})]^{3-}$  با  $\text{OH}^-$  برای ایجاد  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{OH})]^{3-}$

«ب» واکنش  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  با  $\text{OH}^-$  برای ایجاد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$

(۱) «الف» نسبت مستقیم با غلظت  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-}$  و وابستگی معکوس به غلظت  $\text{OH}^-$  بستگی دارد.

«ب» وابستگی مستقیم به غلظت  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  و  $\text{OH}^-$  دارد.

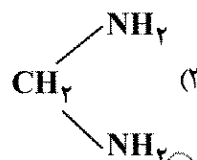
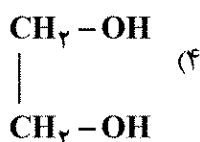
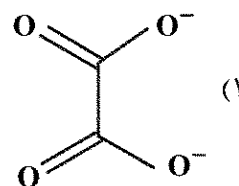
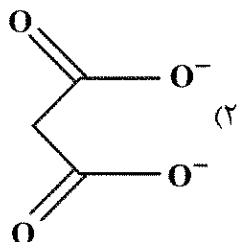
(۲) «الف» فقط بستگی به غلظت  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-}$  دارد.

«ب» بستگی به غلظت  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  و  $\text{OH}^-$  دارد.

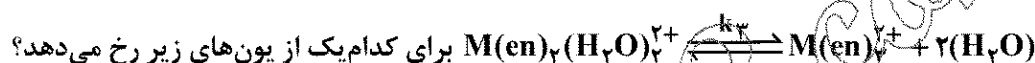
(۳) هر دو واکنش «الف» و «ب» فقط وابستگی مستقیم به غلظت کمپلکس‌های کبالت دارند.

(۴) هر دو واکنش «الف» و «ب» بستگی به غلظت کمپلکس‌های کبالت و  $\text{OH}^-$  دارند.

۲۸- پایداری کمپلکس‌های یون‌های فلزات واسطه ردیف اول ( $M^{2+}$ )، با کدام یک از لیگاندهای زیر بیشتر است؟



۲۹- کاهش ناگهانی ثابت تشکیل سوم،  $k_3$ ، یون  $[M(en)_3]^{2+}$  حاصل از واکنش



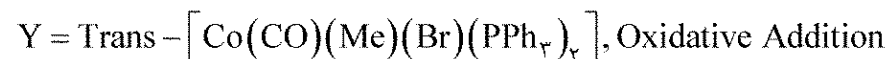
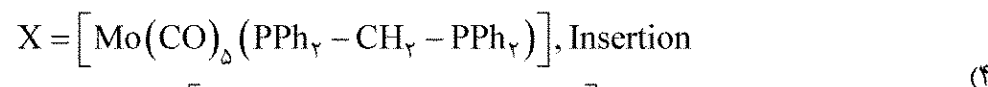
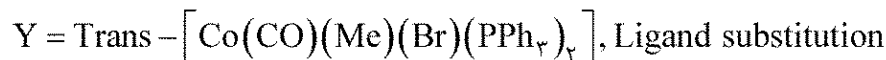
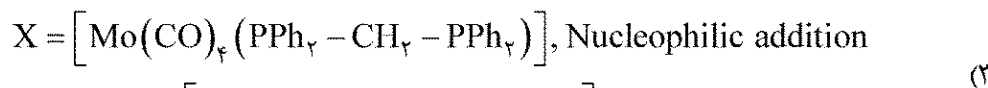
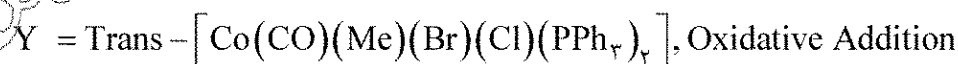
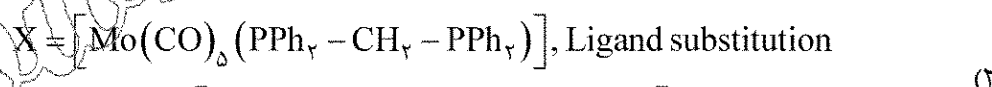
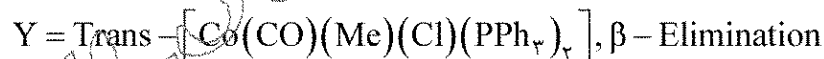
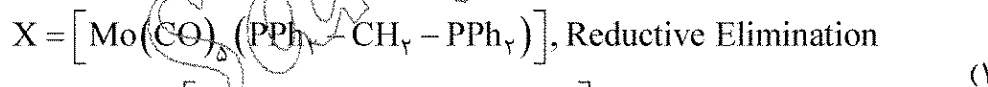
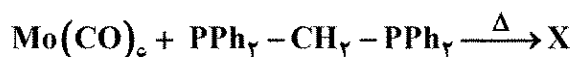
$Ni^{2+}$  (۲)

