

293

F

نام

نام خانوادگی

محل امضاء



293F

صبح جمعه

۹۱/۱۲/۱۸

دفترچه شماره ۱



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

اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می شود.

امام خمینی (ره)

**آزمون ورودی  
دوره های دکتری (نیمه متمرکز) داخل  
در سال ۱۳۹۲**

**رشته های  
شیمی معدنی (کد ۲۲۱۴)**

مدت پاسخگویی: ۱۲۰ دقیقه

تعداد سؤال: ۴۵

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سوالات

ردیف	مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره
۱	مجموعه دروس تخصصی (شیمی معدنی پیشرفته، سینتیک، ترمودینامیک و مکنیزم واکنش های معدنی، طیفسنجی در شیمی معدنی)	۴۵	۱	۴۵

این آزمون لمره منفی دارد

**اسفندماه سال ۱۳۹۱**

استفاده از ماشین حساب مجاز نمی باشد.

حق چاپ و تکثیر سوالات پس از برگزاری آزمون برای تمامی اشخاص حقیقی و حقوقی آنها با مجوز این سازمان مجاز می باشد و با متغیبات برابر مقررات رفتار می شود.

# پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

۱- کدام گزینه صحیح نیست؟

(۱)  $S_T = i$

(۲)  $C_T + i \rightarrow D_T$

(۳)  $C_T + i \rightarrow D_{T_h}$

(۴)  $C_{T_V} + i \rightarrow D_{T_d}$

۲- اوربیتال‌های p در گروه نقطه‌ای  $D_T$  به چه نمایش‌هایی تعلق دارند؟

(۱) A به Z،  $B_1$  به Y،  $B_T$  به X

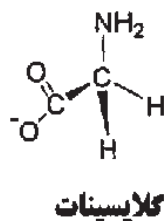
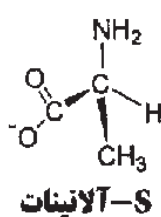
(۲)  $B_1$  به Z،  $B_T$  به Y،  $B_T$  به X

(۳) A به Z،  $B_T$  به Y،  $B_T$  به X

(۴)  $B_T$  به Z،  $B_1$  به Y،  $B_T$  به X

$D_T$	E	$C_T(z)$	$C_T(y)$	$C_T(x)$
A	۱	۱	۱	۱
$B_1$	۱	۱	-۱	-۱
$B_T$	۱	-۱	۱	-۱
$B_T$	۱	-۱	-۱	۱

۳- تعداد دیاستریومر در کمپلکس‌های هشت وجهی  $Co^{III}((S)-ala)_3$  و  $Cu^{III}(gly)_3$  کدام است؟



(۱) آلانیات ۲ و گلاسیانات ۲

(۲) آلانیات ۲ و گلاسیانات ۴

(۳) آلانیات ۴ و گلاسیانات ۲

(۴) آلانیات ۴ و گلاسیانات ۴

۴- در مولکول‌های  $PF_5$  و  $CuCl_4^{2-}$  طول پیوندهای محوری (ax) و استوایی (eq) چگونه هستند؟

(۱)  $CuCl_4^{2-}$ : ax < eq,  $PF_5$ : ax > eq

(۲)  $CuCl_4^{2-}$ : ax > eq,  $PF_5$ : ax > eq

(۳)  $CuCl_4^{2-}$ : ax < eq,  $PF_5$ : ax < eq

(۴)  $CuCl_4^{2-}$ : ax > eq,  $PF_5$ : ax < eq

۵- ترتیب طول پیوند C-C در یون کمپلکس  $[PtCl_3(C_2R_2)]^-$  برای (i) R = CN، (ii) R = H و (iii) R = Cl چگونه است؟

(۱)  $1 > 2 > 3$

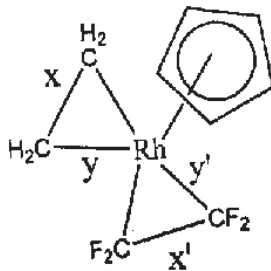
(۲)  $1 > 3 > 2$

(۳)  $2 > 3 > 1$

(۴)  $2 > 1 > 3$

## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

۶- در کدام گزینه طول پیوندها به طور صحیح مقایسه شده‌اند؟



(۱)  $x' > x, y' > y$

(۲)  $x' > x, y' < y$

(۳)  $x' < x, y' > y$

(۴)  $x' < x, y' < y$

۷- کدام یک از گونه‌های زیر، با  $[(\eta^3 - C_3H_5)Cr(CNMe)_5]^{3+}$  هم لپ است؟

(۱) C

(۲)  $SH^-$

(۳)  $CH_3^+$

(۴)  $SiH_4$

۸- ترم طیفی حالت پایه برای کمپلکس‌های  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  و  $[CoF_6]^{3-}$  به ترتیب عبارتند از:

