



254F

کد کنترل

254

F

آزمون (نیمه‌تم مرکز) 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 سوال‌ها و زمان پاسخ‌گویی

مواد امتحانی	مجموعه دروس تخصصی:
شیمی معدنی پیشرفته – سینتیک – ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی – طیف سنجی در شیمی معدنی	- شیمی معدنی پیشرفته - سینتیک - ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی - طیف سنجی در شیمی معدنی

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

حق جاپ، تکثیر و انتشار سوال‌ها به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای تمامی اشخاص حرفی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و با مخالفان برای مقررات رقابت می‌شود.

پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۲

254F

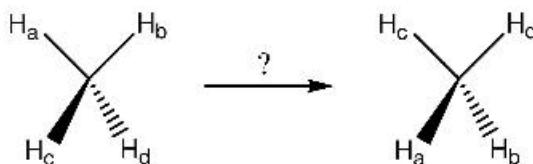
آزمون (نیمه‌تمترکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

* 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، یکسان‌بودن 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 پاسخ‌نامه‌ام را تأیید می‌نمایم.

امضا:

-۱ ماتریس توصیف‌کننده عمل زیر کدام است؟



$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} (2)$$

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

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} (4)$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} (3)$$

-۲ اجزای نمایش کاهش‌بذر Γ_R در جدول زیر کدام است؟

C_{rh}	E	C_r	i	σ_h	
A_g	۱	۱	۱	۱	$2A_u + B_u$ (۱)
B_g	۱	-۱	۱	-۱	$2A_g + B_u$ (۲)
A_u	۱	۱	-۱	-۱	$2B_g + A_u$ (۳)
B_u	۱	-۱	-۱	۱	$2B_g + B_u$ (۴)
Γ_R	۳	-۱	۱	-۳	

-۳ با توجه به اینکه با مجموعه اعداد $1, -1, i$ و $-i$ می‌توان یک گروه تشکیل داد، کدام گزینه زیر در مورد این گروه درست نیست؟

- (۱) وارونه $1, i, -1$ و $-i$ به ترتیب $1, -i, -1$ و i است.
- (۲) زیرگروه‌های موجود عبارتند از $\{1\}$, $\{-1\}$, $\{i, -i\}$.
- (۳) هر عنصر این گروه طبقه جدالگانه‌ای را تشکیل می‌دهد.
- (۴) در این گروه تمام اعمال ضرب تعویض‌پذیر است.

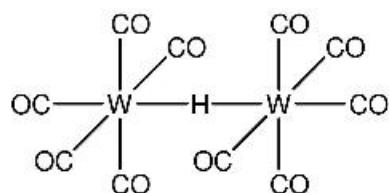
پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۳

254F

آزمون (نیمه‌تمام) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

-۴ کدام یک از گزینه‌های زیر در مورد کمپلکس $\text{HW}_2(\text{CO})_6^-$ با ساختار داده شده درست نیست؟



- (۱) قطعه $\text{W}-\text{H}-\text{W}$ به صورت خطی (Linear) است.
- (۲) قطعه $\text{W}-\text{H}-\text{W}$ 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 مولیکلن مربوط به نمایش کاهش ناپذیر I و II کدام است؟

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

$$\text{II} = \text{B}_{2u} \quad \text{I} = \text{A}_{1u} \quad (2) \quad \text{II} = \text{A}_{2u} \quad \text{I} = \text{A}_{1u} \quad (1)$$

$$\text{II} = \text{B}_{2u} \quad \text{I} = \text{B}_{1u} \quad (4) \quad \text{II} = \text{A}_{2u} \quad \text{I} = \text{B}_{1u} \quad (3)$$

-۷ برای کمپلکس منشور مثلثی از نوع $M(\Lambda \cap \Lambda)$ 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 نیتروژن دهنده و لیگاندهای نرم گوگرددار قرار گرفته‌اند. در این گونه فرایند ردوکس $\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu(II)}$ 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 الکtron در این سیستم مستلزم تجدید سازمان بوده و به سختی انجام می‌شود.

