

کد کنترل

252

E



252E

نام:

نام خانوادگی:

محل امضا:



«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می‌شود.»

امام خمینی (ره)

صبح جمعه

۱۳۹۶/۱۲/۴

دفترچه شماره (۱)

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

آزمون ورودی دوره دکتری (نیمه‌متمرکز) - سال ۱۳۹۷

رشته شیمی - شیمی تجزیه (کد ۲۲۱۳)

مدت پاسخگویی: ۱۵۰ دقیقه

تعداد سؤال: ۴۵

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

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

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

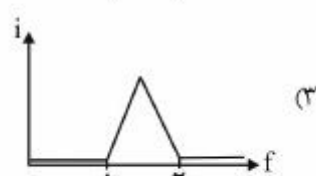
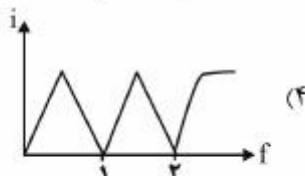
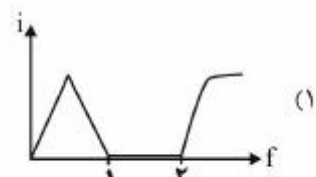
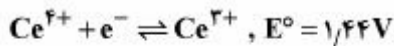
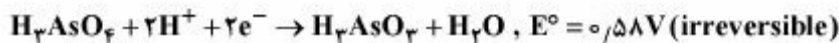
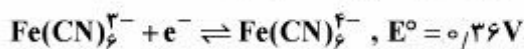
حق چاپ، تکثیر و انتشار سؤالات به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای نماندن اشخاص حقیقی و حقوقی آنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و با متغییرن برابر حرمان رفتار می‌شود.

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

اینجانب ..... با شماره داوطلبی ..... در جلسه این آزمون شرکت می‌نمایم.

امضا:

۱- منحنی تیتراسیون بی‌آمپرومتری برای محلول دارای یون‌های  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  و  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  با  $\text{Ce}^{4+}$  کدام است؟



۲- برای کاهش مؤثر خطا، برای شخصی که بیشترین خطای وی در تزریق نمونه به دستگاه کروماتوگراف گازی است، کدام شیوه مؤثرتر است؟

(۲) استفاده از استاندارد داخلی

(۱) افزایش دمای محل تزریق

(۴) استفاده از اندیس‌های بازداری و تصحیح حجم

(۳) افزایش حجم تزریق شده به دستگاه

۳- در طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته (NMR) کدام عبارت در مورد قواعد حاکم بر ظاهر طیف‌های مرتبه یک، نادرست است؟

(۱) ثابت جفت‌شدگی با افزایش فاصله گروه‌ها کاهش می‌یابد.

(۲) هسته‌های هم‌ارز با هم برهم‌کنشی ندارند و باعث شکافتگی همدیگر نمی‌شوند.

(۳) ثابت جفت‌شدگی با افزایش قدرت میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد.

(۴) چندگانگی یک نوار بستگی به تعداد پروتون‌های هم‌ارز مغناطیسی اتم‌های همسایه دارد.

۴- اندازه‌گیری فعالیت ایزوتوپ رادیواکتیو  $^{208}\text{Po}$ ، به‌عنوان یک روش مطمئن جهت تعیین قدمت سنگ‌ها در زمین‌شناسی به‌کار می‌رود. به‌منظور تعیین قدمت دو نمونه سنگ معدنی، آزمایش  $^{208}\text{Po}$  بر روی آن‌ها (هرکدام با ده مرتبه تکرار) انجام و دو سری داده به‌دست آمده است. کدام تست آماری زیر می‌تواند برای بیان یکسان بودن منشأ و قدمت دو نمونه سنگ با اطمینان بیشتری به‌کار برده شود؟

(۱) به‌کار بردن تست آماری F در سطح اطمینان ۹۹٪

(۲) مقایسه میانگین دو نمونه در سطح ۹۵٪ (تست t)

(۳) به‌کار بردن تست آماری F در سطح اطمینان ۹۵٪

(۴) مقایسه میانگین دو نمونه در سطح ۹۹٪ (تست t)

۵- همه عبارتهای زیر در مورد طیف خطی و پیوسته اشعه X صحیح‌اند، به‌جز:

(۱) طول موج کوتاه حدی ( $\lambda_0$ ) به ولتاژ شتاب‌دهنده بستگی دارد ولی مستقل از جنس ماده هدف است.

(۲) طول موج خطوط طیفی تقریباً مستقل از حالت شیمیایی و فیزیکی عنصر هدف است.

(۳) بیشترین انرژی فوتون متناظر با کاهش انرژی جنبشی الکترون به صفر، در اثر یک برخورد است.

(۴) تابش خطی به‌دلیل کاهش ناگهانی شتاب الکترون‌های برخوردکننده با ماده هدف است.

۶- در طیف‌سنجی جرمی حضور اتم‌های کلر را در یک قطعه جرمی (fragment) می‌توان تشخیص داد، اگر نسبت ایزوتوپی ..... مشخص باشد.

(۱)  $M^+$  به  $(M+2)^+$

(۲)  $M^+$  به  $(M+1)^+$

(۳)  $M^+$  به  $(M+3)^+$

(۴)  $M^+$  به  $(M+4)^+$

۷- مزیت اصلی استفاده از هلیوم به جای نیتروژن به‌عنوان گاز حامل در کروماتوگرافی گازی (GC)، کدام است؟

(۱) با امکان استفاده از آشکارساز هدایت گرمایی، حساسیت اندازه‌گیری را افزایش می‌دهد.

(۲) هلیوم سبک‌تر از نیتروژن است و اجزای نمونه را سریع‌تر شسته و راندمان ستون را بالا می‌برد.

(۳) نیتروژن ایزوتوپ‌های پایداری دارد که جدا شده و باعث رفتار غیرمعمول ستون می‌شوند.

(۴) هلیوم گازی بی‌اثر است و برخلاف نیتروژن امکان واکنش با اجزای نمونه را ندارد.