(۱)  ${}^5T_{2g}$  و  ${}^1A_{1g}$

(۲)  ${}^5E_g$  و  ${}^1A_{1g}$

(۳)  ${}^5T_{2g}$  و  ${}^1T_{2g}$

(۴)  ${}^5T_{2g}$  و  ${}^5T_{2g}$

۹- در یک کمپلکس  $ML_8$  با ساختار مکعبی که آرایش الکترونی فلز  $d^4$  و L لیگاندی با خاصیت  $\sigma$ -donor باشد، بالاترین اوربیتال (های) اشغال شده آن کدام است؟

(۱)  $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

(۲)  $(d_{z^2}, d_{yz}, d_{xz})$

(۳)  $(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$

(۴)  $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$

۱۰- کدام یک از مکانیسم‌های زیر می‌تواند ایزومرهای  $\Delta$  و  $\Lambda$  کمپلکس  $[Co(en)_3]^{3+}$  را بدون شکستن پیوند به هم تبدیل کند؟

(۱) Berry pseudorotation

(۲) trigonal twist

(۳) rhombic twist

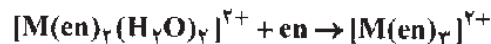
(۴) هم rhombic twist و هم trigonal twist

# پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

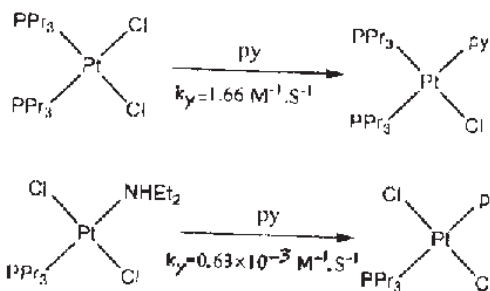
11- در کمپلکس‌های هشت وجهی دارای لیگاندهای دو دندانه، با استفاده از کدام یک از شیوه‌های زیر می‌توان مکانیسم پیچشی تبدیل ایزومرها به یکدیگر را از هم تشخیص داد؟

- (1) استفاده از یلاریمتر در بررسی مسیر واکنش
- (2) استفاده از داده‌های ترمو دینامیکی  $\Delta V^*$  و  $\Delta S^*$
- (3) استفاده از لیگاندهای دو دندانه نامتقارن و مطالعه‌ی ایزومری آن‌ها
- (4) استفاده از لیگاندهای دو دندانه متقارن و مطالعه‌ی ایزومری آن‌ها

12- ثابت تعادل واکنش زیر برای کدام یک از یون‌های زیر بزرگتر است؟ (همگی پر اسپین هستند)



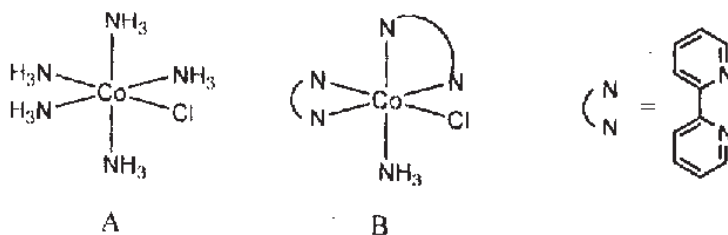
- (1)  $Ni^{2+}$
- (2)  $Co^{2+}$
- (3)  $Mn^{2+}$
- (4)  $Cu^{2+}$



13- علت اختلاف ثابت‌های سرعت در واکنش‌های زیر چیست؟

- (1) اثر ترانس  $PPr_3$  بیشتر از  $NHEt_3$  است.
- (2) گروه  $NHEt_3$  ترک‌کنندگی ضعیف‌تری نسبت به  $Cl$  دارد.
- (3) ترانس سبب افزایش ثابت سرعت یکی از واکنش‌ها می‌شود.
- (4) پایداری ترمودینامیکی سبب افزایش سرعت می‌شود.

14- سرعت واکنش هیدرولیز بازی کدام کمپلکس زیر بیشتر است؟



- (1) کمپلکس A
- (2) کمپلکس B
- (3) سرعت یکسان دارند.
- (4) قابل مقایسه نیستند.