(۳) در هر دو گونه Cu(I) و Cu(II)، اتم‌های مس کووردیناسیون مسطح مربع را ترجیح می‌دهند.

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

پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۴

254F

آزمون (نیمه‌مت مرکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

-۹ کدام یک از عبارت‌های زیر در مورد برهم‌کنش و همپوشانی π در کمپلکس‌های هشت وجهی درست است؟

- ۱) لیگاندهای π -پذیر می‌توانند T_{2g} با تقارن $LGOs$ ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها پایین‌تر از T_{2g} فلز است و باعث افزایش Δ_c می‌شود.

- ۲) لیگاندهای π -دهنده می‌توانند $LGOs$ با تقارن T_{2g} ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها بالاتر از T_{2g} فلز است و باعث افزایش Δ_c می‌شود.

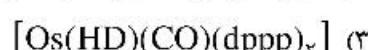
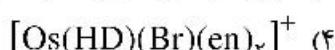
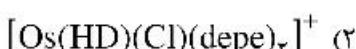
- ۳) لیگاندهای π -پذیر می‌توانند $LGOs$ با تقارن T_{2g} ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها بالاتر از T_{2g} فلز است و باعث افزایش Δ_c می‌شود.

- ۴) لیگاندهای π -دهنده می‌توانند $LGOs$ با تقارن T_{2g} ایجاد کنند که سطح انرژی آن‌ها پایین‌تر از T_{2g} فلز است و باعث افزایش Δ_c می‌شود.

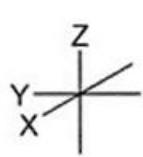
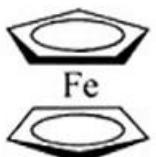
- ۱۰ با توجه به اطلاعات داده شده، در کمپلکس‌های دی‌هیدروژن زیر ثابت کوپلاز $H\cdot D$ در کدام کمپلکس کمترین است؟

Ligand

Complex	<i>Trans</i> to $H\gamma$
$[Os(HD)(CO)(dPPP)_2]$	CO
$[Os(HD)(CN)(dppe)_2]^+$	CN^-
$[Os(HD)(Cl)(depe)_2]^+$	Cl^-
$[Os(HD)(Br)(en)_2]^+$	Br^-
$d_{PPP} = \text{bis(diphenyl phosphino) propane}$ $d_{PPE} = \text{bis(disphenyl phosphino) ethane}$ $d_{EPE} = \text{bis(diethylphosphino) ethane}$ $en = \text{ethylene diamine}$	



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



(۱) اوربیتال P_y

(۲) اوربیتال P_x

(۳) اوربیتال d_{xy}

(۴) اوربیتال $d_{x^2-y^2}$

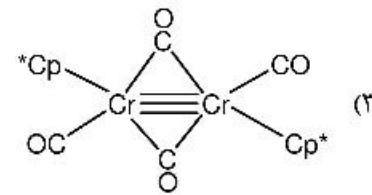
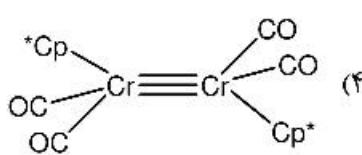
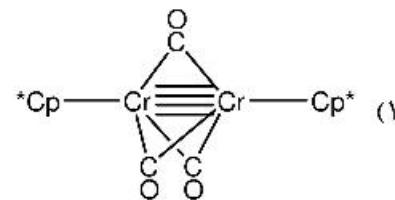
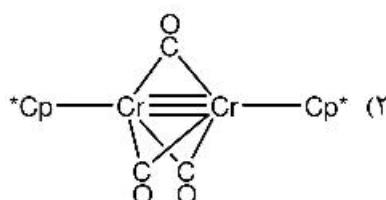
پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۵

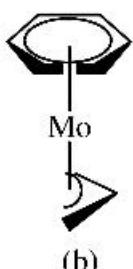
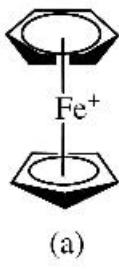
254F