۸- pH محلول ۰/۰۴۰ مولار یک باز قوی در اتانول، به فرض کامل بودن تفکیک باز، کدام است؟

$$K_s = 4.0 \times 10^{-20}, \log(4) = 0.6$$

(۱) ۹/۷

(۲) ۱۱/۷

(۳) ۱۲/۰

(۴) ۱۸/۰

۹- در کدام روش طیفی‌سنجی، طول موج منبع تابش بسیار متفاوت با طول موج مربوط به نقل و انتقالات است؟

(۲) فروسرخ

(۱) رامان

(۴) جذبی مرئی - فرابنفش

(۳) فلورسانس

۱۰- کدام عامل ممکن است باعث ایجاد عرض از مبدأ در نمودارهای کالیبراسیون اسپکتروفوتومتری UV-Vis شود؟

(۲) زیاد بودن تابش هرز

(۱) تکفام نبودن تابش

(۴) مناسب نبودن طول موج انتخاب شده

(۳) متفاوت بودن سل نمونه و شاهد

۱۱- جداسازی کروماتوگرافی گازی برای نمونه‌ای از یک آفت‌کش (X) انجام گرفت. بدین منظور به محلولی حاوی غلظت  $0.10\text{ M}$  از X، استاندارد داخلی S اضافه شد تا غلظت نهایی آن برابر  $0.05\text{ M}$  شود. سطح زیر پیک برای این دوگونه (S, X) به ترتیب معادل ۴۰۰ و ۳۰۰ بود. برای آنالیز نمونه مجهول،  $10\text{ mL}$  از استاندارد S،  $0.1\text{ M}$  به  $10\text{ mL}$  از مجهول X اضافه و محلول به حجم نهایی  $50\text{ mL}$  رسانده شد. اگر سطح زیر پیک به دست آمده برای X و S به ترتیب ۵۰۰ و ۶۰۰ باشد، غلظت مولار مجهول، کدام است؟

$$(1) 2.70 \times 10^{-2}$$

$$(2) 2.75 \times 10^{-2}$$

$$(3) 3.70 \times 10^{-2}$$

$$(4) 4.70 \times 10^{-2}$$

۱۲- ضریب جذب ماده فلوروسانس کننده A برابر  $1 \times 10^5 (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$  و بازده کوانتومی آن برابر  $0.1$  است. ضریب جذب ماده فلوروسانس کننده B برابر  $1 \times 10^3 (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$  و بازده کوانتومی آن برابر  $0.1$  است. براساس اطلاعات داده شده، حساسیت کالیبراسیون فلوریمتری دو ماده نسبت به یکدیگر، در حساسیت یکسان آشکارساز چگونه است؟

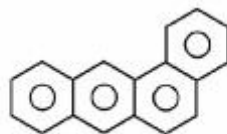
(۱) حساسیت کالیبراسیون A و B برابر است.

(۲) حساسیت کالیبراسیون B بیشتر از A است.

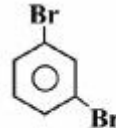
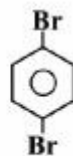
(۳) حساسیت کالیبراسیون A بیشتر از B است.

(۴) با اطلاعات داده شده حساسیت کالیبراسیون قابل محاسبه نیست.

۱۳- بهترین روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا برای جداسازی زوج مولکول‌های زیر، کدام است؟



(الف)



(ب)

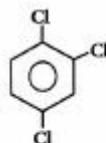
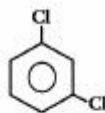
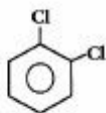
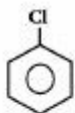
(۲) جذب سطحی، تقسیمی فاز نرمال

(۴) جذب سطحی، جذب سطحی

(۱) جذب سطحی، تقسیمی فاز معکوس

(۳) تقسیمی فاز معکوس، جذب سطحی

۱۴- کدام آشکارساز کروماتوگرافی گازی برای آنالیز ترکیبات زیر مناسب‌تر است؟



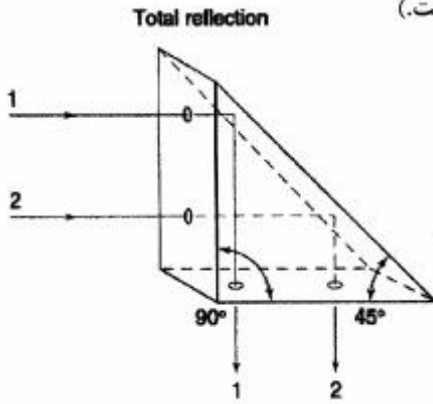
ECD (۱)

TCD (۲)

FID (۳)

FLD (۴)

- ۱۵- منشور نشان داده شده در شکل به منظور انعکاس کامل نور در زاویه  $90^\circ$  در دستگاه‌های طیف‌سنجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیچ سطحی از این منشور نقره اندود نشده است. حداقل ضریب شکست مورد نیاز منشور برای انعکاس کامل نور، کدام است؟ (ضریب شکست هوا برابر یک است).

