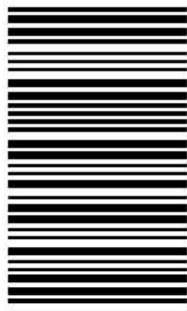


کد کنترل

253

F



253F

## آزمون (نیمه‌متمرکز) 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 تجزیه  
(کد ۲۲۱۳)

جدول مواد امتحانی، تعداد، شماره سؤال‌ها و زمان پاسخ‌گویی

مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره	زمان پاسخ‌گویی
مجموعه دروس تخصصی: - شیمی تجزیه پیشرفته - اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای ۱ - الکتروشیمی تجزیه‌ای	۴۵	۱	۴۵	۱۵۰ دقیقه

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

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

\* 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، یکسان بودن 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- مقداری پودر سوختگی به‌منظور تعیین مقدار ماده مؤثر آن در اسید حل و به حجم  $250\text{ mL}$  رسانده شد. یک حجم  $25\text{ mL}$  از آن به ارلن منتقل و با افزودن  $10\text{ mL}$  محلول بافر  $\text{pH} = 7$ ، به‌وسیله محلول استاندارد  $0.025\text{ M}$  EDTA تیترو گردیده است. هرگاه در این تیتراسیون  $10\text{ mL}$  محلول EDTA مصرف شود، مقدار میلی‌گرم روی سولفات به ازای  $5\text{ mL}$  از محلول پودر کدام است؟  
( $\text{Zn} = 65.4$  ,  $\text{S} = 32$  ,  $\text{O} = 16\text{ g/mol}$ )

(۱) ۵۷/۶

(۲) ۸۰/۷

(۳) ۲۸۸/۲

(۴) ۴۰۳/۵

۲- مقادیر قند موجود در نوشابه توسط دو تجزیه‌گر بررسی و نتایج زیر به‌دست آمده است. برای بررسی داده شماره ۳ تجزیه‌گر اول، بررسی داده‌های ستون ۶ دو تجزیه‌گر و مقایسه داده‌های ستون ۷ دو تجزیه‌گر به‌ترتیب چه آزمون‌هایی مورد نیاز است؟

	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
انحراف معیار		$\bar{\alpha}$						
تجزیه‌گر ۱	۰/۱۰	۱/۰۵	۱/۰۵	۰/۹۸	۱/۲۲	۰/۹۹	۱/۰۲	
تجزیه‌گر ۲	۰/۰۳	۰/۹۱	۰/۸۷	۰/۹۳	۰/۹۵	۰/۸۹	۰/۹۲	

(۱) آزمون F، آزمون t، آزمون Q

(۲) آزمون Q، آزمون t، آزمون F

(۳) آزمون F، آزمون t، آزمون Q

(۴) آزمون Q، آزمون t، آزمون F

۳- اگر مقادیر حاصل از تکرار فرایند تیتراسیون به‌طور نرمال توزیع شده باشند و مقدار میانگین آن  $10.15\text{ mL}$  و انحراف استاندارد آن  $0.2\text{ mL}$  باشد، در این صورت چه کسری از اندازه‌گیری‌ها (برحسب درصد) در گستره حجمی  $10.12\text{ mL}$  و  $10.20\text{ mL}$  قرار می‌گیرند؟

$$\begin{pmatrix} F(-1.5) = 0.067 \\ F(2.5) = 0.994 \end{pmatrix}$$

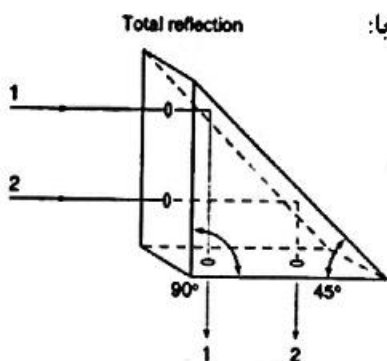
(۱) ۶/۷۰

(۲) ۹۲/۷۰

(۳) ۹۹/۴۰

(۴) ۱۰۰/۰۰

- ۴- منشور نشان داده شده در شکل زیر به منظور انعکاس کامل نور در زاویه ۹۰ درجه در دستگاه‌های طیف‌سنجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیچ سطحی از این منشور هم نقره‌اندود نشده است. چنانچه ضریب شکست هوا یک در نظر گرفته شود، حداقل ضریب شکست منشور ( $n_p$ ) برای انعکاس کامل برابر است با:



$$n_p < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1)$$

$$n_p > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$n_p < \sqrt{2} \quad (3)$$

$$n_p > \sqrt{2} \quad (4)$$

- ۵- فرض کنید توری (Grating) دارای ۸۰ شیار در هر میلی‌متر باشد و به طول ۱۰ میلی‌متر آن نور تابانده شود، در این صورت دو خط طیفی مجاور چه مقدار (برحسب  $\mu\text{m}$ ) باید از هم فاصله داشته باشند تا جداسازی صورت پذیرد؟ (میانگین دو خط طیفی در  $10000 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد و جداسازی را برای مرتبه اول در نظر بگیرید.)

$$0.125 \quad (1)$$

$$0.800 \quad (2)$$

$$1.250 \quad (3)$$

$$8.00 \quad (4)$$

- ۶- اگر اسید ضعیف  $\text{HIn}$  و باز مزدوج آن ( $\text{In}^-$ ) در طول موج  $\lambda$  هر دو دارای جذب باشند، کدام رابطه بیانگر غلظت ( $\text{In}^-$ ) در محلول می‌باشد؟

$$[\text{In}^-] = \frac{A_{\text{In}} - A}{b(\epsilon_{\text{HIn}} - \epsilon_{\text{In}})} \quad (1)$$

$$[\text{In}^-] = \frac{A_{\text{In}} - A}{b(\epsilon_{\text{In}} - \epsilon_{\text{HIn}})} \quad (2)$$

$$[\text{In}^-] = \frac{A - A_{\text{HIn}}}{b(\epsilon_{\text{HIn}} - \epsilon_{\text{In}})} \quad (3)$$

$$[\text{In}^-] = \frac{A - A_{\text{HIn}}}{b(\epsilon_{\text{In}} - \epsilon_{\text{HIn}})} \quad (4)$$