آزمون (نیمه‌تمام) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

- ۱۲ - کمپلکس ۱۸ الکترونی $\left[\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5\right]_2\text{Cr}(\text{CO})_2$ 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 $^1\text{H}\text{NMR}$ می‌باشد. ساختار احتمالی محصول کدام است؟
- $$\left[\text{Cp}^* = \eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5\right]$$



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



(۱) (a) سیکلوبنتادی‌انیل (b) آلیل (کربن انتهایی)

(۲) (a) سیکلوبنتادی‌انیل (b) آلیل (کربن وسط)

(۳) (a) بنزن، (b) آلیل (کربن انتهایی)

(۴) (a) بنزن، (b) آلیل (کربن وسط)

- ۱۴ - طبق قاعدة هم‌لپی (isolobal)، کدام کمپلکس با گونه CH_2^+ هم‌لپ است؟

$\text{Mn}(\text{CO})_5$ (۱)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (۲)

$\text{Co}(\text{CO})_4$ (۳)

$[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$ (۴)

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

a. $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CCMe}_2)(\text{H})(\text{PR}_3)_2$

b. $\text{M}(\text{C}-\text{ortho-tolyl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$

a = Os , b = Pt (۱)

a = Os , b = Ta (۲)

a = Ir , b = Ta (۳)

a = Ta , b = Os (۴)

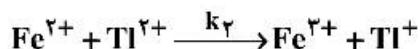
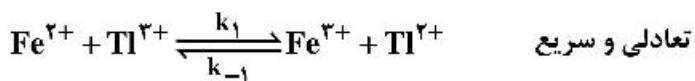
پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۶

254F

آزمون (نیمه‌مت مرکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

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



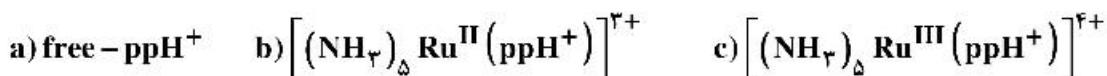
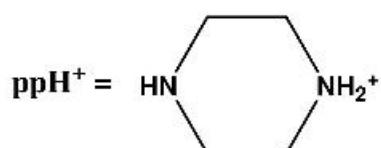
$$d[\text{Ti}^+]/dt = k[\text{Fe}^{2+}][\text{Ti}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] \quad (1)$$

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

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

$$d[\text{Ti}^+]/dt = k[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Ti}^+]/[\text{Fe}^{2+}] \quad (4)$$

-۱۷- روند تغییرات pK_a گونه‌های زیر چگونه است؟



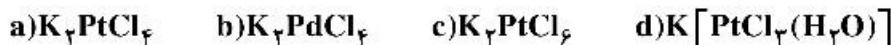
$$a > b > c \quad (1)$$

$$b > a > c \quad (2)$$

$$b > c > a \quad (3)$$

$$c > a > b \quad (4)$$

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



$$d > b > a > c \quad (1)$$

$$d > a > b > c \quad (2)$$

$$b > a > d > c \quad (3)$$

$$a > b > c > d \quad (4)$$

-۱۹- در واکنش A با افزایش غلظت ماده واکنش دهنده از ۱ مولار به ۲ مولار، زمان نیمه عمر واکنش از ۳۰ ثانیه به ۶۰ ثانیه کاهش پیدا می‌کند. در واکنش B با افزایش غلظت ماده از ۱ مولار به ۲ مولار تغییری در زمان نیمه عمر واکنش صورت نمی‌گیرد. درجه واکنش A و B به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(۱) یک - صفر

(۲) یک - دو

(۳) دو - صفر

(۴) دو - یک

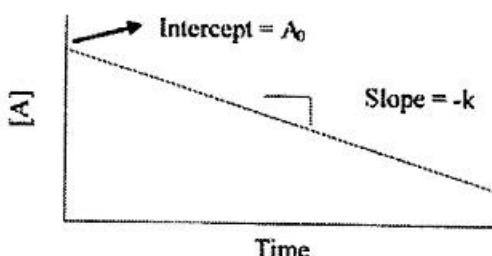
پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۷