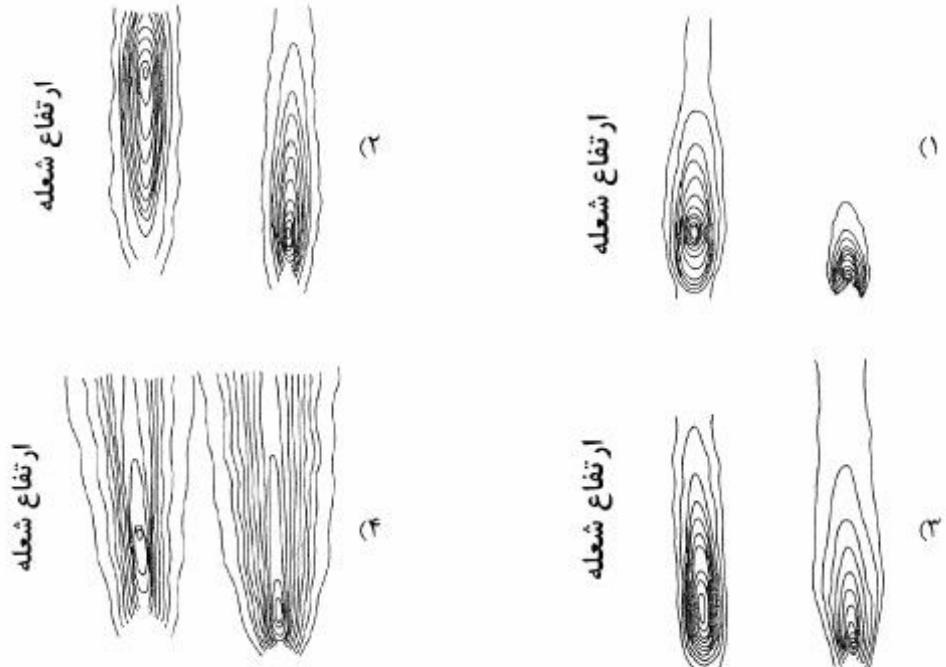


- (۱) ۰  
 (۲)  $\frac{1}{\sqrt{2}}$   
 (۳)  $\sqrt{2}$   
 (۴) ۱

- ۱۶- «قطر میانگین قطرات آئروسول» به‌وجود آمده توسط مه‌پاش‌کننده‌ها در تکنیک AAS:

- (۱) با کاهش ویسکوزیته افزایش می‌یابد.  
 (۲) مستقیماً یا دانسیته نمونه ارتباط دارد.  
 (۳) با اختلاف سرعت جریان مایع ( $\frac{m}{s}$ ) و گاز مه‌پاش‌کننده، رابطه معکوس دارد.  
 (۴) با نسبت سرعت جریان حجمی گاز مه‌پاش‌کننده به سرعت جریان حجمی مایع ( $\frac{Q_g}{Q_e}$ ) رابطه معکوس دارد.

- ۱۷- کدام‌یک از شکل‌های زیر (به ترتیب از راست به چپ) به توزیع اتم‌های  $M_o$  در شعله‌های Fuel-Rich و Fuel-Lean مربوط است؟



- ۱۸- با توجه به اینکه «از جمله فرایندهای پیچیده در طی فرایند اتم‌سازی، تفکیک گونه‌های مولکولی آنالیت و یونش گونه‌های اتمی آنالیت می‌باشد»، کدام عبارت درباره وابستگی راندمان تفکیک و راندمان یونش به جرم گونه‌های مربوطه آن، درست است؟
- (۱) هر دو بستگی دارند.
  - (۲) هیچ‌کدام بستگی ندارند.
  - (۳) راندمان تفکیک بستگی ندارد ولی راندمان یونش بستگی دارد.
  - (۴) راندمان تفکیک بستگی دارد ولی راندمان یونش بستگی ندارد.
- ۱۹- چنانچه  $\epsilon_a$  (کارایی اتمی شدن کل)،  $\epsilon_{II}$  (بازده مهپاشی)،  $\beta_s$  (بازده حلال‌زدایی)،  $\beta_v$  (بازده تبخیر موضعی)،  $\beta_a$  (کسر اتم‌های آزاد موضعی)،  $F$  (سرعت جریان محلول)،  $N$  (عدد آووگادرو) و  $C$  (غلظت) باشد، کدام عبارت نادرست است؟
- (۱) تعداد اتم‌های مهپاش شده در ثانیه برابر با  $NFC \cdot 10^{-3}$  است.
  - (۲) در اتمایزر کوره گرافیتی،  $\epsilon_{II}$  و  $\beta_s$  به عدد یک نزدیک می‌شود.
  - (۳) در اتمایزرهای کوره گرافیتی،  $\beta_s$  و  $\beta_a$  و  $\epsilon_{II}$  مستقل از زمان هستند.
  - (۴) وابستگی  $\beta_s$  و  $\beta_v$  به غلظت می‌تواند منجر به انحراف منفی در کالیبراسیون AAS شود.
- ۲۰- همه موارد زیر، جزء مزایای اتم‌ساز نوار تنگستنی در مقایسه با کوره گرافیتی هستند، به جز:
- (۱) افزایش حساسیت
  - (۲) کاهش اثر حافظه
  - (۳) کاهش اثر ماتریس
  - (۴) کاهش سرعت افزایش دما
- ۲۱- همه موارد زیر درباره روش‌های طیف‌سنجی اتمی صحیح‌اند، به جز:
- (۱) استفاده از سکوی لوو در تکنیک‌های جذب اتمی غیر شعله‌ای منجر به افزایش حساسیت می‌شود.
  - (۲) جذب زمینه ناشی از ذرات معلق را می‌توان با مدولاسیون H. C. L کاهش داد.
  - (۳) کوره گرافیتی در جذب اتمی نسبت به نشر اتمی، بیشتر استفاده می‌شود.
  - (۴) کوره‌های گرافیتی در مقایسه با اتم‌سازهای شعله‌ای به مقدار کمتری تحت تأثیر پدیده خود جذبی قرار می‌گیرند.
- ۲۲- در تکنیک جذب اتمی، با توجه به برخورد آدیاباتیک گونه‌های اتمی با یکدیگر، کدام عبارت درباره پهنای پیک جذبی درست است؟
- (۱) رابطه مستقیم با تعداد اتم‌ها و رابطه معکوس با دما و مقطع عرضی نوری دارد.
  - (۲) رابطه مستقیم با تعداد اتم‌ها و جرم کاهش یافته ( $\mu$ ) و رابطه معکوس با دما و مقطع عرضی نوری دارد.
  - (۳) رابطه مستقیم با دما و مقطع عرضی نوری و رابطه معکوس با جرم کاهش یافته ( $\mu$ ) دارد.
  - (۴) رابطه مستقیم با دما و جرم کاهش یافته ( $\mu$ ) و رابطه معکوس با تعداد اتم‌ها و مقطع عرضی نوری دارد.
- ۲۳- همه عبارت‌های زیر در مورد یونش در طیف‌سنجی جذب اتمی درست‌اند، به جز:
- (۱) با افزودن بافر یونش می‌توان اثر آن را حذف کرد.
  - (۲) یونش با افزایش دمای اتم‌ساز افزایش می‌یابد.
  - (۳) یونش با افزایش غلظت آنالیت در محلول افزایش می‌یابد.
  - (۴) یونش باعث انحراف نمودار کالیبراسیون در غلظت‌های پایین می‌شود.