- ۷- طیف جرمی حاصل برای یک ماکرو مولکول در یک محلول اسیدی با استفاده از اسپکترومتر جرمی مجهز به منبع یونش الکترو افشانه‌ای و تجزیه‌گر جرمی چهار قطبی، منجر به تولید ۹ پیک برای جرم‌های  $\text{MHn}^{n+}$  شده است. اگر  $\frac{m}{z}$  مربوط به اولین و دومین پیک به ترتیب ۱۲۹۱ و ۱۱۹۱ باشند. جرم مولکولی ترکیب مورد بررسی تقریباً برابر است با:

$$13740 \quad (1)$$

$$14280 \quad (2)$$

$$15480 \quad (3)$$

$$16240 \quad (4)$$

- ۸- در مقایسه دو طیف‌سنجی رامان و IR، کدام گزینه درست است؟  
 (۱) حساسیت در طیف‌سنجی رامان کم و بیش مشابه طیف‌سنجی IR است.  
 (۲) حرکت‌هایی در رامان فعالند که در آن‌ها ممان دو قطبی دائمی مولکول تغییر نکند.  
 (۳) در طیف‌سنجی رامان انرژی فوتون‌های منبع تابش معمولاً بیش از تفاوت سطوح انتقالی است.  
 (۴) در طیف‌سنجی رامان همه انتقالات فعال در IR را معمولاً می‌توان مشاهده کرد.

- ۹- ضریب جذب ماده فلورسانس کننده A برابر  $1 \times 10^4$  و بازده کوانتومی آن برابر ۰/۰۱ است. ضریب جذب ماده فلورسانس کننده B برابر  $1 \times 10^3$  و بازده کوانتومی آن برابر ۰/۱ است. نسبت حساسیت ماده A به B برابر است با:

(۱) ۰/۱

(۲) ۱

(۳) ۱۰

(۴) ۱۰۰

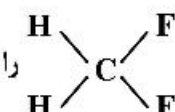
- ۱۰- همه موارد زیر در خصوص اسپکترومتری FT-IR درست است، به جز:

(۱) به واسطه اینکه شدت جذب در FT-IR زیاد بوده و پیک‌ها تیز هستند امکان کاربردهای کمی هم بیشتر از IR معمولی است.

(۲) نوار جذبی ارتعاشی C-C، C=C و C≡C به ترتیب در اعداد موجی بالاتر ظاهر می‌شوند.

(۳) در دستگاه‌های دو پرتویی، نوسانات منبع تابش و آشکارساز قابل جبران شدن هستند.

(۴) تداخل سنج مایکلسون فرکانس‌های کوچک را به فرکانس‌های بزرگتر و قابل تشخیص تبدیل می‌کند.

- ۱۱- مولکول  را در نظر بگیرید. طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  آن در صورتی که کوپلاز صورت گیرد، چگونه خواهد بود؟

$$I_{(\text{H})} = \frac{1}{4}, I_{(\text{F})} = \frac{1}{4}, J_{\text{CH}} > J_{\text{CF}} \neq 0$$

(۲) دو پیک سه‌تایی

(۱) سه پیک سه‌تایی

(۴) دو پیک چهارتایی

(۳) یک پیک سه‌تایی

- ۱۲- چند مورد از عوامل زیر غالباً باعث کاهش جداسازی در روش‌های کروماتوگرافی می‌شوند؟

- کاهش حجم تزریقی نمونه (GC)

- کاهش سرعت تزریق نمونه (GC)

- کاهش اندازه ذرات پرکننده ستون (HPLC)

- کاهش ضخامت فاز ساکن (HPLC)

- کاهش دما تا نزدیکی نقطه جوش گونه کم فرار (GC)

- کاهش گروه‌های انتهایی باقی‌مانده در فاز ساکن (HPLC)

(۱) ۱

(۲) ۲

(۳) ۳

(۴) ۴

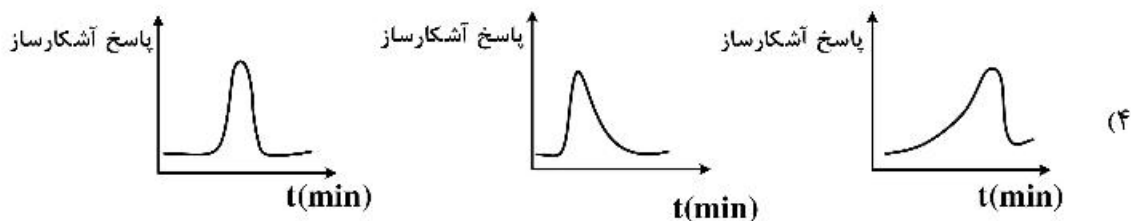
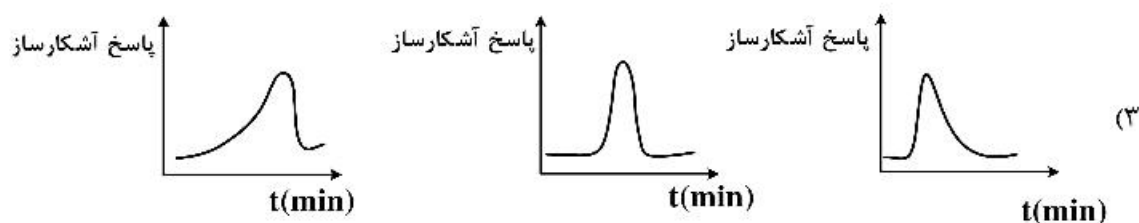
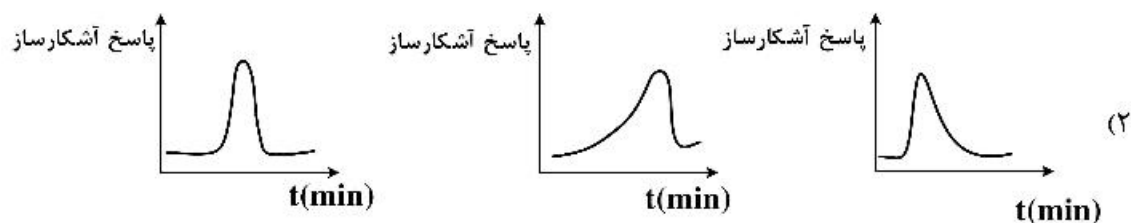
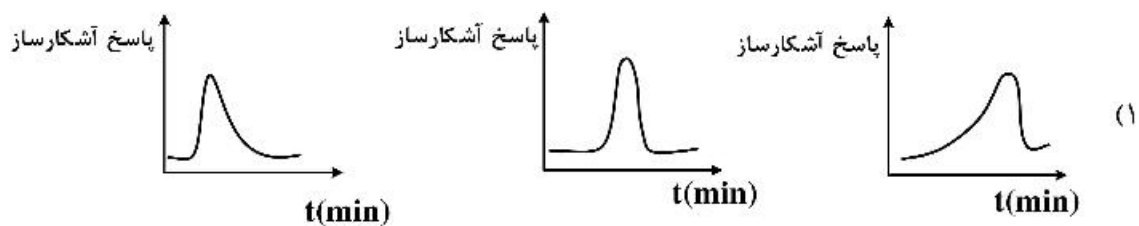
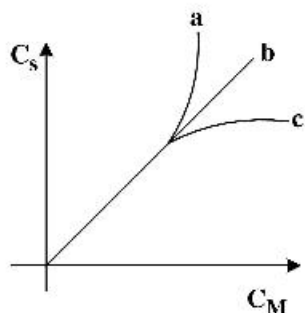
۱۳- در روش کروماتوگرافی موئینه‌ای الکتروسینتیکی مایسلی همه عوامل در جداسازی گونه‌ها نقش دارند، به جز:

(۱) استخراج به فاز مایسلی (۲) تفاوت در سرعت تحرک یون‌ها

(۳) تشکیل زوج یون‌ها و تحرک الکترواسمزی آن‌ها (۴) تحرک مایسل‌ها به واسطه نیروهای الکتروفوریتیک

۱۴- با توجه به نمودار تغییرات غلظت گونه در فاز ساکن ( $C_S$ ) به غلظت گونه در فاز متحرک ( $C_M$ )، کدام گزینه

بیانگر رفتارهای کروماتوگرافی مورد انتظار به ترتیب برای نمودارهای  $a$ ،  $b$  و  $c$  از راست به چپ می‌باشد؟



۱۵- در یک ستون پر شده  $GLC$  به طول  $۳۶\text{ cm}$  زمان‌های بازداری ترکیبات متیل سیکلوهگزان و متیل سیکلوهگزن به ترتیب  $(۵/۶)$  و  $(۵/۸)$  دقیقه است (اعداد داخل پرانتز پهنای پیکها هستند). چنانچه بخواهیم قدرت جداسازی به  $۱/۵$  افزایش یابد، طول ستون جدید باید چند سانتی‌متر باشد؟

(۱) ۴

(۲) ۹

(۳) ۱۶

(۴) ۸۱

۱۶- در رابطه با نشر الکترون اوژه، همه عبارات‌های زیر صحیح اند، به جز:

(۱) انرژی سینتیکی الکترون اوژه مربوط به خط  $KLL$  برابر با  $E_{bK} - 2E_{bL}$  است.

(۲) انرژی سینتیکی الکترون اوژه مربوط به خط  $MNN$  برابر با  $E_{bM} - E_{bN} - W$  است.

(۳) در عناصر با عدد اتمی پایین‌تر از ۱۰، نشر الکترون اوژه بر فلورسانسی پرتو  $X$  ترجیح داده می‌شود.

(۴) انرژی سینتیکی الکترون اوژه مستقل از انرژی پرتو اولیه فوتون یا الکترونی است.

۱۷- در مقایسه دو منبع اتمی کردن / تحریک قوس و جرقه الکتریکی کدام عبارت درست است؟

(۱) حساسیت و تکرارپذیری قوس الکتریکی بیشتر است.

(۲) حساسیت و تکرارپذیری جرقه الکتریکی بیشتر است.

(۳) حساسیت قوس بیشتر و تکرارپذیری جرقه بیشتر است.

(۴) حساسیت جرقه بیشتر و تکرارپذیری قوس بیشتر است.

۱۸- نوری با طول موج  $\lambda_1$ ، با زاویه فرودی  $\theta_1$  از محیطی با ضریب شکست  $\eta_1$  وارد محیطی با ضریب شکست  $\eta_2$  می‌شود. اگر  $\eta_2 > \eta_1$  باشد، کدام یک از روابط زیر صحیح است؟ (سرعت  $v =$ )

$$(۱) \lambda_2 > \lambda_1, \theta_2 < \theta_1, v_2 < v_1$$

$$(۲) \lambda_2 > \lambda_1, \theta_2 < \theta_1, v_2 > v_1$$

$$(۳) \lambda_2 < \lambda_1, \theta_2 < \theta_1, v_2 < v_1$$

$$(۴) \lambda_2 < \lambda_1, \theta_2 > \theta_1, v_2 > v_1$$

۱۹- کدام عبارت در رابطه با طیف نشری اتمی درست است؟

با افزایش زمان آسایش سطوح برانگیخته الکترونی، .....

(۱) طول موج خط نشری بیشتر می‌شود.

(۲) پهنای خط نشری بیشتر می‌شود.

(۳) طول موج خط نشری کمتر می‌شود.

(۴) پهنای خط نشری کمتر می‌شود.