254F

آزمون (نیمه‌تمترکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

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



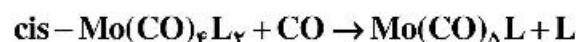
- (۱) صفر
- (۲) یک
- (۳) دو
- (۴) سه

-۲۱ برای واکنش اکسایش خودبه‌خودی کمپلکس $\left[\text{H}_2\text{O}\right]_5\text{CrCH}(\text{CH}_3)_2^{2+}$ ، قانون سرعت زیر به دست آمده است. مکانیزم این واکنش است.

$$-\frac{d\left[\text{CrCH}(\text{CH}_3)_2^{2+}\right]}{dt} = k_{\text{obs}} \left[\text{CrCH}(\text{CH}_3)_2^{2+}\right]^{\frac{3}{2}}$$

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

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

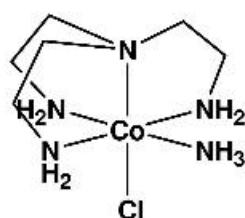


- PF₃ (۱)
- PMe₃ (۲)
- PPh₃ (۳)
- P(OMe)₃ (۴)

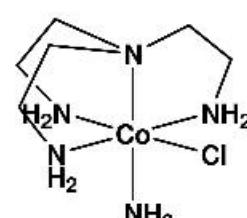
-۲۳ ترتیب سرعت انجام هیدرولیز بازی با مکانیسم S_N1CB برای کمپلکس‌های زیر کدام است؟



(a)



(b)



(c)

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

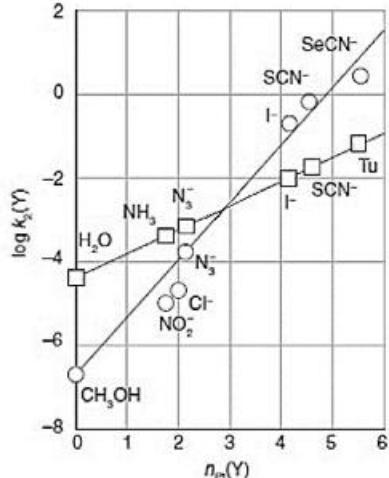
پی اچ دی تست؛ نخستین وب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۸

254F

آزمون (نیمه متمرکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

- ۲۴- مطابق نمودار $\log k_{\text{d}}^{\text{Y}}$ بر حسب $n_{\text{pt}}(\text{Y})$ برای دو کمپلکس $[\text{Pt Cl}_7(\text{PEt}_3)_2]$ و $[\text{Pt Cl}_7(\text{en})_2]$ که در شکل زیر نشان داده شده است، همه جملات درست‌اند، به جز:



$\text{O} = [\text{Pt Cl}_7(\text{PEt}_3)_2]$

$\square = (\text{Pt Cl}_7(\text{en}))$

- ۱) نمودار نشان می‌دهد که فاکتور متمايز‌کننده S برای کمپلکس $[\text{Pt Cl}_7(\text{en})_2]$ کمتر از $[\text{Pt Cl}_7(\text{PEt}_3)_2]$ است.
- ۲) نمودار نشان می‌دهد که حتماً یک لیگاند وجود دارد که $n_{\text{pt}}(\text{Y})$ آن لیگاند برای هر دو کمپلکس یکسان است.
- ۳) هر دو کمپلکس برای لیگاندهای نرم مانند I^- , SCN^- , ... مقدار $n_{\text{pt}}(\text{Y})$ بیشتری نسبت به لیگاندهای سخت مانند CH_3OH , NO_3^- , ..., نشان می‌دهند.

- ۴) نمودار نشان می‌دهد که سرعت واکنش نسبت به تغییر در خصلت هسته دوستی گروه واردشونده برای کمپلکس $[\text{Pt Cl}_7(\text{en})_2]$ حساس‌تر از $[\text{Pt Cl}_7(\text{PEt}_3)_2]$ است.