۲۴- در طیف‌سنجی اتمی، چنانچه  $P_0$  شدت اولیه منبع،  $P$  شدت آن بعد از عبور از اتمی‌کننده،  $T_1$  مقدار عبور و  $A$  مقدار جذب باشد، مقدار Absorption کدام است؟

(۱)  $1 - T$

(۲)  $-\log A$

(۳)  $-\log T$

(۴)  $\log \frac{P}{P_0}$

۲۵- در تصحیح زمینه با استفاده از اثر زیمن معکوس عرضی (DC)، یک میدان مغناطیسی ..... به صورت ..... بر مسیر پرتو نوری، به اتمساز اعمال می‌شود و یک پلاریزور ..... بین منبع و اتمساز، قرار می‌گیرد.

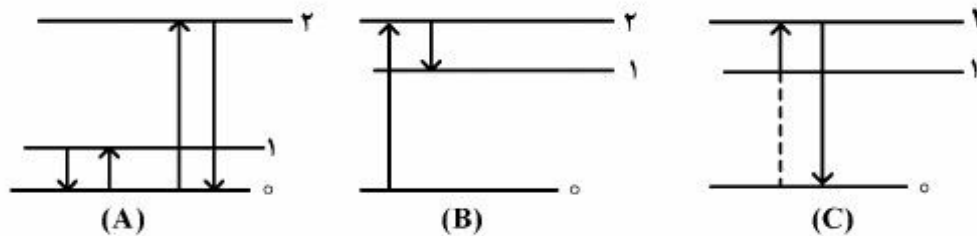
(۱) ثابت، هم راستا، چرخان

(۲) ثابت، عمود، چرخان

(۳) ثابت، عمود، ثابت

(۴) چرخان، هم راستا، ثابت

۲۶- هر کدام از شکل‌های زیر مربوط به چه نوع انتقالات فلئورسانسی می‌باشد؟



(۱) A: رزونانسی، B: استوکس مستقیم، C: آنتی استوکس مستقیم

(۲) A: استوکس، B: آنتی استوکس، C: استوکس برانگیخته

(۳) A: رزونانسی، B: آنتی استوکس مستقیم، C: آنتی استوکس غیرمستقیم

(۴) A: استوکس و آنتی استوکس مستقیم، B: استوکس، C: آنتی استوکس

۲۷- در کدام یک از روش‌های اسپکتروسکوپی جذبی، لبه‌های جذبی دیده می‌شود که باعث عدم تقارن پیک‌های جذب می‌شود؟

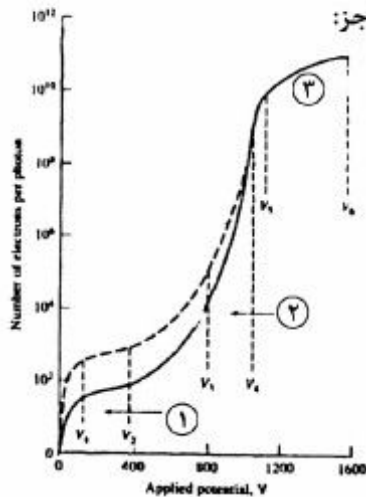
(۱) ESCA

(۲) جذب اشعه X

(۳) جذب اتمی شعله

(۴) جذب نور مرئی و فرابنفش

۲۸- با توجه به شکل زیر که محدوده عملکرد آشکارسازهای پر شده از گاز را در اسپکترومترهای X-ray برای دو طول موج  $0.6 \text{ \AA}$  و  $0.5 \text{ \AA}$  نشان می‌دهد، همه موارد زیر صحیح‌اند، به‌جز:



- (۱) منحنی خط‌چین مربوط به طول موج  $0.6 \text{ \AA}$  و منحنی خط پر مربوط به طول موج  $0.5 \text{ \AA}$  است.  
 (۲) محدوده ۱ مربوط به شمارگرهای تناسبی، محدوده ۲ مربوط به محفظه یونش و منحنی خط‌چین مربوط به طول موج  $0.6 \text{ \AA}$  است.  
 (۳) محدوده ۱ مربوط به محفظه یونش، محدوده ۳ مربوط به شمارگر گایگر و منحنی خط پر مربوط به طول موج  $0.5 \text{ \AA}$  است.  
 (۴) محدوده ۲ مربوط به شمارگرهای تناسبی، محدوده ۱ مربوط به محفظه یونش و منحنی خط‌چین مربوط به طول موج  $0.6 \text{ \AA}$  است.

۲۹-  $\text{Ni}^{2+}$  با سه لیگاند مختلف کمپلکس‌های اکتاهدرال، تتراهدرال و مسطح، تشکیل می‌دهد. کدام مورد، ترتیب انرژی اتصال ( $E_b$ ) برای داخلی‌ترین الکترون‌های Ni در طیف ESCA را نشان می‌دهد؟

$$(1) E_b(\text{اکتاهدرال}) < E_b(\text{تتراهدرال}) < E_b(\text{سطح})$$

$$(2) E_b(\text{تتراهدرال}) > E_b(\text{اکتاهدرال}) > E_b(\text{سطح})$$

$$(3) E_b(\text{سطح}) > E_b(\text{اکتاهدرال}) > E_b(\text{تتراهدرال})$$

$$(4) E_b(\text{اکتاهدرال}) < E_b(\text{سطح}) < E_b(\text{تتراهدرال})$$

۳۰- کدام عبارت در ارتباط با روش‌های فعال‌سازی نوترونی (Neutron Activation)، صحیح است؟

(۱) احتمال نشر  $\gamma$  متعاقب برخورد یک نوترون با یک هسته هدف وجود ندارد.