$Zn^{2+}$  (۱)

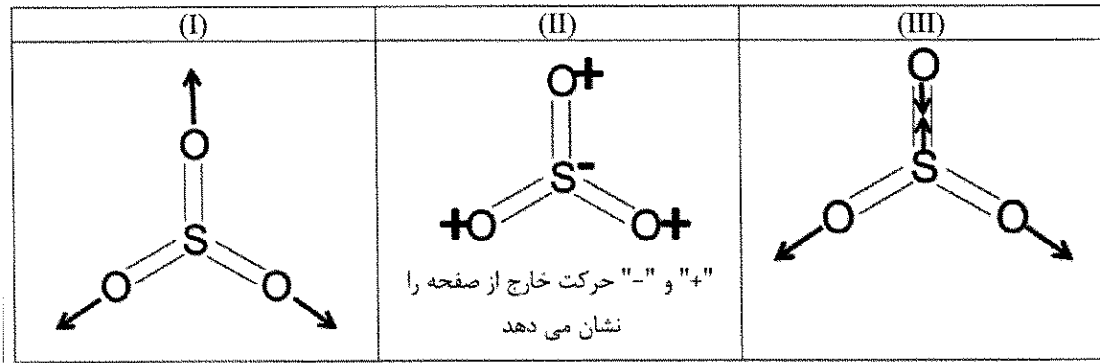
$Cu^{2+}$  (۴)

$Fe^{2+}$  (۳)

۳۰- محصولات مجهول هر یک از واکنش‌های زیر و نوع واکنش، کدام است؟



۳۱- کدام عبارت در خصوص سه شیوه نرمال ارتعاشی  $SO_3$  درست است؟



(۱) هر سه شیوه ارتعاشی در زیر قرمز فعال هستند.

(۲) (I) و (III) در زیر قرمز غیرفعال هستند در حالی که (II) در زیر قرمز فعال است.

(۳) (I) و (II) در زیر قرمز فعال هستند در حالی که (III) در زیر قرمز غیرفعال است.

(۴) (I) در زیر قرمز غیرفعال است در حالی که (II) و (III) در زیر قرمز فعال هستند.

۳۲- یون  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  بنفش کم رنگ و یون کرومات  $[CrO_4]^{2-}$  زرد پررنگ است. این رنگ ها ناشی از کدام

جهش های الکترونی هستند و علت تفاوت شدت رنگ چیست؟

(۱) در هر دو  $d-d$  است و در  $[CrO_4]^{2-}$  به دلیل تقارن چهاروجهی و عدم وجود مرکز تقارن، شدت رنگ بیشتر است.

(۲) در  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  جهش  $d-d$  و در  $[CrO_4]^{2-}$  جهش انتقال بار است. انتقال بار مجاز است و شدت رنگ بیشتر است.

(۳) در  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  جهش  $d-d$  کم انرژی و در نتیجه کم شدت داریم. در  $[CrO_4]^{2-}$  جهش انتقال بار پراثری و در نتیجه پرشدت داریم.