- ۲۵- در واکنش جانشینی لیگاند آب در کمپلکس $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ، 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 cm^{-1} نشان می‌دهد. گدام مورد نوع مکانیسم جانشینی، ایزومری کمپلکس و سرعت واکنش جانشینی لیگاند در مقایسه با کمپلکس $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ را به درستی نشان می‌دهد؟

۱) مکانیسم D/I_d - ایزومر fac - آهسته‌تر

۲) مکانیسم A/I_a - ایزومر mer - آهسته‌تر

۳) مکانیسم A/I_a - ایزومر fac - سریع‌تر

۴) مکانیسم D/I_d - ایزومر mer - سریع‌تر

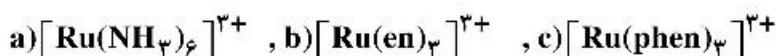
پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۹

254F

آزمون (نیمه‌مت مرکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

- ۲۶- کدام گزینه در مورد سرعت واکنش انتقال الکترون از طریق مکانیسم قشر کثوریدیناسیون 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 کی لیت 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 کثوریدیناسیون 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 به عنوان واسطه یا گونه ردوکس برای انتقال الکترون بین دو فلز عمل کند.

(۴) کمپلکس $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ یک گونه مناسب به عنوان 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 $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ آسان‌تر از $\text{V}^{3+}(\text{aq})$ هیدرولیز می‌شود، عبارت درست کدام است؟

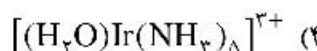
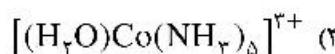
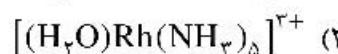
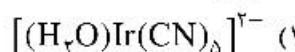
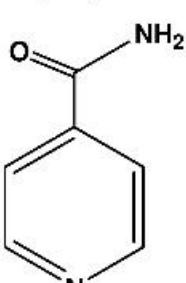
(۱) مکانیسم از نوع فضای خارجی است و $\text{Rate} = (k_1 + k_2 / [\text{H}^+]) [\text{V}^{2+}] [\text{V}^{3+}]$

(۲) مکانیسم از نوع فضای داخلی است و $\text{Rate} = (k_1 + k_2 / [\text{H}^+]) [\text{V}^{3+}] [\text{V}^{2+}]$

(۳) مکانیسم از نوع فضای داخلی است و $b = k_1 [\text{V}^{2+}] [\text{V}^{3+}]$

(۴) مکانیسم از نوع فضای خارجی است و $a = k_1 [\text{V}^{2+}] [\text{V}^{3+}]$

- ۲۹- ثابت سرعت واکنش انتقال الکترون کدام کمپلکس فلزی با کمپلکس $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{isonicotinamide})]^{3+}$ بیشترین است؟



پی اچ دی تست؛ فحستین وب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۱۰

254F

آزمون (نیمه‌تمترکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

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

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

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

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

(۱) برای واکنش انتقال الکترون بین گونه‌های یکسان با مکانیسم قشر کوئوردیناسیون خارجی $\Delta G^\neq = \frac{1}{4} \Delta G^\circ$ 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 $\lambda = -\Delta G^\circ$ باشد.

(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 (۱۰۰ MHz NMR) $1 ppm$ از هم فاصله داشته باشد، سرعت جابه‌جایی حداقل چقدر باشد تا نوارها در هم ادغام نشوند؟ (فرض کنید که نیمه عمر گونه در هر دو حالت با یکدیگر برابر است).