(۲) انرژی انتقال‌یافته از نوترون به هسته هدف، مستقل از جرم هسته هدف است.

(۳) تمام واکنش‌های فعال‌سازی جزء واکنش‌های Exoergic هستند.

(۴) چنانچه در یک واکنش فعال‌سازی نوترونی، ذره باردار مثبت به‌وجود آید، انرژی لازم برای انجام یک واکنش افزایش می‌یابد.

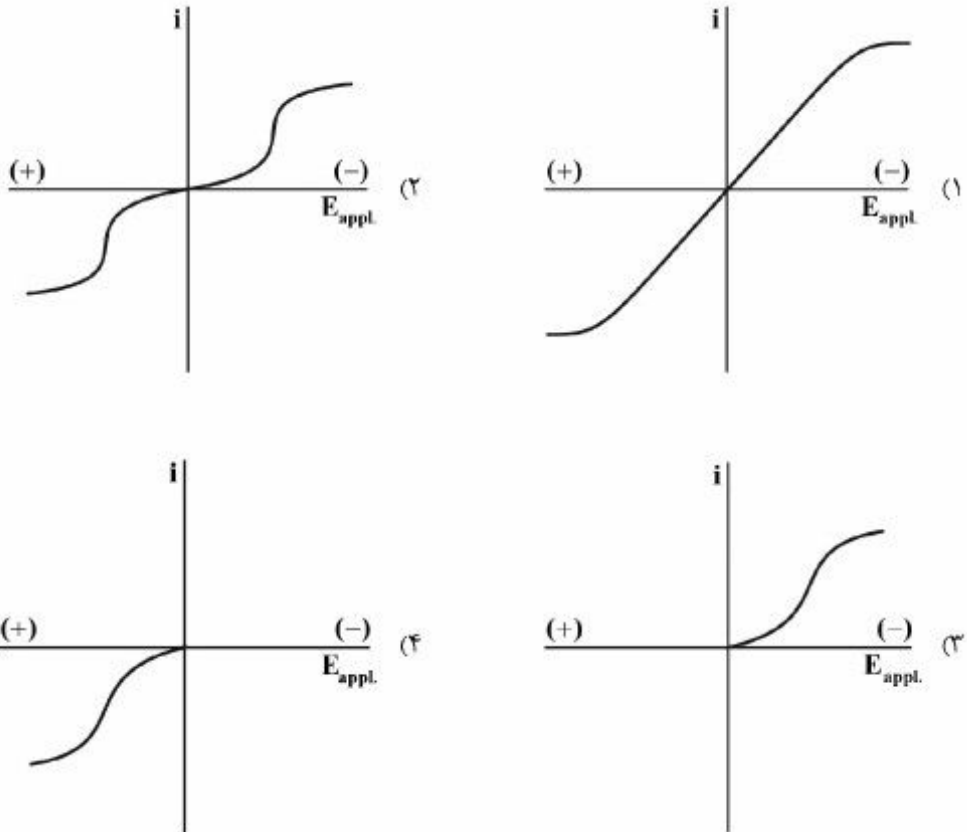
۳۱- در چه شرایطی می‌توان از آرایش سل دو الکترونی (شامل الکترونی کار و الکترونی مرجع) برای به‌دست آوردن

منحنی‌های  $i - E$  در سنجش‌های ولتامتری، استفاده کرد؟

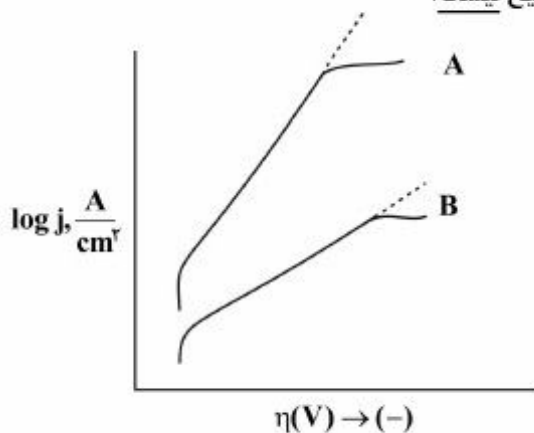
- (۱) پتانسیل اهمی ( $iR_s$ ) در محلول کوچک باشد. (۲) الکترونی کار از سطح بزرگی برخوردار باشد.  
 (۳) دانسیته جریان‌های بزرگی از مدار سل عبور کند. (۴) اندازه‌گیری در محیط غیرآبی انجام شود.



۳۲- برای سل الکتروشیمیایی زیر، کدام گزینه تغییرات جریان برحسب پتانسیل اعمال شده به سل را به درستی بیان می کند؟  $(\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{sat'd}), \text{KCl}(\text{r}/\text{dM}) // \text{KCl}(\text{r}/\text{dM}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat'd})/\text{Hg})$

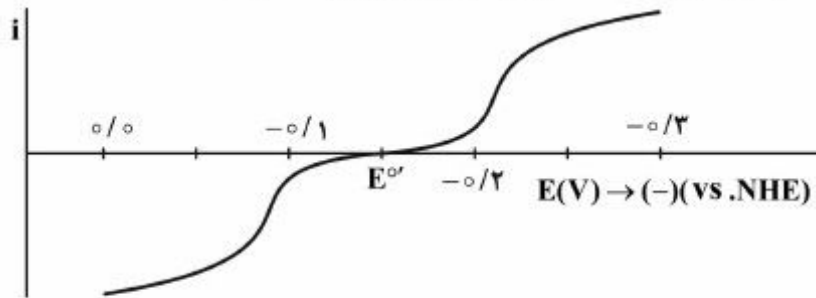


۳۳- کدام عبارت درباره مقایسه نمودارهای تافل داده شده، صحیح نیست؟

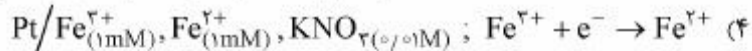
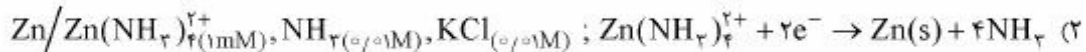


- (۱) فرایند الکترودی B از جریان تعویضی ( $i_0$ ) کوچک تری برخوردار است.
- (۲) هر دو فرایند الکترودی از اضافه ولتاژ سینتیکی بزرگی برخوردارند.
- (۳) فرایند الکترودی A از ضریب انتقال ( $\alpha$ ) کوچک تری برخوردار است.
- (۴) از شیب منحنی تافل، نمی توان به تنهایی تعداد الکترون ها در مرحله کند فرایند الکترودی را به دست آورد.