15- در تعیین نوع مکانیسم انتقال الکترون از نسبت  $\frac{k(NCS^-)}{k(N_3^-)}$  می‌توان استفاده کرد. این نسبت در مکانیسم فضای خارجی

..... و در مکانیسم فضای داخلی ..... می‌باشد.

- (1) کوچک‌تر از یک، تقریباً برابر یک
- (2) بزرگ‌تر از یک، کوچک‌تر از یک
- (3) تقریباً برابر یک، کوچک‌تر از یک
- (4) تقریباً برابر یک، بسیار بزرگ‌تر از یک

## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

۱۶- واکنش هر یک از کمپلکس‌های زیر با  $\text{Cr(II)}$  کاهش کبالت (III) را موجب می‌شود.



سرعت A و B نسبت به هم چگونه است؟

(۱) سرعت A از B بیشتر است زیرا امکان کی لیت  $\text{Cr}^{\text{III}}$  وجود دارد.

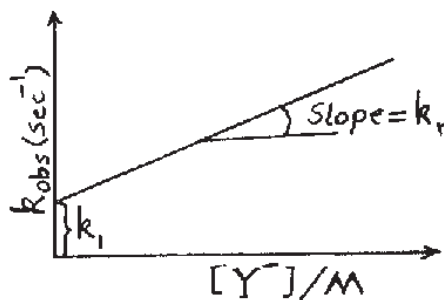
(۲) سرعت B از A بیشتر است زیرا امکان کی لیت  $\text{Cr}^{\text{III}}$  وجود دارد.

(۳) سرعت هر دو تقریباً برابر است چون هر دو CO دارند.

(۴) سرعت هر دو تقریباً برابر است چون حمله روی O متصل به CO صورت می‌گیرد.

۱۷- نمودار زیر نشانگر کدام مکانیسم است؟

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[Y^-]$$



(۱) مکانیسم تفکیکی D با دو مسیر متفاوت، یکی استخلاف مستقیم و دیگری واکنش برگشتی.

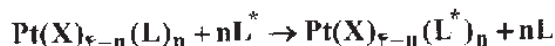
(۲) مکانیسم  $I_d$  با دو مسیر، یکی استخلاف مستقیم و دیگری از طریق زوج یون.

(۳) مکانیسم  $I_a$  با دو مسیر، یکی استخلاف مستقیم و دیگری از طریق زوج یون.

(۴) مکانیسم تجمعی (A) با دو مسیر متفاوت، یکی استخلاف مستقیم (X) در کمپلکس به وسیله  $(Y^-)$  و دیگری استخلاف لیگاند با دخالت حلال.

۱۸- پارامترهای فعالیت برای واکنش‌های زیر داده شده است. در هر دو واکنش حد واسطه قابل شناسایی نبوده است. براساس

اطلاعات داده شده چه مکانیسمی را برای هر واکنش پیش‌بینی می‌کنید؟



Complex	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K.mole)	$\Delta V^\ddagger$ (cm <sup>3</sup> /mole)
A $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	90	-43	-4/6
B $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{L})_2]$	84	-1	+4/9



A =  $I_a$  , B = D (۲)

A =  $I_a$  , B =  $I_d$  (۱)

A =  $I_d$  , B =  $I_a$  (۴)

A = A , B = D (۳)

## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

- 19- در واکنش انتقال الکترون  $(NH_3)_5Co-O-C-Me + Cr^{2+} \rightarrow (NH_3)_5Co-O-C(=O)Me + Cr^{3+}$  ، با کاهش pH محیط واکنش، سرعت واکنش ..... یافته و مکانیسم انتقال الکترون از فضای ..... تغییر می‌کند.
- (1) کاهش - داخلی به فضای خارجی  
 (2) کاهش - خارجی به فضای داخلی  
 (3) افزایش - خارجی به فضای داخلی  
 (4) افزایش - داخلی به فضای خارجی

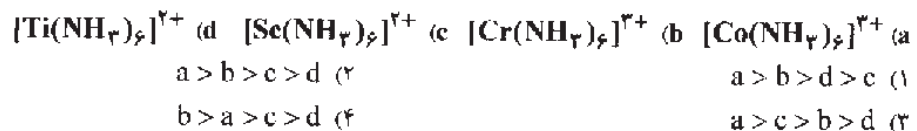
- 20- در واکنش  $[Cr(NCS)_6]^{3-} + \text{حلال} \rightarrow [Cr(NCS)_5\text{حلال}]^{2-} + NCS^-$  ، مقادیر ثابت سرعت در حلال‌های گوناگون داده شده است. مقادیر ثابت سرعت، نشان دهنده کدام مکانیسم است؟