(۱) $6,628 s^{-1}$ (۲) $6/28 s^{-1}$

(۳) $62,8 s^{-1}$ (۴) $628 s^{-1}$

۳۲ - واکنش NiBr_2 با دو اکی‌والان PPh_3 در حلول CS_2 در 70° درجه سلسیوس منجر به محصول قرمز رنگ دیامغناطیس $\left[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2\right]$ می‌شود. این محصول در دمای 25° 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 ۲ (۲) چهار وجهی و ۱

(۳) مسطح مربعی و ۲ (۴) مسطح مربعی و ۱

۳۳ - طیف‌های IR و Raman یک کربونیل فلزی تک هسته‌ای از ردیف اول عناصر واسطه دارای نوارهای زیر است. این ترکیب کدام است؟

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

Raman: $1980, 2020 \text{ cm}^{-1}$

(۱) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (۲) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

(۳) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (۴) $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$

۳۴ - علت بی‌رنگ بودن کمپلکس $\left[\text{Au}(\text{CN})_4\right]^-$ 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 قاعدة منع اسپین در این کمپلکس

(۴) غیر مجاز بودن جهش‌های الکترونی $d-d$ از نظر قاعدة منع لایپرت

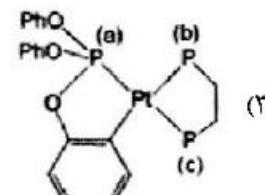
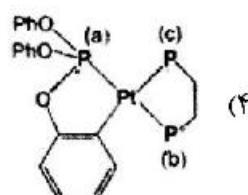
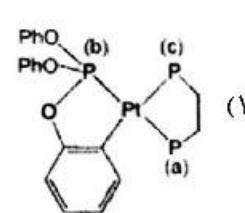
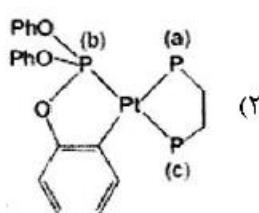
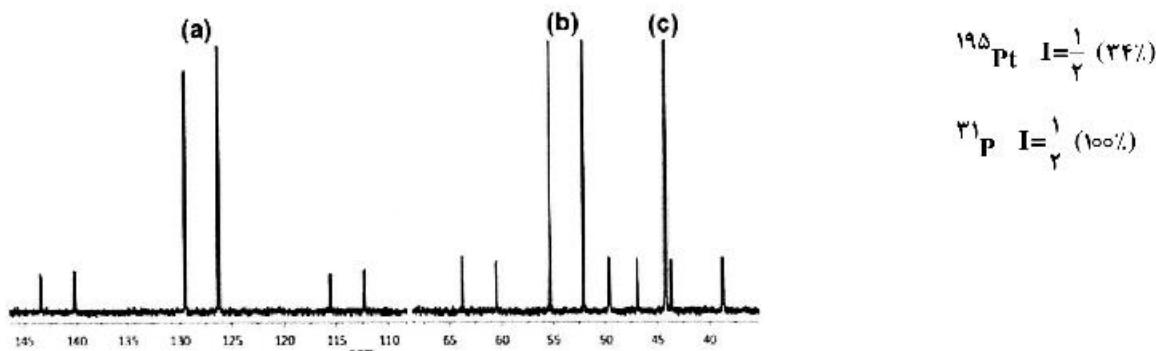
پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۱۱

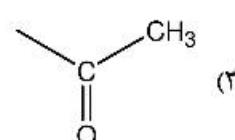
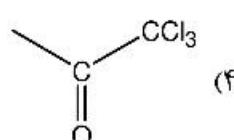
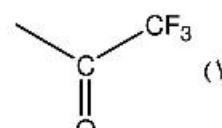
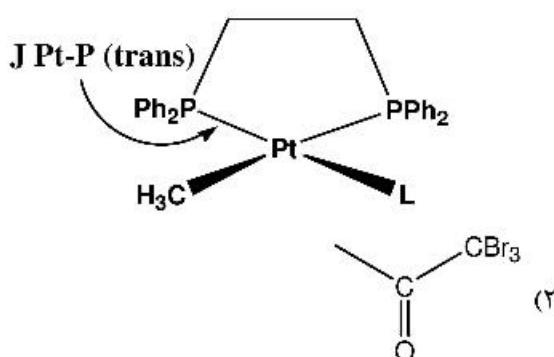
254F