(۴) در  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  جهش  $d-d$  با انرژی بیشتر و در نتیجه کم شدت داریم. در  $[CrO_4]^{2-}$  جهش دارای انرژی کمتر و در نتیجه شدت بیشتر داریم.

۳۳- وابستگی انرژی جهش های الکترونی  $d-d$  و انتقال بار به قطبیت حلال چگونه است؟

(۱) جهش های  $d-d$  به قطبیت حلال حساس نیستند، اما جهش های انتقال بار معمولاً به قطبیت حلال وابسته اند.

(۲) جهش های  $d-d$  به قطبیت حلال حساس هستند، اما جهش های انتقال بار به قطبیت حلال حساس نیستند.

(۳) قطبیت حلال روی سطوح انرژی حالت های برانگیخته هر دو نوع جهش تأثیرگذار است.

(۴) هیچ کدام از این جهش های الکترونی به قطبیت حلال حساس نیستند.

۳۴- بزرگی ثابت جفت شدن اسپین - اوربیت، در کدام مولکول بزرگتر است؟

HCl (۲)

HBr (۱)

HF (۴)

HI (۳)

۳۵- در طیف فوتوالکترون یون آزید ( $N_3^-$ )، یونش الکترون های ۱s نیتروژن دو پیک با انرژی های اتصال ۴۰۸ و ۴۰۳

الکترون - ولت می دهد. کدام یک از این دو پیک شدیدتر است، آیا جفت شدن اسپین - اوربیت انتظار می رود؟

(۲) ۴۰۸، خیر

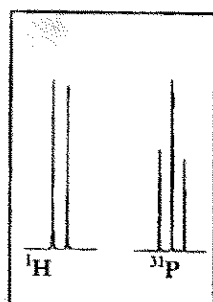
(۱) ۴۰۳، بله

(۴) ۴۰۸، بله

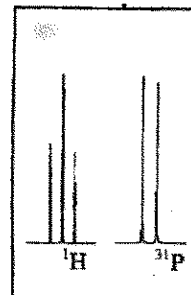
(۳) ۴۰۳، خیر



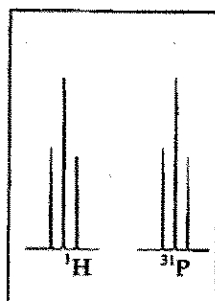
۳۶- زوج صحیح  $^1\text{H}$  NMR و  $^{31}\text{P}$  NMR الگوی طیفی  $\text{C(H)(Cl)(PCl}_2)_2$  چیست؟



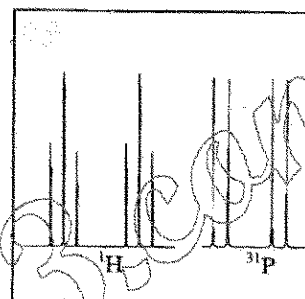
(۲)



(۱)

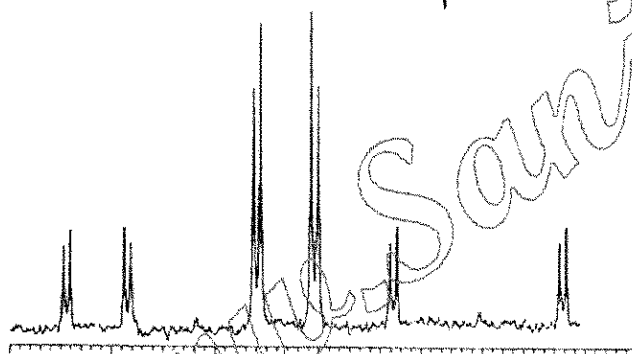
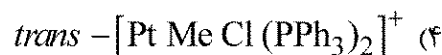
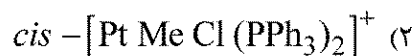
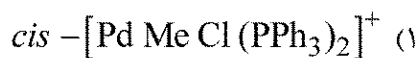