۲۰- دلیل غیرخطی شدن منحنی‌های کالیبراسیون (در روش‌های نشر اتمی شعله) در غلظت‌های بالا و پایین به ترتیب چیست؟

(۱) تابش‌های هرز، خودجذبی / یونش، عدم پاسخ مناسب آشکارساز

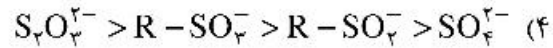
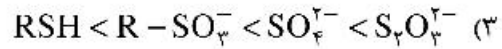
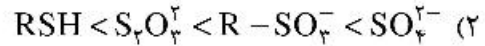
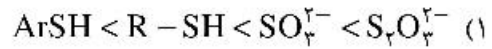
(۲) تغییر ویسکوزیته، تکفام نبودن تابش / خودجذبی، نشر زمینه‌ای شعله

(۳) پهن‌شدگی داپلری و فشاری، یونش / نویز آشکارسازها، محدودیت‌های جداکننده طول موج

(۴) اتمی نشدن کامل، تابش‌های هرز / نشر زمینه‌ای شعله، پهن‌شدگی داپلری

- ۲۱- در طیف نشری اشعه X ساطع شده از عناصر رادیو اکتیو، به طور کلی برای هر عنصر، طول موج سری L ..... از سری K است و با افزایش عدد اتمی عناصر، طول موج سری‌های L و K ..... می‌یابد.
- (۱) بلندتر، افزایش  
(۲) بلندتر، کاهش  
(۳) کوتاه‌تر، افزایش  
(۴) کوتاه‌تر، کاهش
- ۲۲- در دستگاه‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی، برای مدولاسیون (modulation) منبع نور از مدولاتورهای (modulators) الکترواپتیک استفاده می‌شود. اساس کار این نوع مدولاتورها کدام است؟
- (۱) میدان الکتریکی القا شده از سیم‌پیچ مدولاتور، شدت جریان عبوری را تغییر می‌دهد.  
(۲) میدان الکتریکی القا شده به مدولاتور، باعث جذب تابش منبع توسط مدولاتور می‌شود.  
(۳) با اعمال میدان الکتریکی از طریق مدولاتور، تابش منبع به صورت پالسی گسیل می‌یابد.  
(۴) در حضور و عدم حضور میدان الکتریکی شفافیت مدولاتور نسبت به تابش منبع تغییر می‌کند.
- ۲۳- در جذب اتمی با کوره گرافیتی اهمیت مزاحمت ..... به علت دمای بالا و اثر بافت، بیشتر از مزاحمت ..... است که با استفاده از روش ..... اصلاح می‌شود.
- (۱) جذب زمینه، نشر زمینه، زیمان  
(۲) نشر زمینه، جذب زمینه، زیمان  
(۳) جذب زمینه، نشر زمینه، بافر تابشی  
(۴) نشر زمینه، جذب زمینه، مدولاسیون منبع تابش
- ۲۴- ترتیب درست وابستگی دمایی سیگنال در مقایسه تکنیک‌های طیف‌سنجی نوری اتمی کدام است؟
- (۱) فلورسانس < نشر < جذب  
(۲) نشر < فلورسانس < جذب  
(۳) نشر < جذب < فلورسانس  
(۴) نشر < جذب ≈ فلورسانس
- ۲۵- شدت نشر یک گونه اتمی در طیف‌بینی نشر اتمی با استفاده از شعله آرام هیدروژن - هوا، به مراتب از محاسبات دمایی بیشتر است. کدام گزینه می‌تواند عامل این پدیده باشد؟
- (۱) شیمی لومینسانس  
(۲) نشر زمینه شعله  
(۳) نوسانات شدید دمایی در شعله  
(۴) نوسانات افزایشی نویز آشکارساز
- ۲۶- کدام گزینه در مقایسه کیفیت عملکرد دو منبع اتمی کردن شعله و الکتروگرمایی صحیح نیست؟
- (۱) پاسخ زمینه معمولاً در منبع الکتروگرمایی بیشتر است.  
(۲) زمان ماند اتم‌های آنالیت در مسیر نوری در الکتروگرمایی بیشتر است.  
(۳) گستره خطی اندازه‌گیری در الکتروگرمایی بیشتر است.  
(۴) طول مسیر نوری در مشعل‌های شکاف‌دار بیشتر است.

۲۷- کدام یک از گزینه‌های زیر در خصوص ترتیب انرژی اتصال (Binding Energy) الکترون ۲s اتم گوگرد در طیف XPS ترکیبات زیر درست است؟



۲۸- فلز Mn به‌عنوان استاندارد داخلی برای سنجش Fe در تکنیک نشر اتمی استفاده می‌شود. یک مخلوط استاندارد

شامل  $\frac{2}{100} \mu\text{g Mn}$  و  $\frac{2}{100} \mu\text{g Fe}$ ، نسبت سیگنال  $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}}$  معادل  $\frac{1}{100}$  را تولید می‌کند. یک مخلوط با حجم کل

$6 \text{ mL}$  از مخلوط نمودن  $5 \text{ mL}$  از محلول حاوی Fe و  $1 \text{ mL}$  محلول حاوی  $\frac{13}{5} \mu\text{g Mn}$  تهیه شده

است. سیگنال این مخلوط در طول موج رزونانسی Mn برابر  $0.128$  و در طول موج رزونانسی Fe برابر  $0.185$  ثبت

شده است. غلظت Fe در محلول مجهول اولیه برحسب  $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$  کدام است؟

(۱)  $0.85$

(۲)  $1.70$

(۳)  $3.87$

(۴)  $4.65$

۲۹- محلولی از  $I_2$  در اتانول دارای چگالی  $\frac{3}{\text{cm}^3} \text{g}$   $0.69$  است. یک لایه از این محلول به ضخامت  $1.25 \text{ cm}$  مقدار  $0.5\%$

از تابش  $K_{\alpha}$  حاصل از یک منبع Mo را عبور می‌دهد. با صرف‌نظر نمودن از جذب تابش توسط اتانول، درصد  $I_2$

موجود در محلول کدام است؟ (ضریب جذب جرمی I برابر با  $400 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$  می‌باشد.)  $(\ln(2) = 0.69)$

