

کد کنترل

252

E



252E

دفترچه شماره (1)

صبح جمعه

۹۸/۱۳/۹



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

«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می‌شود.»
امام خمینی (ره)

آزمون ورودی دوره دکتری (نیمه‌متمرکز) - سال ۱۳۹۹

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 |

این آزمون نمره منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

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

۱۳۹۹

* داوطلب گرامی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول ذیل، به منزله عدم حضور شما 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 سؤالات، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچه سؤالات و پائین پاسخنامه‌ام را تأیید می‌نمایم.

امضا:

۱- طیف IR مربوط به یک مولکول دو اتمی، زمانی که بتوان خطوط مربوط به انتقالات چرخشی را هم مشاهده نمود، دارای سه خط جذبی طیفی با ترتیب خواهد بود.

$$\bar{\nu}_R > \bar{\nu}_Q > \bar{\nu}_P \quad (1)$$

$$\bar{\nu}_Q > \bar{\nu}_R > \bar{\nu}_P \quad (2)$$

$$\bar{\nu}_R > \bar{\nu}_P > \bar{\nu}_Q \quad (3)$$

$$\bar{\nu}_P > \bar{\nu}_Q > \bar{\nu}_R \quad (4)$$

۲- کدام عبارت در مورد دستگاه دو پرتویی در فضا (Double beam in space) صحیح است؟

(۱) دارای دو سل (مرجع و نمونه) است که نور به‌طور تناوبی به آن برخورد می‌کند و یک آشکارساز دارد.

(۲) دارای دو سل (مرجع و نمونه) است که نور هم‌زمان به آن دو سل برخورد می‌کند و دارای یک آشکارساز می‌باشد.

(۳) دارای دو سل (مرجع و نمونه) است که نور به‌طور تناوبی به یکی از سل‌ها وارد می‌شود و پرتو خروجی به دو آشکارساز جداگانه می‌رسد.

(۴) دارای دو سل (مرجع و نمونه) است که نور به‌طور هم‌زمان به هر دو سل وارد می‌شود و پرتوهای خروجی به دو آشکارساز هم‌زمان می‌رسد.

۳- در دستگاه‌های مبتنی بر فوریه، کدام یک از موارد زیر صحیح است؟

(۱) آشکارساز برای تبدیل طیف از قلمرو فرکانس به قلمرو زمان به کار می‌رود.

(۲) تبدیل فوریه برای میانگین‌گیری از سیگنال به منظور افزایش حساسیت به کار می‌رود.

(۳) از یک آشکارساز برای ثبت شدت دامنه وسیعی از فرکانس‌ها نسبت به زمان استفاده می‌شود.

(۴) آرایه‌ای از آشکارسازها برای ثبت هم‌زمان شدت در دامنه وسیعی از فرکانس‌ها به کار می‌رود.

۴- در کروماتوگرافی گازی ستونی زمان بازداری (t_R) برای اتان، n- بوتان و هوا به ترتیب ۱۷/۹ ، ۴۱/۹ ، ۱/۹ ثانیه

می‌باشد. مقدار t_R برای n- هگزان، در شرایط یکسان با اتان و n- بوتان، کدام است؟

$$88/9 \quad (1)$$

$$98/1 \quad (2)$$

$$101/9 \quad (3)$$

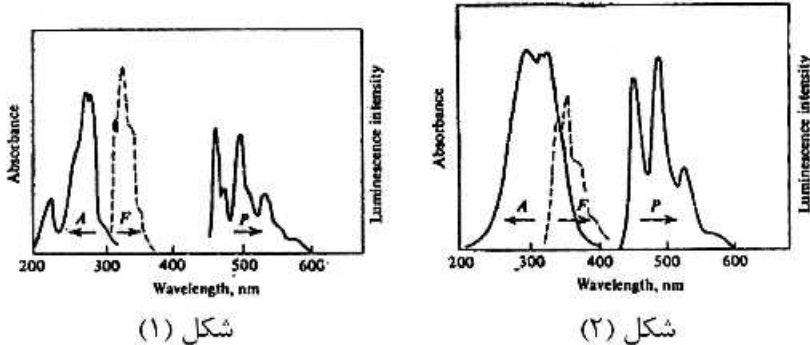
$$111/9 \quad (4)$$

۵- در طیف‌سنجی جرمی، کدام یک از عوامل زیر باعث محدودیت حد تفکیک جرمی می‌شود؟

(۱) یون‌ها بار یکسانی نداشته باشند. (۲) یون‌ها انرژی یکسانی نداشته باشند.