(۴)

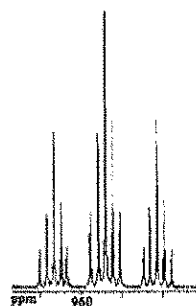


(۳)

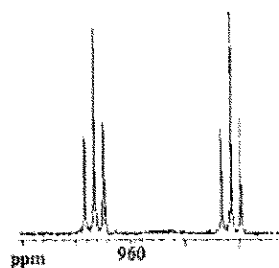
۳۷- طیف  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR زیر مربوط به کدام کمپلکس است؟ ( $I_{\text{Pd}} = 0, I_{\text{Pt}} = \frac{1}{4}, 34\%$ )



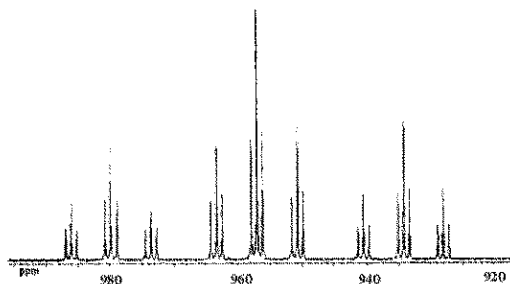
۳۸- کدام یک از موارد زیر، طیف  $^{199}\text{Hg}$  NMR ترکیب  $\text{Hg}(\text{CF}=\text{CF}_2)_2$  را نشان می‌دهد؟



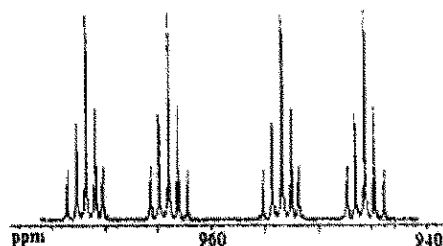
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

۳۹- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $(\text{CO})_3\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)$ ، در دمای بالا و دمای پایین به چه صورتی است؟

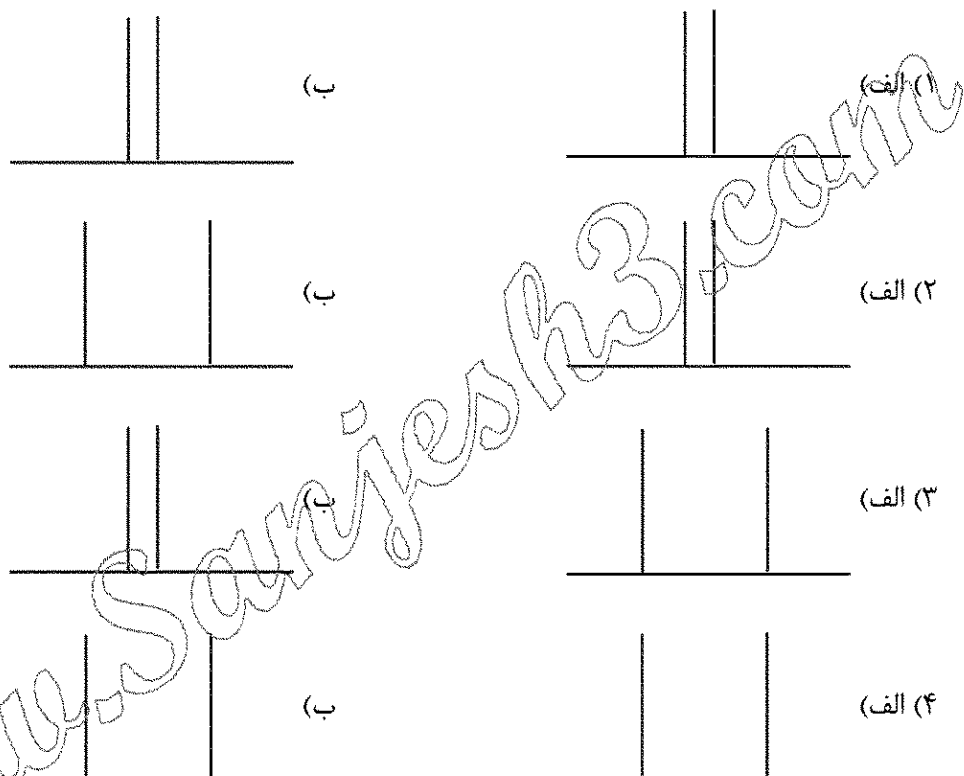
(۱) دمای بالا: یک پیک تنها، دمای پایین: دو پیک دوتایی و یک پیک پنج تایی