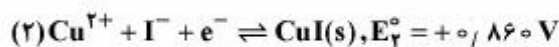
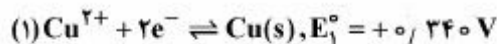
۳۴- نمودار جریان - پتانسیل برای فرایند  $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  در سطح الکتروود پلاتین و در محلول دارای ۱ میلی مول از هر دو یون  $\text{Sn}^{4+}$  و  $\text{Sn}^{2+}$  به صورت زیر است. کدام بیان در مورد این فرایند صحیح است؟



- (۱) تغییر در غلظت یون‌های  $\text{Sn}^{4+}$  و  $\text{Sn}^{2+}$  تنها بر جریان‌های حد تأثیر داشته و بر  $i_0$  اثر ندارد.  
 (۲) برای این فرایند، ضریب انتقال ( $\alpha$ ) انحراف قابل توجهی از ۰/۵ دارد.  
 (۳) جریان‌های حد برای این سیستم به مراتب بزرگ‌تر از جریان تعویضی ( $i_0$ ) هستند.  
 (۴) در این فرایند به دلیل محدودیت بزرگ سینتیکی موجود، جریان نمی‌تواند تحت کنترل انتقال جرم قرار گیرد.
- ۳۵- در کدام یک از فرایندهای الکتروودی زیر، نفوذ بیشترین سهم را در انتقال جرم گونه‌های الکترواکتیو به سطح و تولید جریان در الکتروولیز، برعهده دارد؟



۳۶- با توجه به مقادیر  $E^\ominus$  داده شده، مقدار  $E^\ominus$  برای نیم واکنش:  $\text{CuI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{I}^-$  برحسب ولت کدام است؟



$$-0.90 \quad (۱)$$

$$-0.18 \quad (۲)$$

$$-1.04 \quad (۳)$$

$$-1.54 \quad (۴)$$

۳۷- داروی لیبریوم یک موج پلاروگرافی در  $E_{1/2} = -0.260 \text{ V}$  (نسبت به SCE) ایجاد می‌کند.  $5.0 \times 10^{-5}$  میلی‌لیتر محلول این دارو موج پالس پلاروگرافی تقاضلی با ارتفاع پیک  $0.4 \mu\text{A}$  ایجاد می‌کند. هرگاه  $2.0 \times 10^{-5}$  میلی‌لیتر محلول استاندارد  $3$  میلی مولار لیبریوم به این محلول افزوده شود، جریان پیک به  $0.8 \mu\text{A}$  افزایش می‌یابد. مولاریته لیبریوم در نمونه محلول دارو، کدام است؟

$$(1) 0.11$$

$$(2) 2.2 \times 10^{-4}$$

$$(3) 0.22$$

$$(4) 1.1 \times 10^{-4}$$

۳۸- روش پلاروگرافی پالس نرمال (NPP) برای اندازه‌گیری کمی یون  $\text{Ti}^+$  ( $10^{-5} \text{ M}$ ) در حضور گونه‌های  $\text{Pb}^{2+}$  ( $10^{-4} \text{ M}$ ) و  $\text{Zn}^{2+}$  ( $10^{-3} \text{ M}$ ) در محلول الکترولیت  $0.1 \text{ M HClO}_4$  مد نظر است. کدام مورد در جهت عملی نمودن این اندازه‌گیری درست است؟

$$E_{1/2}(\text{Ti}^+/\text{Ti}) = -0.460 \text{ V (vs. SCE)}$$

$$E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.400 \text{ V (vs. SCE)}$$

$$E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.995 \text{ V (vs. SCE)}$$

(۱) افزودن دیتیزون جهت کمپلکس نمودن  $\text{Pb}^{2+}$  قبل از اندازه‌گیری ضروری است.

(۲) هر دو گونه  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  در اندازه‌گیری پلاروگرافی  $\text{Ti}^+$  مزاحم محسوب می‌شوند.

(۳) با توجه به غلظت بالای  $\text{Zn}^{2+}$ ، رسوب دادن و خارج نمودن آن قبل از اندازه‌گیری لازم است.

(۴) با تغییر الکتروود کار از DME به Pt می‌توان اندازه‌گیری ولتامتری هم‌زمان را با موفقیت انجام داد.

۳۹- رابطه جریان پیک در ولتامتری روبش خطی با استفاده از یک الکتروود قطره آویزان جیوه (HMDE) در فرایند برگشت‌پذیر  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$  به صورت زیر است. همه موارد زیر تغییرات جریان پیک با سرعت روبش پتانسیل (v) را به درستی بیان می‌کند به جز:

$$i_p(\mu\text{A}) = i_p(\text{plane}) + \frac{v/25nFAD_0C_0^*}{r_0}$$

(۱) در سرعت‌های روبش پایین، منحنی جریان - پتانسیل حالت پایا مشاهده می‌شود.

(۲) در سرعت‌های روبش بالا، رفتار جریان پیک همانند رفتار جریان در یک الکتروود مسطح خواهد بود.

(۳) رفتار جریان زمینه خازنی ( $i_c$ ) در تمامی محدوده سرعت روبش پتانسیل همانند الکتروود مسطح است.