(۳) یون‌ها اندازه یکسانی نداشته باشند. (۴) یون‌ها جرم یکسانی نداشته باشند.

۶- شکل (۱) مربوط به طیف‌های جذبی (A)، نشر فلورسانس (F) و نشر فسفرسانس (P) نفتالین، شکل (۲) طیف‌های جذبی، نشر فلورسانس و نشر فسفرسانس فنانترون را در دمای ۷۷K نشان می‌دهد. با توجه به طیف‌های مربوطه، مناسب‌ترین روش برای اندازه‌گیری این دو ترکیب در حضور هم بدون مزاحمت دیگری کدام است؟



شکل (۱)

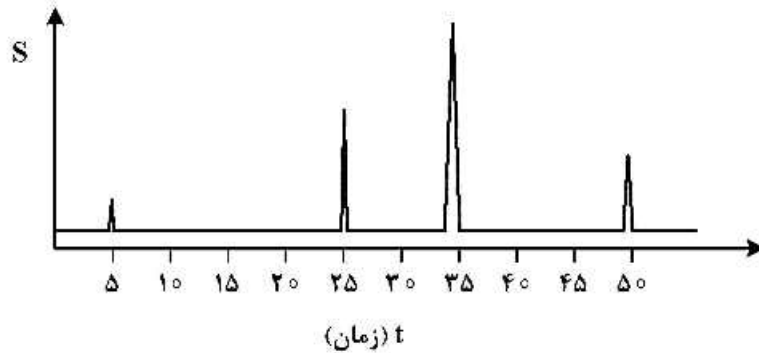
شکل (۲)

(۱) نشر فسفرسانس

(۲) اسپکتروفتومتری UV-Vis

(۳) نشر فلورسانس

۷- دو ترکیب را نمی‌توان با روش‌های ذکر شده در حضور هم اندازه گرفت چرا که در هر صورت دیگری مزاحم خواهد بود. کروماتوگرام زیر برای جداسازی و اندازه‌گیری بنزن، بنزآلدئید و اتیل بنزن به روش کروماتوگرافی فاز معکوس و آشکارسازی UV-Vis به دست آمده است. ضریب بازداری اتیل بنزن و گزینش پذیری ستون برای بنزن به بنزآلدئید به ترتیب کدام است؟



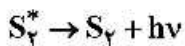
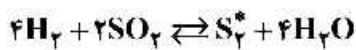
(۱) ۳ و ۴

(۲) ۵ و ۹

(۳) ۲ و ۵

(۴) ۵ و ۲

۸- می‌توان مقدار گاز SO_2 را به روش شیمی نورتایی (Cl) با توجه به واکنش زیر اندازه‌گیری نمود. با توجه به معادلات زیر، رابطه بین غلظت SO_2 و شدت شیمی نورتایی (I) کدام است؟



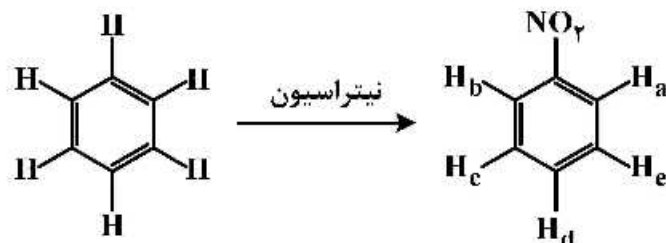
$$[SO_2] \propto I^2 \quad (2)$$

$$[SO_2] \propto \frac{1}{I} \quad (1)$$

$$[SO_2] \propto \sqrt{I} \quad (4)$$

$$[SO_2] \propto I \quad (3)$$

۹- جابه‌جایی شیمیایی هیدروژن‌های مولکول نیتروبنزن نسبت به مولکول بنزن کدام است؟



$$\delta_a = \delta_b > \delta_d > \delta_c = \delta_e \quad (1)$$

$$\delta_a = \delta_d > \delta_b > \delta_c > \delta_e \quad (2)$$

$$\delta_a = \delta_d < \delta_b < \delta_c = \delta_e \quad (3)$$

$$\delta_a = \delta_b = \delta_d < \delta_c < \delta_e \quad (4)$$

۱۰- مولکول CCl_4 تحت تابش با طول موج λ_{ex} (طول موج تحریک) قرار می‌گیرد و جابه‌جایی استوکس آن $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ است. در این شرایط طول موج استوکس آن (λ_{st}) برحسب نانومتر از کدام رابطه پیروی می‌کند؟

$$\lambda_{\text{st}} = \frac{\lambda_{\text{ex}}}{1 + 10^{-\gamma} \lambda_{\text{ex}}} \quad (1)$$

$$\lambda_{\text{st}} = \frac{v_{\text{ex}}}{1 - (10^{-\gamma} \lambda_{\text{ex}})} \quad (2)$$

$$\lambda_{\text{st}} = 1 - (10^{-\gamma} \lambda_{\text{ex}} \Delta\nu) \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{st}} = \frac{\lambda_{\text{ex}}}{1 - (10^{-\gamma} \lambda_{\text{ex}} \Delta\nu)} \quad (4)$$