(۱)  $0.25$

(۲)  $0.50$

(۳)  $1.0$

(۴)  $2.5$

۳۰- در کدام روش امکان تعیین مقدار کمی عناصر به‌صورت تکی و هم‌زمان وجود دارد؟

(۱) طیف‌سنجی فلورسانس اتمی با منبع شعله

(۲) طیف‌سنجی فلورسانس اتمی با منبع الکتروگرمایی

(۳) طیف‌سنجی جذبی اتمی با منبع الکتروگرمایی

(۴) طیف‌سنجی نشری اتمی با پلاسمای جفت‌شده القایی

۳۱- کدام یک از عوامل زیر بر وسعت پنجره پتانسیل قابل کاربرد در سنجش‌های ولتامتری اثر ندارد؟

(۱) نوع حلال مورد استفاده

(۲) جنس الکترود کار مورد استفاده

(۳) غلظت الکترولیت حامل به‌کار رفته

(۴) همزدن مؤثر محلول یا چرخش الکترود



۳۲- کدام مورد بر میزان عدم اطمینان در سنجش‌های پتانسیومتری با استفاده از الکترودهای یون‌گزین غشایی اثری ندارد؟

- (۱) پتانسیل اتصال مایع ( $E_j$ )
- (۲) پتانسیل بی‌تقارنی (asymmetric)
- (۳) تغییر در نوع الکتروود مرجع به کار رفته
- (۴) غلظت بافر تثبیت قدرت یونی (TISAB)

۳۳- الکتروود یون‌گزین تهیه شده از غشاء جامد  $\text{LaF}_3$  پاسخ پتانسیل نرنستی در محدوده غلظت  $10^{-6} \text{ M}$  تا  $1 \text{ M}$  از

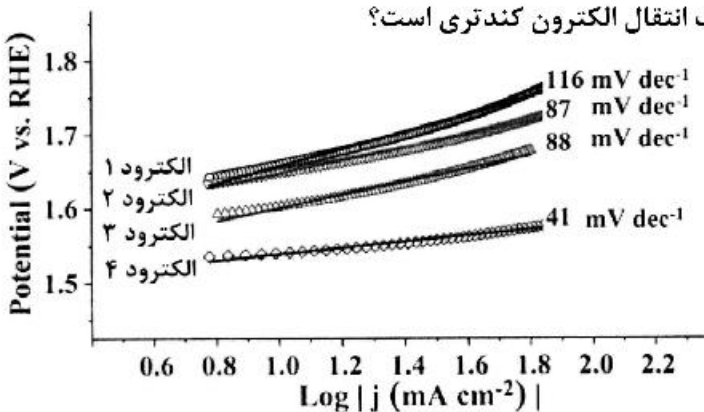
یون فلورئورید ( $\text{F}^-$ ) را نشان می‌دهد. یون هیدروکسید ( $\text{OH}^-$ ) تنها یون مزاحم جدی برای پاسخ این الکتروود می‌باشد. هرگاه در یک محلول غلظت  $\text{F}^-$  برابر با  $10^{-5} \text{ M}$  و  $k^{\text{pot}}_{\text{OH}^-, \text{F}^-} = 0.10$  باشد، حداکثر pH محلول

برای این‌که خطای اندازه‌گیری کمتر از ۱٪ باشد، چقدر است؟

- (۱) ۱۰
- (۲) ۸
- (۳) ۶
- (۴) ۴

۳۴- بر اساس منحنی‌های تافل مربوط به الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) اصلاح شده با الکتروکاتالیست‌های اکسید

فلزی مناسب (منحنی‌های زیر) برای واکنش تولید اکسیژن از اکسایش آب، به ترتیب کدام الکتروود دارای پتانسیل اضافی ( $\eta$ ) کمتر و کدام الکتروود دارای سینتیک انتقال الکترون کندتری است؟



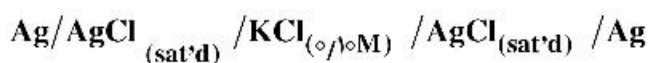
- (۱) الکتروود ۴ ، الکتروود ۴
- (۲) الکتروود ۴ ، الکتروود ۱
- (۳) الکتروود ۱ ، الکتروود ۱
- (۴) الکتروود ۱ ، الکتروود ۴

۳۵- در یک فرایند الکتروودی تک الکترونی یک زوج برگشت‌پذیر، در شرایطی که محدودیت انتقال جرم گونه‌ها وجود نداشته

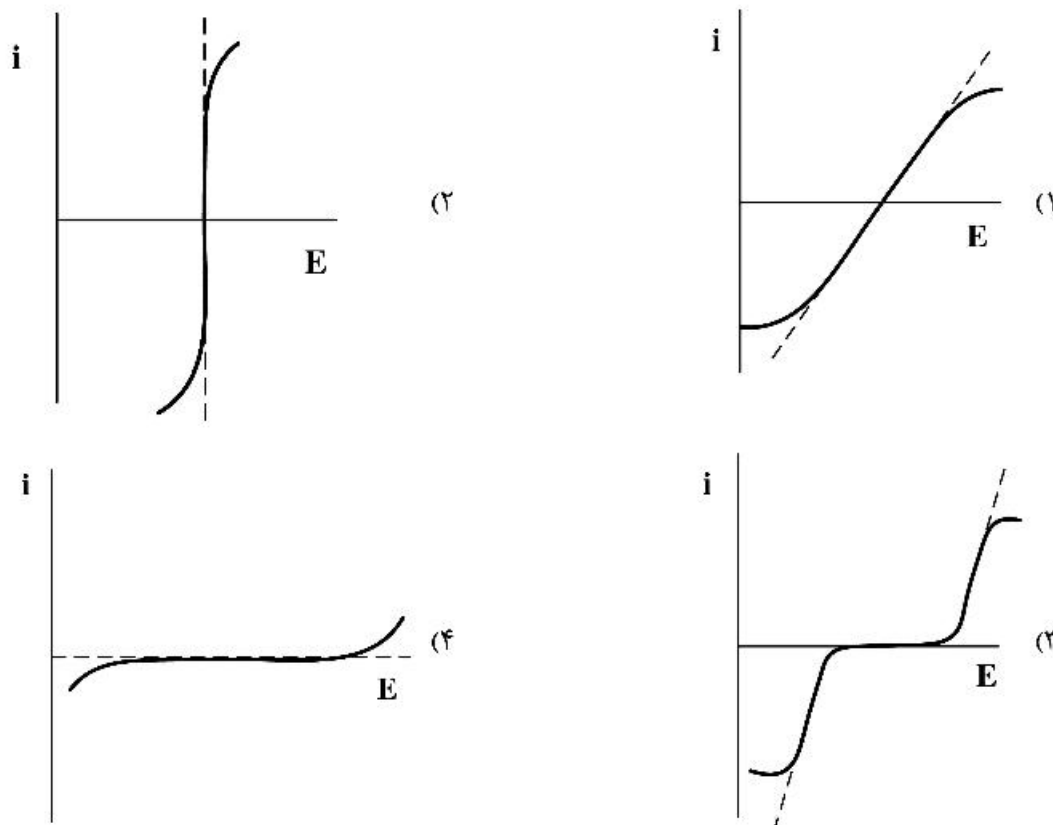
باشد، شیب منحنی  $\frac{i}{i_0}$  برحسب اضافه ولتاژ ( $\eta$ ) در پتانسیل‌های نزدیک به پتانسیل تعادل ( $E_{eq}$ ) کدام است؟