آزمون (نیمه‌مت مرکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

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



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



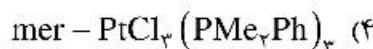
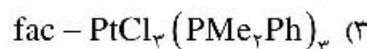
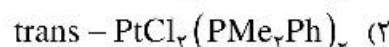
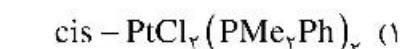
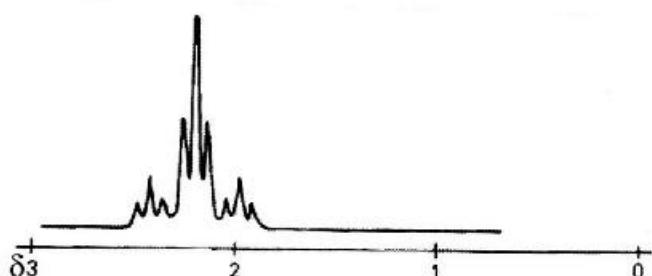
پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۱۲

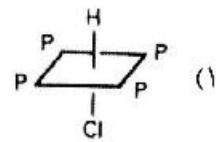
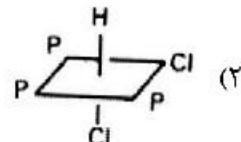
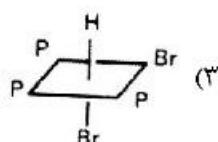
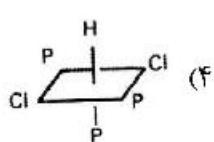
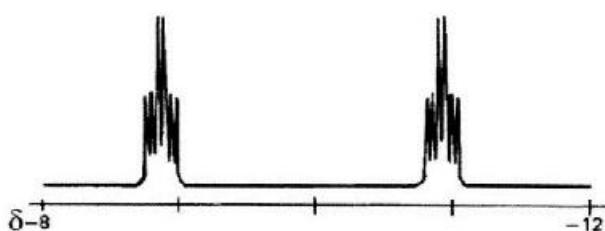
254F

آزمون (نیمه‌تمام) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

۳۷ - طیف ^1H -NMR ($I_{\text{Pt}} = \frac{1}{2}, ۳۳\%$) در ناحیه متیل نشان داده شده مربوط به کدام کمپلکس است؟



۳۸ - طیف ^1H -NMR ($I_{\text{Rh}} = I_{\text{P}} = \frac{1}{2}$) در ناحیه هیدرید مربوط به کدام کمپلکس Rh(III) است؟



۳۹ - رادیکال PF_4^- دارای شکل چهار وجهی می‌باشد. شکافتنگی آن در طیف ESR به چه صورت است؟

$(I_{\text{P}} = I_{\text{F}} = \frac{1}{2})$

(۱) دوتایی از سه‌تایی از دوتایی

(۲) سه‌تایی از سه‌تایی از دوتایی

(۳) دوتایی از پنج‌تایی

(۴) پنج‌تایی از دوتایی

پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

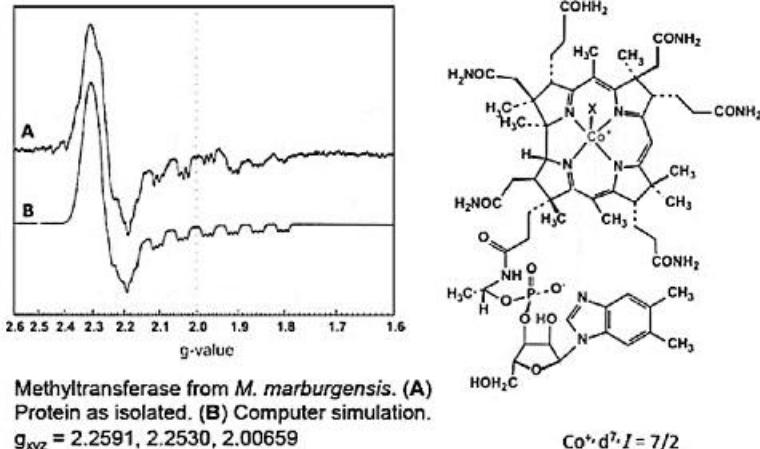
صفحه ۱۳

254F

آزمون (نیمه متمرکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

- ۴۰ - ساختار و طیف ESR متیل ترانسferین در شکل زیر مشاهده می‌شود. کدام یک از گزینه‌های زیر درست است؟

$$(I_N = 1)$$



۱) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده بهدلیل گروه X است.