(۴) با توجه به ماهیت نفوذی جریان، در تمامی سرعت‌های روبش پتانسیل، جریان پیک با  $v^{1/2}$  افزایش می‌یابد.

۴۰- کدام مورد در خصوص موج جریان - پتانسیل در ولتامتری روبش خطی (LSV) در یک فرایند برگشت‌پذیر الکتروودی درست است؟ ( $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ )

(۱) جریان پیک با مجذور ضریب نفوذ و نیز مجذور سرعت روبش پتانسیل متناسب است.

(۲) پتانسیل پیک با افزایش غلظت گونه الکتروفعال (Ox) به سمت مقادیر مثبت شیف‌ت می‌نماید.

(۳) نسبت جریان خازنی به جریان پیک فاراده‌ای ( $i_c/i_d$ ) مستقل از سرعت روبش پتانسیل است.

(۴) پتانسیل پیک ( $E_p$ ) مستقل از سرعت روبش پتانسیل است، اما اختلاف ( $E_p - E_{p/2}$ ) با افزایش سرعت روبش پتانسیل، بیشتر می‌شود.

۴۱- کدام بیان در مورد مطالعات الکتروشیمیایی در تکنیک‌های کنترل پتانسیل، درست است؟

(۱) به دلیل بالاتر بودن حساسیت تکنیک DPP (جریان پیک) نسبت به روش NPP (جریان حد) است که حد تشخیص پایین‌تری دارد.

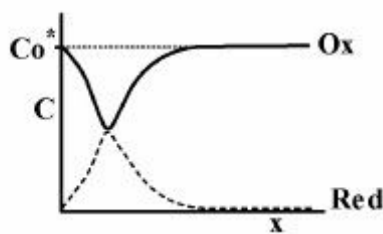
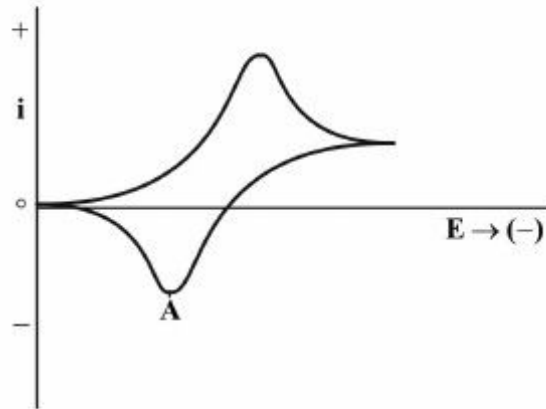
(۲) با توجه به بستگی جریان پیک ( $i_p$ ) به جذر سرعت روش پتانسیل ( $v^{1/2}$ ) در روش LSV، افزایش  $v$  می‌تواند سبب بهبود حساسیت و کاهش حد تشخیص اندازه‌گیری شود.

(۳) به دلیل اضافه ولتاژ سینتیکی بالای آزاد شدن هیدروژن، اندازه‌گیری یون‌های فلزی به روش‌های پلاروگرافی تنها در محیط خنثی و قلیایی امکان‌پذیر است.

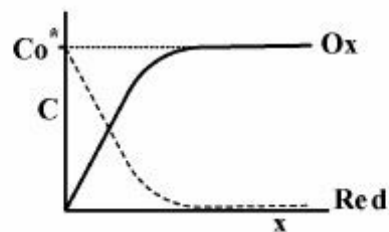
(۴) در تعیین برگشت‌پذیری و تشخیص فرایندهای شیمیایی همراه با فرایند انتقال الکترون، کروئوکولومتری با پله دوگانه پتانسیل بر کروئوآمپرومتری با پله دوگانه ارجحیت دارد.

۴۲- ولتاموگرام چرخه‌ای زیر برای سیستم برگشت‌پذیر:  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ، به دست آمده

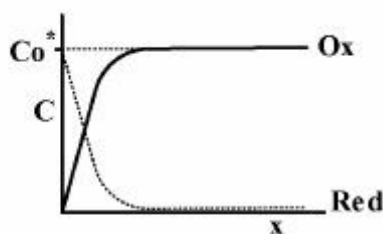
است. هرگاه آزمایش با محلول ۱ میلی مولار  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  در یک الکترولیت حامل مناسب انجام شود، کدام نمودار زیر پروفیل‌های غلظت گونه‌های Ox و Red را در نقطه A به درستی نشان می‌دهد؟ (الکتروکار، میکرودیسک پلاتین است.)



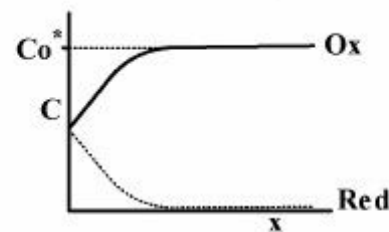
(۲)



(۱)

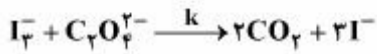
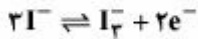


(۴)



(۳)

۴۳- کدام مورد درباره ولتاموگرام چرخه‌ای فرایند الکترودی با مکانیسم زیر، نادرست است؟



(۱) در این فرایند، جریان‌های پیک (کاتدی و آندی) همچنان متناسب با جذر سرعت روبش ( $v^{1/2}$ ) افزایش می‌یابند.

(۲) با افزایش غلظت آگزالات در محلول، در یک  $v$  معین، پتانسیل پیک کاتدی به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود.