- (۱)  $-RT$
- (۲)  $-F$
- (۳)  $-\frac{RT}{F}$
- (۴)  $-\frac{F}{RT}$

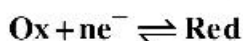
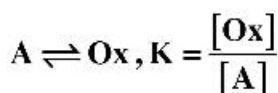
۳۶- کدام گزینه، منحنی جریان - پتانسیل مربوط به سل الکتروشیمیایی زیر را که متشکل از دو الکترود مرجع غیر پلاریزه است، در عمل به درستی نشان می‌دهد؟



(منحنی‌های خط‌چین حالت ایدئال و خط پرسیستم‌های حقیقی را بیان می‌کنند.)



۳۷- فرایند الکترودی با مکانسیم زیر را در نظر بگیرید.



همه جملات زیر در مورد رفتار ولتامتری چرخه‌ای (CV) در این فرایند درست‌اند، به جز:

(۱) پیک برگشت (آندی) به میزان کمتری تحت تأثیر پیشرفت واکنش شیمیایی قرار می‌گیرد.

(۲) جریان پیک رفت ( $i_{p,c}$ ) از مرحله انتقال الکترون تابع سینتیک واکنش شیمیایی مقدم است.

(۳) نسبت  $\frac{i_{p,c}}{i_{p,a}}$  بزرگتر از ۱ است و با کاهش سرعت روبش پتانسیل به یک میل می‌کند.

(۴) در مقادیر کم سرعت روبش پتانسیل، جریان حالت پایا و موج پله مانند برای انجام فرایند کاتدی مشاهده می‌شود.

۳۸- زوج ردوکس فروسیانید / فری‌سیانید ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ) بر روی الکتروود پلاتین دیسکی معمولی با قطر ۲mm، دارای ثابت سرعت هتروژن استاندارد ( $k^\circ$ ) برابر با  $0.1 \text{ cm s}^{-1}$  است. با کاهش قطر دیسک الکتروود پلاتین تا  $25 \mu\text{m}$ ، ثابت سرعت  $k^\circ$ :

(۱) افزایش می‌یابد.

(۲) کاهش می‌یابد.

(۳) تغییری نمی‌کند.

(۴) بسته به غلظت گونه‌های زوج ردوکس، کاهش یا افزایش می‌یابد.

۳۹- در مطالعه ولتامتری چرخه‌ای بر روی اکسایش گونه X، با افزایش سرعت روبش پتانسیل، جابه‌جایی مثبت قابل توجهی در پتانسیل پیک آندی مشاهده می‌شود. این جابه‌جایی نشان‌دهنده چیست؟

(۱) واکنش شیمیایی بعدی وجود دارد.

(۲) اکسایش ماده X برگشت‌پذیر است.

(۳) اکسایش ماده X برگشت‌ناپذیر است.

(۴) کاهش ماده X برگشت‌ناپذیر است.

۴۰- اکسایش الکتروشیمیایی ماده DPA دو الکترونی می‌باشد. مقدار جریان پیک آندی برای این ترکیب با غلظت

$0.4 \text{ mM}$  در الکتروولیت بافر فسفات در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با سطح مقطع  $26 \text{ mm}^2$  و سرعت روبش

$25 \text{ mVs}^{-1}$  برابر  $570 \mu\text{A}$  است. مقدار جریان پیک آندی در شرایطی که غلظت DPA در محلول  $1/2 \text{ mM}$  و

سرعت روبش  $100 \text{ mVs}^{-1}$  باشد، کدام است؟

(۱) ۳۰

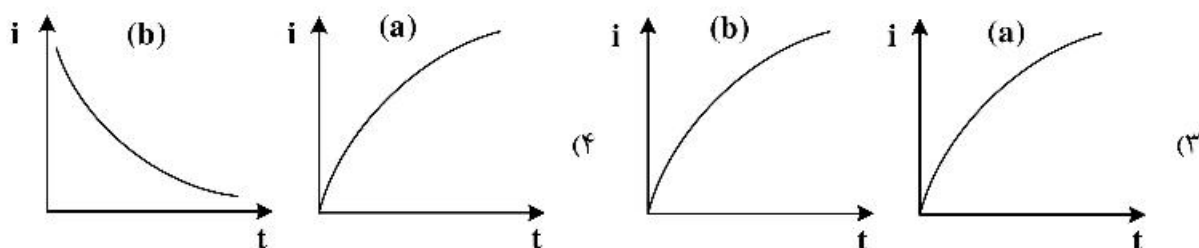
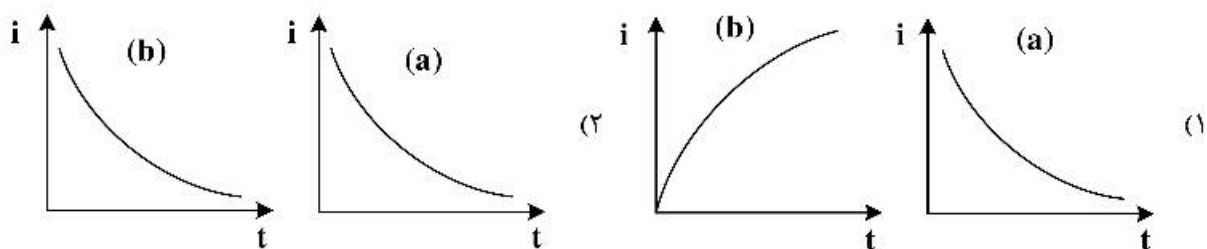
(۲) ۶۰