حلال	$k(s^{-1})$
DMA	$9/5 \times 10^{-5}$
DMF	$12/4 \times 10^{-5}$
DMSO	$6/2 \times 10^{-5}$

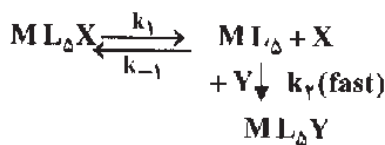
- (1) چون حلال غلظت بالایی دارد بنابراین مکانیسم D می‌باشد.  
 (2) چون دو قطبی حلال‌ها متفاوت است بنابراین مکانیسم آن‌ها متفاوت است.  
 (3) چون تفاوت ثابت سرعت‌ها کم است بنابراین مکانیسم تجمعی (A) است.  
 (4) چون تفاوت ثابت سرعت وارد شدن حلال‌ها در کمپلکس کم است بنابراین مکانیسم تفکیکی (D) می‌باشد.

- 21- واکنش  $[ZrCl_4(dppe)]$  (دی فنیل فسفینواتان  $dppe$ ) با  $Mg(CH_3)_2$  تولید  $[Zr(CH_3)_4(dppe)]$  می‌کند. طیف NMR حاکی از آن است که گروه‌های متیل با هم معادلند. چه ساختاری را برای این کمپلکس پیشنهاد می‌کنید؟
- (1) هشت وجهی (ایزومر سیس)  
 (2) مکعبی  
 (3) منشور مثلثی  
 (4) دو هرمی با قاعده مثلث

- 22- ترتیب انرژی فعال‌سازی میدان لیگاند (LFAE) کمپلکس‌های زیر در یک واکنش جانشینی کدام است؟



- 23- در واکنش جانشینی زیر و با فرض حالت ایستا (steady state) کدام یک از معادلات زیر برای غلظت  $[ML_\delta]$  صادق است؟



$$[ML_\delta] = \frac{k_1[ML_\delta X] + k_{-1}}{k_{-1}[X] + k_2[Y]} \quad (2)$$

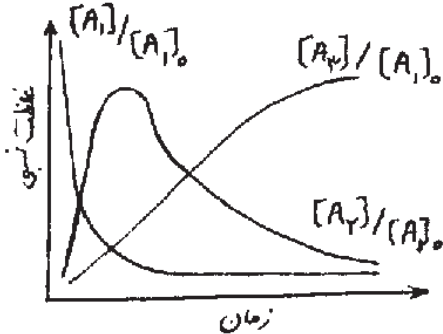
$$[ML_\delta] = \frac{k_2[ML_\delta][X]}{k_{-1}[X] + k_1} \quad (1)$$

$$[MI_\delta] = \frac{k_1[ML_\delta X] + k_2}{k_{-1}[X] + k_2[Y]} \quad (4)$$

$$[ML_\delta] = \frac{k_1[ML_\delta X]}{k_{-1}[X] + k_2[Y]} \quad (3)$$

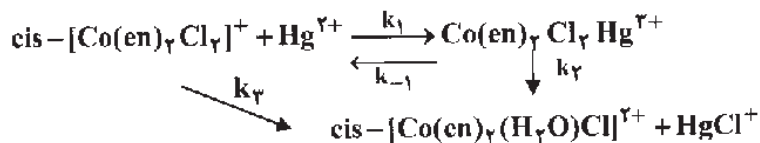
## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

۲۴- برای واکنش متوالی (Consecutive)  $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$  نمودار زیر به دست آمده است. این نمودار بیانگر آن است که:



- (۱)  $k_1 > k_2$  است و سرعت تشکیل حد واسط به صورت  $e^{-k_2 t}$  است.  
 (۲)  $k_1 > k_2$  است و سرعت تشکیل حد واسط به صورت  $(1 - e^{-k_1 t})$  است.  
 (۳)  $k_1 < k_2$  است و سرعت تشکیل حد واسط به صورت  $(1 - e^{-k_1 t})$  است.  
 (۴)  $k_1 < k_2$  است و سرعت تشکیل حد واسط به صورت  $e^{-k_2 t}$  است.