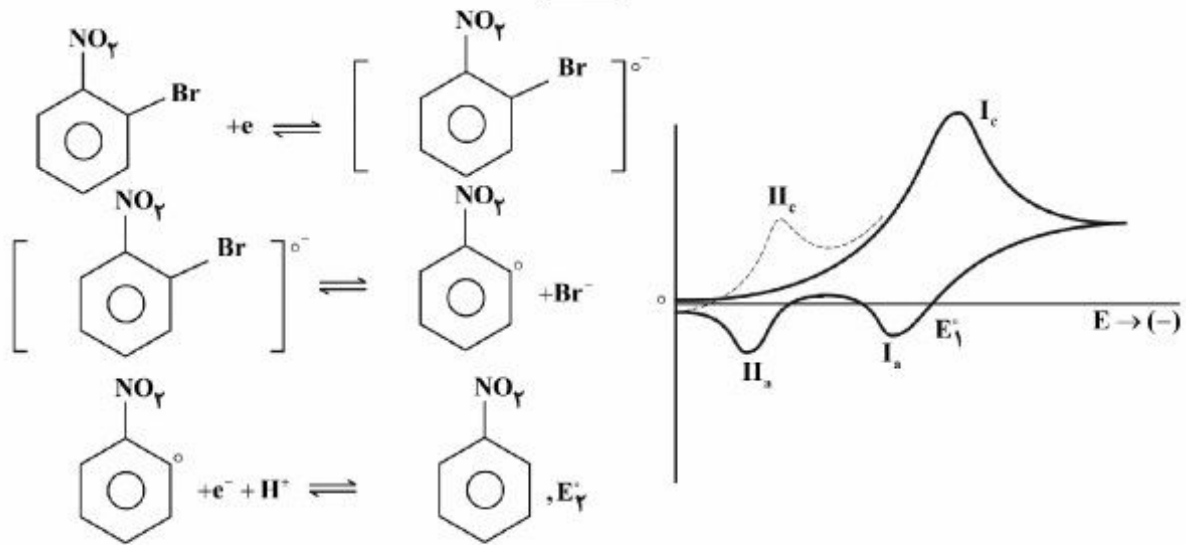
(۳) با افزایش مقدار  $k$ ، نسبت جریان‌های پیک ( $\frac{i_{p,c}}{i_{p,a}}$ ) در فرایند کاهش می‌یابد.

(۴) برای مکانیسم ذکر شده، جریان پیک کاتدی (رفت) بستگی به غلظت آگزالات در محلول دارد.

۴۴- شکل زیر، روبش اول (خط پر) و دوم (خط چین) را در ولتاموگرام چرخه‌ای برای واکنش برمونیتروبنزن در سطح

الکتروود پلاتین در سرعت روبش پایین پتانسیل، نشان می‌دهد. کدام گزینه تغییرات در جریان‌های پیک مشاهده

شده را با افزایش سرعت روبش پتانسیل درست بیان نمی‌کند؟



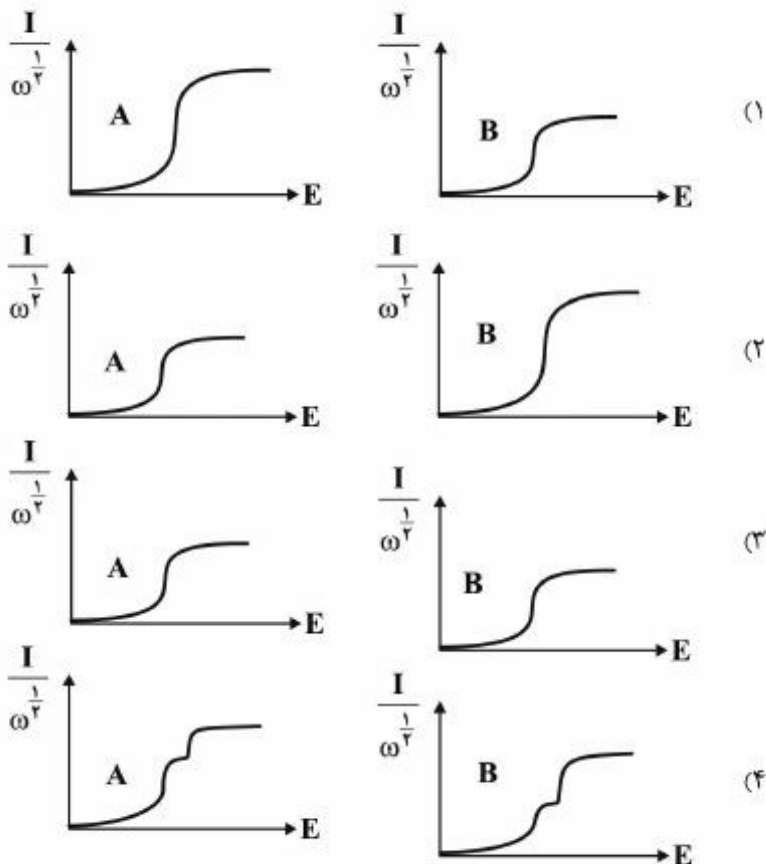
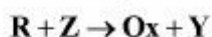
(۱) نسبت  $II_c/II_a$ ، تغییر نمی‌کند.

(۲) نسبت  $II_c/I_c$ ، افزایش پیدا می‌کند.

(۳) شدت  $II_a$ ، کاهش پیدا می‌کند.

(۴) نسبت  $I_a/I_c$ ، به ۱ نزدیک می‌شود.

۴۵- کدام مورد RDE گرام‌های نرمال شده  $(I/\omega^{1/2})$  بر حسب E را برای مکانیسم زیر در سرعت‌های چرخش کم و زیاد به درستی نشان می‌دهد؟ (سرعت چرخش کم: A، سرعت چرخش زیاد: B، Y و Z الکتروفعال نیستند.)









## کلید اولیه آزمون دکترای سال 1397

## کلید اولیه آزمون دکترای سال 1397

به اطلاع داوطلبان شرکت کننده در آزمون دکترای سال 1397 می رساند، این کلید اولیه 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 می توانید حداکثر تا تاریخ 1396/12/15 با مراجعه به سیستم پاسخگویی اینترنتی به نشانی request.sanjesh.org و تکمیل فرم اعتراض به کلید سوالات آزمون دکترای سال 1397 اقدام نمایید. لازم به ذکر است نظرات داوطلبان فقط از طریق اینترنت دریافت خواهد شد و به موارد ارسالی از طریق دیگر رسیدگی نخواهد شد.

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

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

خروج