(۳) ۳۰۰

(۴) ۶۰۰

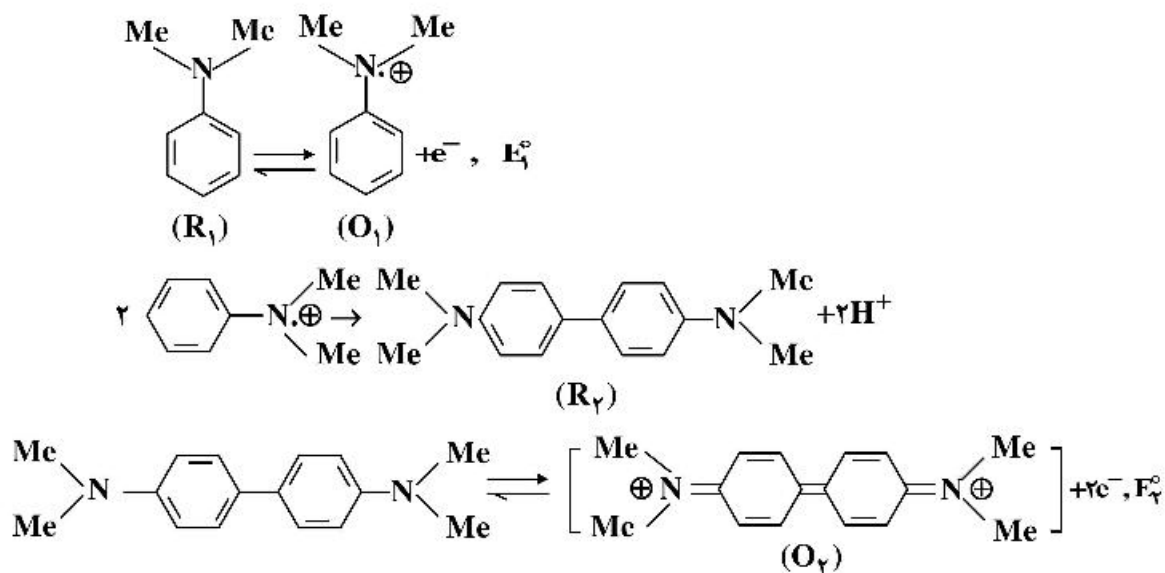
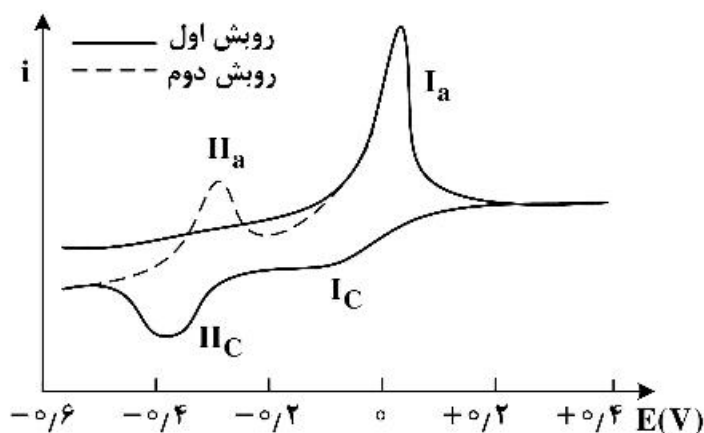
۴۱- جریان نفوذی (فاراده‌ای) در یک روش پلاروگرافی پالس تفاضلی در پتانسیل‌های نزدیک به  $F_{1/4}$ ، در طی عمر قطره

جیوه (a) و در طی عمر پالس پتانسیل (b) چگونه تغییر می‌کند؟



۴۲- ولتاموگرام چرخه‌ای زیر برای دو روبش متوالی (در ۷ کوچک) در محلول  $-N,N$  دی متیل آنیلین در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای نشان داده شده است. با توجه به معادلات نوشته شده، کدام گزینه در مورد مکانیسم فرایند رخ داده

صحیح نیست؟



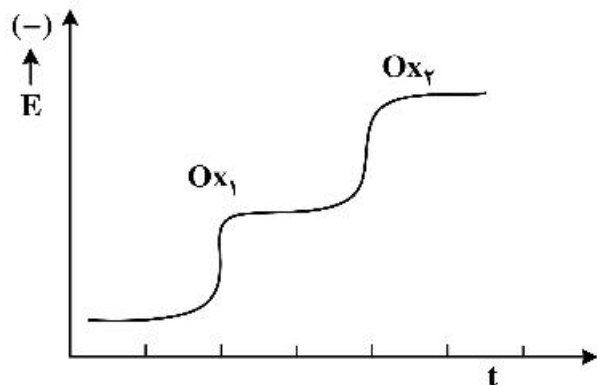
(۱) پیک آندی مشاهده شده در صفر ولت، معادل انتقال ۳ الکترون می‌باشد.

(۲) از آنجا که اکسایش  $R_2$  راحت‌تر از اکسایش  $R_1$  رخ می‌دهد، پس  $E_2^{\circ}$  مثبت‌تر از  $E_1^{\circ}$  است.