۲۵- واکنش جانشینگی کلر در کمپلکس کبالت زیر از دو مسیر نشان داده شده صورت می‌گیرد. قانون سرعت واکنش به چه صورتی خواهد بود اگر واکنش از مسیر  $k_2$  بگذرد؟



$$V = k_2 [\text{Hg}^{2+}] [\text{Co}(\text{III})]_0 \quad (۱)$$

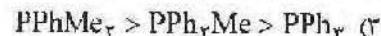
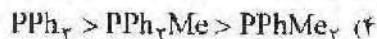
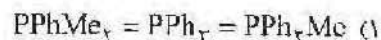
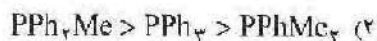
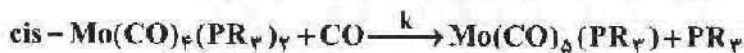
$$V = \frac{a[\text{Hg}^{2+}][\text{Co}(\text{III})]_0}{1 + K[\text{Hg}^{2+}]} ; a = k_2 \quad (۲)$$

$$V = k_2 K [\text{Hg}] [\text{Co}(\text{III})]_0 \quad (۳)$$

$$V = \frac{a[\text{Hg}^{2+}][\text{Co}(\text{III})]_0}{1 + K[\text{Hg}^{2+}]} ; a = k_2 K \quad (۴)$$

## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

۲۶- اگر واکنش زیر از مکانیزم تفکیکی تبعیت کند، ترتیب سرعت واکنش با تغییر  $PR_3$  چگونه خواهد بود؟



۲۷- ثابت‌های سرعت واکنش آناسیون کمپلکس  $[Co(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}$  در جدول زیر داده شده است. چه مکانیسمی را برای آن پیشنهاد می‌کنید؟

L	k(sec <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O	۱۰×۱۰ <sup>-۵</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	۲٫۲×۱۰ <sup>-۵</sup>
Cl <sup>-</sup>	۲٫۱×۱۰ <sup>-۵</sup>
NCS <sup>-</sup>	۱٫۶×۱۰ <sup>-۵</sup>

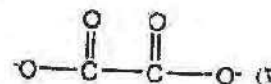
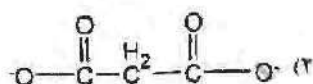
I<sub>a</sub> (۱)

S<sub>N</sub>1CB (۲)

مکانیسم تجمعی A (۳)

مکانیسم تفکیکی D (۴)

۲۸- ثابت پایداری کمپلکس  $[Co(O \overset{\curvearrowright}{O})_3]^{2-}$  با کدام یک از لیگاندهای دو دندانه  $(O \overset{\curvearrowright}{O})^{2-}$  بیشتر است؟



۲۹- انتظار می‌رود از میان گونه‌های زیر کدام گونه کمترین و کدام گونه بیشترین سرعت جابه‌جایی توسط H<sub>2</sub>O را دارا باشد؟




(۱) کمترین:  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ، و بیشترین:  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

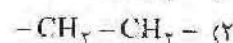
(۲) کمترین:  $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ ، و بیشترین:  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

(۳) کمترین:  $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ ، و بیشترین:  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

(۴) کمترین:  $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ ، و بیشترین:  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

۳۰- واکنش اکسایش - کاهش  $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{2-}$  و  $[Co(NH_3)_5(A)]^{2+}$  از طریق مکانیسم فضای داخلی است.

چنانچه گروه فاصله انداز A مولکولی به فرمول  باشد این واکنش با کدام گروه X از همه کندتر است؟

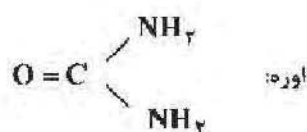




## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

۳۱- آورده می‌تواند از طریق ازت یا از طریق اکسیژن به یک فلز کوئوردینه شود. مانند  $[Pt(urea)_2Cl_2]$  و  $[Cr(urea)_6]Cl_3$ . با توجه به اطلاعات حاصل از طیف مادون قرمز که در زیر آمده است معین کنید در هر یک از کمپلکس‌های اشاره شده، آورده از کدام اتم به فلز متصل شده است؟

$[Pt(urea)_2Cl_2]$ $cm^{-1}$	آورده آزاد $cm^{-1}$	$[Cr(urea)_6]Cl_3$ $cm^{-1}$	شیوه ارتعاشی
۱۷۲۵	۱۶۸۲	۱۵۰۵	$\nu(C=O)$
۱۳۹۵	۱۴۷۱	۱۵۰۵	$\nu(C-N)$



- (۱) از سر ازت به هر دو فلز کوئوردینه شده است.
- (۲) از سر اکسیژن به هر دو فلز کوئوردینه شده است.
- (۳) از سر ازت به پلاتین و از سر اکسیژن به کروم کوئوردینه شده است.
- (۴) از سر اکسیژن به پلاتین و از سر ازت به کروم کوئوردینه شده است.