۲) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده بهدلیل اسپین اتم مرکزی کیالت است.

۳) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده بهدلیل برهم‌کنش با نیتروژن ایمیدازولی است.

۴) شکافتگی فوق ظریف مشاهده شده بهدلیل حضور چهار نیتروژن معادل است.

- ۴۱ - از کدام تکنیک می‌توان وجود $Fe_4[Fe(CN)_6]$ و $Fe(III)$ را به‌طور مجزا در گونه α تشخیص داد؟

۱) اندازه‌گیری گشتاور مغناطیسی ESR و موسبارو

۲) طیفسنجی UV-vis و نشانه

۳) طیفسنجی زیر قرمز و رامان

۴) طیفسنجی جذبی و نشانه (CD)
برای یک جهش الکترونی در طیفسنجی دورنگ نمایی دورانی (CD)

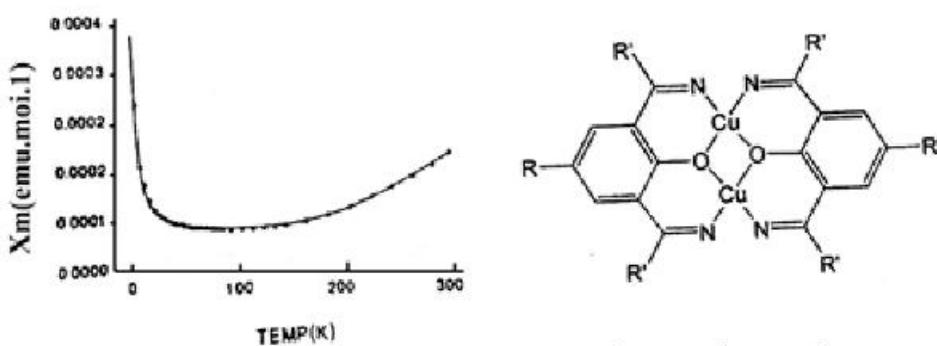
۱) فقط تغییر در گشتاور مغناطیسی مولکول مورد نیاز است.

۲) هم تغییر در گشتاور دوقطبی الکترونی و هم تغییر در گشتاور مغناطیسی مولکول باید انجام شود.

۳) فقط تغییر در گشتاور دوقطبی الکترونی مولکول مورد نیاز است.

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

- ۴۲ - 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 می‌شود.

۲) در دمای بالا تحرک الکترونی بیشتر سبب ایجاد خاصیت فرومغناطیس می‌شود.

۳) در دمای بالا تحرک الکترونی سبب ممانعت از جفت شدن اسپین - اوربیت می‌شود.

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

پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۱۴

254F

آزمون (نیمه متمرکز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

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

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

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

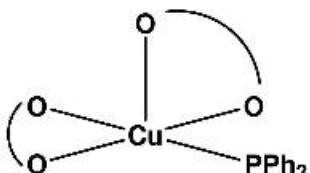
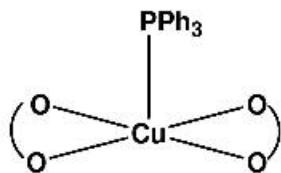
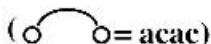
۱) مقدار μ_{eff} کمپلکس هشت‌وجهی این یون از یون آزاد آن کمتر است.

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؟ ($I_{\text{Cu}} = \frac{3}{2}$, $I_P = \frac{1}{2}$)



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.

پی اچ دی تست؛ نخستین وب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۱۵

254F

آزمون (نیمه‌تمم‌کرزا) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)

پی اچ دی تست؛ فحستین و ب سایت تخصصی آزمون دکتری

صفحه ۱۶

254F

آزمون (نیمه‌تمم‌کز) ورود به دوره‌های دکتری – کد (۲۲۱۴)