(۲) دمای بالا: یک پیک تنها، دمای پایین: دو پیک دوتایی و یک پیک چندتایی

(۳) دمای بالا: یک پیک دوتایی و یک پیک پنج تایی، دمای پایین: دو پیک دوتایی و یک پیک چندتایی

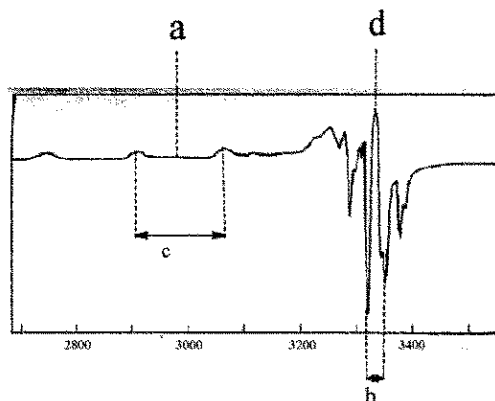
(۴) دمای بالا: یک پیک دوتایی و یک پیک چندتایی، دمای پایین: دو پیک دوتایی و یک پیک پنج تایی

۴۰- کدام یک از موارد زیر الگوی طیف  $^1\text{H NMR}$  (ایزومرهای الف) سیس ب) ترانس ترکیب  $[\text{M}(\text{CO})_4\text{H}(\text{PPh}_3)]$  را نشان می‌دهد؟ (به مقایسه شکاف‌های دقت نمایید).



۴۱- طیف epr کمپلکس بیس (استیل استوناتو) مس (II) در محلول منجمد در شکل نشان داده شده است. هر یک از حروف a, b, c, d بر روی شکل، نشان‌دهنده کدام کمیت‌های  $g_{\parallel}$  و  $g_{\perp}$  و جفت شدن فوق ظریف  $A_{\parallel}$  و  $A_{\perp}$  است؟