۳۲- ترتیب انرژی جهش انتقال بار در کدام یک از موارد زیر درست است؟

- (۱)  ${}_{23}VO_4^{3-} < {}_{24}CrO_4^{2-} < {}_{25}MnO_4^{-}$
- (۲)  $[Cr(NH_3)_6F]^{3+} < [Cr(NH_3)_6Cl]^{2+} < [Cr(NH_3)_6Br]^{+}$
- (۳)  $[V(CO)_6]^{-} < [Cr(CO)_6] < [Mn(CO)_6]^{+}$
- (۴)  $[VCl_4] < [MnCl_4]^{2-} < [FeCl_4]^{-}$

۳۳- کدام یک از گزینه‌های زیر در مورد جهش الکترون از اوربیتال  $b_{2g}$  به  $b_{1u}$  در  $[Re_7Cl_8]^{2-}$  که به گروه نقطه‌ای  $D_{2h}$  تعلق دارد، صحیح است؟ (در این گروه نقطه‌ای مؤلفه  $z$  به نمایش کاهش ناپذیر  $A_{1u}$  و مؤلفه‌های  $x, y$  به‌طور هم‌زمان به نمایش کاهش ناپذیر  $E_{1u}$  تعلق دارند).

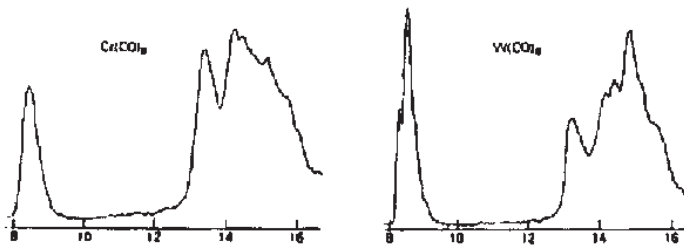
$$\psi(b_{1u}) = (1/\sqrt{2})(d_{xy}^1 - d_{xy}^2), \quad \psi(b_{2g}) = (1/\sqrt{2})(d_{xy}^1 + d_{xy}^2)$$

- (۱) یک جهش  $d-d$  و مجاز است.
- (۲) یک جهش  $d-d$  و غیرمجاز است.
- (۳) یک جهش انتقال بار و مجاز است.
- (۴) یک جهش انتقال بار و غیرمجاز است.

## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

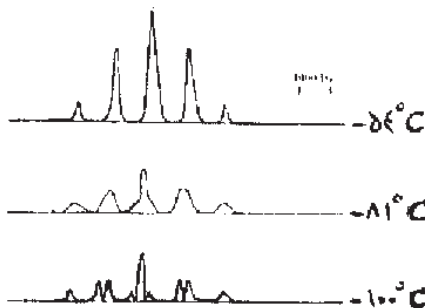
مجموعه دروس تخصصی (شیمی معدنی پیشرفته، سینتیک، ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی، طیف‌سنجی در شیمی معدنی) 2937 صفحه 10

۳۴- کدام گزینه دلیل شکافتگی بیک نشان داده شده در ناحیه  $10-18$  الکترون ولت را برای دو کمپلکس  $Cr(CO)_6$  و  $W(CO)_6$  در طیف سنجی UVPE درست نشان می‌دهد؟



- (۱) بار موثر هسته
- (۲) جفت شدن اسپین - اوربیت
- (۳) پیوند  $\pi$  برگشتی
- (۴) شیب میدان الکتریکی

۳۵- طیف  $^{31}P-NMR$  ترکیب  $(Me_2N)PF_6$  در دماهای مختلف ثبت شده و در شکل زیر نشان داده شده است. در دماهای پایین این ترکیب دارای ساختار:



- (۱) هرم با قاعده مربع است و با افزایش دما درون یوایی از خود نشان می‌دهد.
- (۲) هرم با قاعده مربع است و با افزایش دما درون یوایی کمتر می‌شود.
- (۳) دو هرمی با قاعده مثلث است و با افزایش دما ساختار آن به هرم با قاعده مربع تبدیل شده است.
- (۴) دو هرمی با قاعده مثلث است و با افزایش دما درون یوایی از خود نشان می‌دهد.