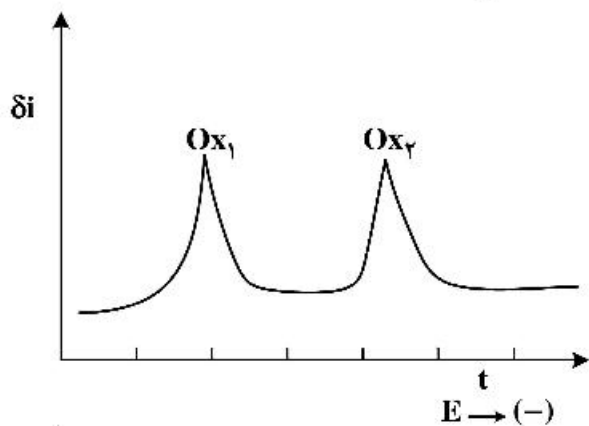
(۳) در پتانسیل  $+0.4$  ولت، گونه غالب موجود در سطح الکتروود  $O_2$  است.

(۴) تغییر در سرعت روبش پتانسیل اثری برحسب جریان‌های پیک ندارد.  $\frac{IIa}{IIc}$

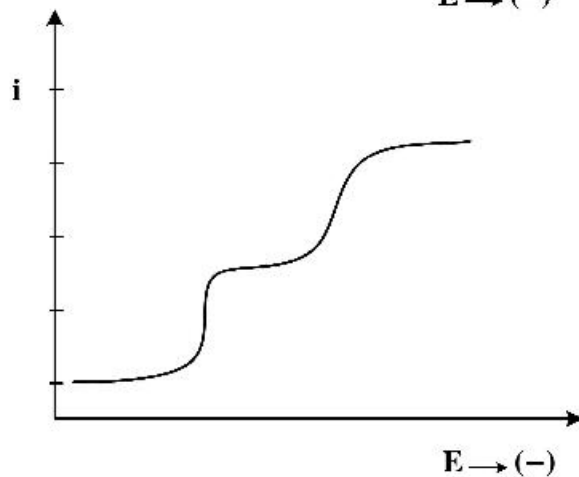
۴۳- برای مخلوطی از گونه‌های  $Ox_1$  و  $Ox_2$  که فرایندهای برگشت‌پذیر (نرنستی) یک الکترونی را در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای نشان می‌دهند، در شرایطی که غلظت توده و ضریب نفوذ برای هر دو گونه یکسان و  $\Delta E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = -180\text{ mV}$  باشد، کدام گزینه برای پاسخ الکتروشیمیایی این مخلوط صحیح نیست؟



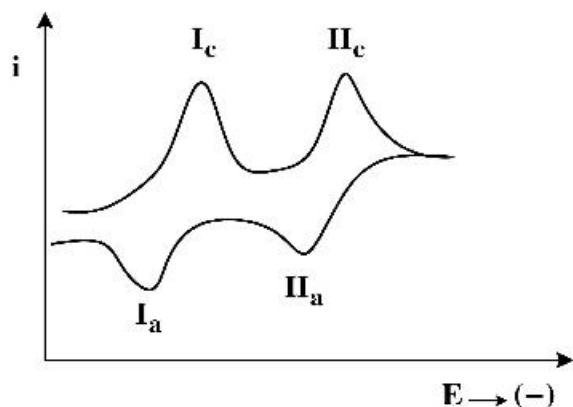
(۱) کروئوپتانسیومتری (پله جریان ثابت)



(۲) ولتامتری موج مربعی (SWV)



(۳) ولتامتری پالس نرمال (NPV)



(۴) ولتامتری چرخه‌ای

۴۴- محلولی به حجم ۱۰ mL حاوی غلظت نامعلومی از یون  $Pb^{2+}$  و  $0.1$  مولار  $KNO_3$  در سطح الکتروود جیوه، زمان انتقال  $t$  برابر  $25$  S را در آزمایش گالوانواستاتیک تحت پله جریان ثابت  $10$  mA نشان می‌دهد. هرگاه  $1$  mL محلول استاندارد  $0.0016$  مولار از  $Pb^{2+}$  به محلول مجهول اضافه شود، زمان انتقال گالوانواستاتیک به  $36$  S افزایش می‌یابد. غلظت  $Pb^{2+}$  در نمونه مجهول بر حسب مولار کدام است؟

- (۱)  $2.7 \times 10^{-3}$  (۲)  $2.7 \times 10^{-4}$  (۳)  $5.7 \times 10^{-3}$  (۴)  $5.7 \times 10^{-4}$

۴۵- تغییر کدام پارامتر در تکنیک‌های پتانسیواستاتیک بر میزان جریان خازنی اثر ندارد؟

- (۱) افزایش سرعت روبش پتانسیل در تکنیک ولتامتری روبش خطی  
 (۲) افزایش دامنه پله پتانسیل اعمال شده در آزمایش پله پتانسیل (کرونوآمپرومتری)  
 (۳) افزایش سرعت زاویه‌ای چرخش الکتروود RDE ( $\omega$ ) در ولتامتری هیدرودینامیک  
 (۴) افزایش غلظت الکتروولیت حامل در آزمایش پله پتانسیل (کرونوآمپرومتری)







## مشاهده کلید اولیه سوالات آزمون دکتری 1401

کلید اولیه آزمون دکتری سال 1401

به اطلاع می‌رساند، کلید اولیه سوالات که در این سایت قرار گرفته است، غیر قابل استناد است و پس از دریافت نظرات داوطلبان و صاحب نظران کلید نهایی سوالات تهیه و بر اساس آن کارنامه داوطلبان استخراج خواهد شد. در صورت تمایل می‌توانید حداکثر تا تاریخ 1400/12/17 با مراجعه به سامانه پاسخگویی اینترنتی (request.sanjesh.org) نسبت به تکمیل فرم "اعتراض به کلید سوالات" / "آزمون دکتری سال 1401" اقدام نمایید. لازم به ذکر است نظرات داوطلبان فقط تا تاریخ مذکور و از طریق فرم ذکر شده دریافت خواهد شد و به موارد ارسالی از طریق دیگر (نامه مکتوب یا فرم عمومی در سامانه پاسخگویی و ...) با پس از تاریخ اعلام شده رسیدگی نخواهد شد.

عنوان دفترچه	نوع دفترچه	شماره پاسخنامه	گروه امتحانی
شیمی - شیمی تجزیه	F	1	علوم پایه

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

خروج