$$I_{\text{O}} = 0, I_{\text{Cu}} = 3/2$$



$$a = A_{\perp}, b = g_{\parallel}, c = g_{\perp}, d = A_{\parallel} \quad (1)$$

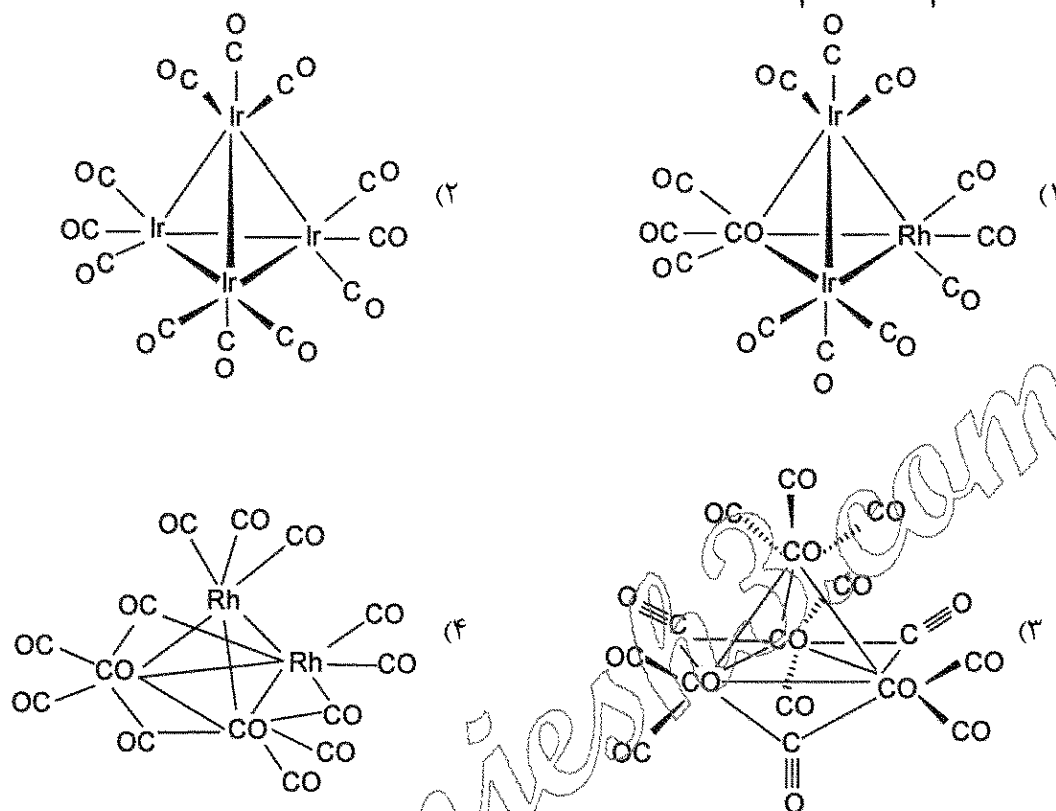
$$a = A_{\parallel}, b = g_{\perp}, c = g_{\parallel}, d = A_{\perp} \quad (2)$$

$$a = g_{\parallel}, b = A_{\perp}, c = A_{\parallel}, d = g_{\perp} \quad (3)$$

$$a = g_{\perp}, b = A_{\parallel}, c = A_{\perp}, d = g_{\parallel} \quad (4)$$

۴۲- الگوی شکافتگی در طیف esr کدام یک از ترکیبات زیر به صورت سه تایی از پانزده تایی ها دیده می شود؟

(  $\text{Ir} = 0$  و  $\text{Rh} = \frac{1}{2}$  و  $\text{Co} = \frac{7}{2}$  اسپین هسته ها)



۴۳- چند خط در طیف EPR کمپلکس  $\text{Fe}^{3+}$  پُر اسپین دیده می شود، در صورتی که شکافتگی میدان صفر به ترتیب خیلی کم و خیلی زیاد باشد؟

(۱) پنج و صفر (۲) پنج و یک (۳) چهار و صفر (۴) چهار و یک

۴۴- با توجه به پارامترهای مازبائر، مقدار  $\delta$  در مورد کمپلکس  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{bpm})\text{Fe}^*(\text{CN})_6]$  کدام است؟ (bpm = بی پیریمیدین)

	$\delta/\text{mms}^{-1}$	$\Delta/\text{mms}^{-1}$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{bpm})]$	۰/۱۲	۰/۵۸
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpm})]\text{Cl}_2$	۱/۱۲	۲/۵۷
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpm})\text{Fe}^*(\text{CN})_6]$	?	-

$\text{Fe}^* = 0/06$ ,  $\text{Fe} = 1/28$  (۱)

$\text{Fe}^* = 1/08$ ,  $\text{Fe} = 0/08$  (۲)

$\text{Fe}^* = 1/18$ ,  $\text{Fe} = 1/18$  (۳)

$\text{Fe}^* = 0/1$ ,  $\text{Fe} = 0/1$  (۴)

۴۵- کدام گونه جابه جایی چهار قطبی بزرگتری را در طیف مازبائر نشان می دهد؟

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (۲)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (۱)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (۴)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$  (۳)