۳۶- گونه  $BH^-$  با  $CH$  هم لپ (isobal) است. فرض کنید دو جزء  $CH$  با دو  $BH^-$  در  $B_2H_6^{2-}$  جایگزین شود. مشخص کنید طیف  $^{11}B-NMR$  ترکیب (غنی از  $^{11}B$ ) چگونه است؟

$$^{11}B, I = \frac{2}{4}$$

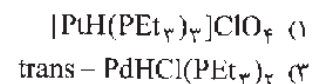
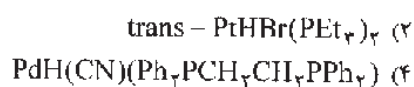
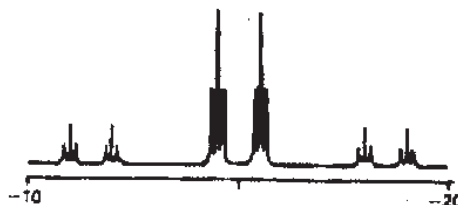
- (۱) یک دسته یکتایی و دو دسته هفت‌تایی
- (۲) یک دسته یکتایی و یک دسته سیزده‌تایی
- (۳) یک دسته هفت‌تایی و یک دسته سیزده‌تایی
- (۴) یک دسته سیزده‌تایی

۳۷- طیف  $^1H-NMR$  داده شده مربوط به کدام یک از کمپلکس‌های زیر می‌باشد؟

$$I_{Pt} = \frac{1}{4} (23\%)$$

$$I_{Pt} = 0 (67\%)$$

$$I_P = \frac{1}{4} (100\%)$$



دانلود کلیه سوالات آزمون دکتری در سایت پی اچ دی تست

# پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

۲۸- طیف  $^{31}\text{P-NMR}$  ایزومرهای *fac* و *mer* ترکیب  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3$  دارای چه الگوهایی هستند؟

$$\text{P}:\text{I} = \frac{1}{4}$$

$$\text{Cr}:\text{I} = 0$$

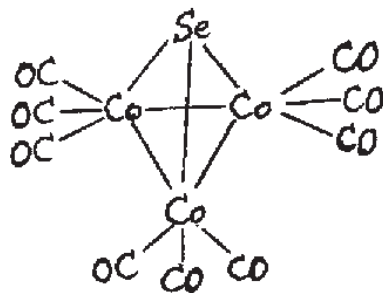
<u>fac</u>	<u>mer</u>	(۲)	<u>fac</u>	<u>mer</u>	(۱)
singlet	۱:۱, singlet		۱:۱:۱	۱:۱:۱:۱, ۱:۱	
<u>fac</u>	<u>mer</u>	(۴)	<u>fac</u>	<u>mer</u>	(۳)
singlet	۱:۲:۱, ۱:۱		۱:۲:۱	۱:۲:۱:۱, ۱:۱	

۳۹- طیف‌های  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  در ناحیه کربونیل برای ترکیب  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}_3(\text{CO})_3$  در دمای اتاق و در دمای  $-80^\circ\text{C}$  به چه صورت است؟  $\text{I}_{\text{Rh}} = \frac{1}{4}(100\%)$

$$\text{I}_{\text{Rh}} = \frac{1}{4}(100\%)$$

- (۱) در دمای اتاق به صورت یک یکتایی و در دمای  $-80^\circ\text{C}$  به صورت یک سه تایی
- (۲) در دمای اتاق به صورت یک دوتایی و یک سه تایی و در دمای  $-80^\circ\text{C}$  به صورت یک سه تایی
- (۳) در دمای اتاق به صورت یک سه تایی و در دمای  $-80^\circ\text{C}$  به صورت یک یکتایی
- (۴) در دمای اتاق به صورت یک سه تایی و در دمای  $-80^\circ\text{C}$  به صورت یک دوتایی و یک سه تایی

۴۰- تعداد نوارهای طیفی *esr* ترکیب زیر کدام است؟  $\text{I}_{\text{Co}} = \frac{7}{2}$



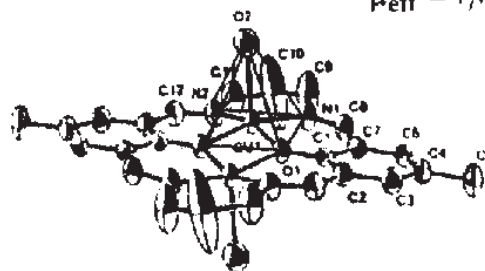
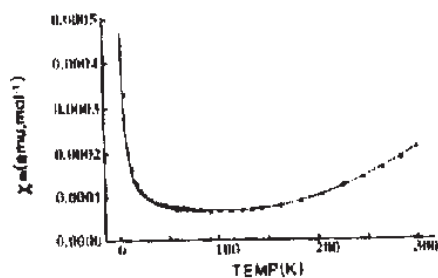
- (۱) ۳
- (۲) ۸
- (۳) ۲۲
- (۴) الکترون فرد ندارد، بنابراین در *esr* فعال نمی‌باشد.

۴۱- در طیف *epr* گونه  $S_{\frac{3}{2}}$  با ۴۰ درصد هسته‌ی  $^{33}\text{S}(\text{I} = 0)$  و ۶۰ درصد  $^{33}\text{S}(\text{I} = \frac{3}{2})$  چند خط طیفی مشاهده می‌شود؟

- (۱) ۱۲
- (۲) ۱۱
- (۳) ۷
- (۴) ۴

۴۲- ساختار بلور و اندازه‌گیری مغناطیسی پذیری  $\chi$  برای کمپلکس  $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{F}_4$  گزارش شده است. با استفاده از منحنی اندازه‌گیری مغناطیسی پذیری،  $\mu_{\text{eff}}$  برای این کمپلکس (که شکل آن در زیر داده شده است) در دمای  $300\text{K}$  چقدر است؟ (فاکتور تصحیح پذیرش دیا مغناطیس  $\chi_{\text{Dia}}$  برای این کمپلکس برابر  $9 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$  است).

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83 (\chi_{\text{para}} \cdot T)^{1/2}$$

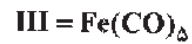
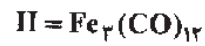
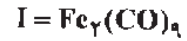
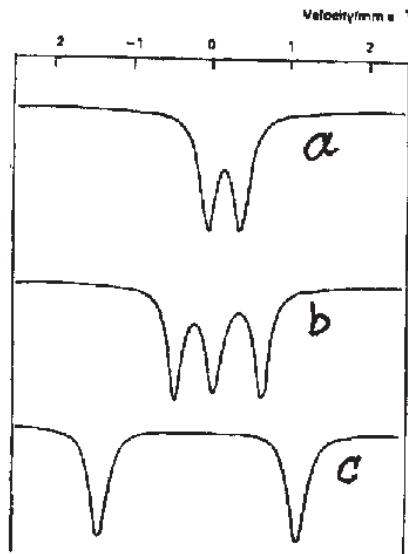


- (۱) صفر
- (۲) ۰.۵ B.M
- (۳) ۱ B.M
- (۴) ۱.۵ B.M

## پی اچ دی تست ، وب سایت تخصصی آزمون دکتری

مجموعه دروس تخصصی (شیمی معدنی پیشرفته، سینتیک، ترمودینامیک و مکانیزم واکنش‌های معدنی، طیف‌سنجی در شیمی معدنی) 2931 صفحه ۱۲

۴۳- طیف‌های موزیاور سه گونه زیر در شکل مقابل ارائه شده است. کدام گزینه در مورد نسبت دادن طیف‌ها به کمپلکس‌ها صحیح است؟



$$I = a, II = c, III = b \quad (1)$$

$$I = b, II = c, III = a \quad (2)$$

$$I = a, II = b, III = c \quad (3)$$

$$I = c, II = b, III = a \quad (4)$$

۴۴- کدام گزینه در مورد طیف موزیاور محصول حاصل از واکنش آهن (II) سولفات با پتاسیم هگزا سیانوفرات (III) درست است؟

(1) آهن (II) اثر قطبی ندارد و آهن (III) اثر چهار قطبی نشان می‌دهد.

(2) آهن (II) اثر قطبی دارد و آهن (III) اثر چهار قطبی نشان نمی‌دهد.

(3) هر دو آهن اثر چهار قطبی نشان نمی‌دهند.

(4) هر دو آهن اثر چهار قطبی نشان می‌دهند.

۴۵- کدام یک در طیف NQR کمپلکس‌های  $[\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$  و  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  صحیح است؟

$$(^{59}\text{Co} (100\%), I = \frac{7}{2}), ^{56}\text{Fe}, I = 0$$

(1) در طیف NQR کمپلکس  $[\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$  سه خط طیفی مشاهده می‌شود.

(2) از آنجا که هر دو کمپلکس از نظر الکترونی و ساختار مشابه می‌باشند، دارای الگوی طیفی NQR مشابهی می‌باشند.

(3) میزان انحراف بار از حالت کروی (EFG) در هر دو کمپلکس برابر صفر است.

(4) در طیف NQR کمپلکس  $[\text{Co}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]^+$  هشت خط طیفی مشاهده می‌شود.