۱۱- جهت اندازه‌گیری محتوای آسپرین در نمونه قرص، نمونه 30 mg از آن پس از انحلال به حجم 100 mL می‌رسد و در پنج بالن حجمی، 10 mL از محلول حاصل منتقل شده و به بالن‌ها به ترتیب 0.5% ، 1.0% ، 1.5% و 2.0% از استاندارد با غلظت 5 ppm اضافه می‌شود. پس از افزایش واکنش‌گرهای لازم، جذب محلول قرائت شده و معادله شدت جذب برحسب حجم افزوده به صورت $A = 0.1 \times V_s + 1.76$ به دست می‌آید. درصد آسپرین در نمونه قرص کدام است؟

(۱) 3.6 (۲) 11
 (۳) 14.4 (۴) 110

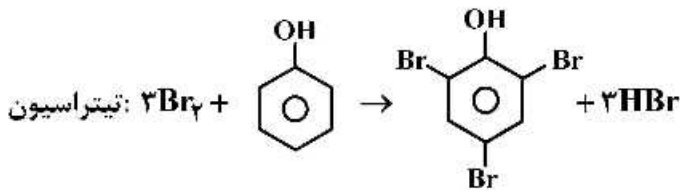
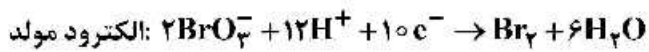
۱۲- دو محلول بافری X ($\text{pH} = 5.0$) و Z ($\text{pH} = 6.0$) از اسید ضعیف HA و نمک NaA تهیه شده است. غلظت تجزیه‌ای HA در هر دو محلول 0.5 M است. اگر دو بافر X و Z با حجم‌های مساوی مخلوط شوند. pH محلول حاصل چقدر است؟

$$K_a(\text{HA}) = 1.0 \times 10^{-6}$$

$$\log_{10}(1/8) = 0.26$$

(۱) 6.05 (۲) 5.74
 (۳) 6.26 (۴) 5.95

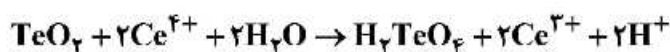
۱۳- از الکترولیز برومات (BrO_3^-) برای تولید الکترولیتی برم (Br_2) به عنوان معرف تیترکننده در تیتراسیون فنل در نمونه‌های آبی استفاده می‌شود. در یک تیتراسیون کولومتری، جریان ثابت 10.0 mA برای مدت 192 S برای کامل شدن تیتراسیون از 5.0 mL محلول حاوی فنل و سدیم برومات اضافی عبور داده شد. غلظت فنل در نمونه آبی (برحسب $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$) کدام است؟



$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 95.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) \quad (1\text{F} = 96500\text{C})$$

(۱) 12.0 (۲) 36.0
 (۳) 120.0 (۴) 360.0

۱۴- یک نمونه معدنی به وزن ۵/۰۰ گرم حاوی تلوریت (TeO_2) پس از انحلال با ۵۰/۰۰ محلول ۰/۱۴۰۰ مولار Ce^{4+} واکنش داده شد:



پس از کامل شدن واکنش، اضافی Ce^{4+} به وسیله ۱۰/۰۰ mL محلول ۰/۱۲۰۰ مولار Fe^{2+} تیتر برگشتی شد. درصد وزنی TeO_2 در نمونه معدنی کدام است؟

$$(\text{TeO}_2 = 160 \frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

(۱) ۸/۰

(۲) ۹/۶

(۳) ۱۹/۲

(۴) ۲۰/۸

۱۵- در مقایسه حساسیت کالیبراسیون و حساسیت تجزیه‌ای، کدام گزینه نادرست است؟

(۱) با افزایش پاسخ‌ها در کالیبراسیون با ضریب K، حساسیت کالیبراسیون K برابر خواهد شد.

(۲) حساسیت تجزیه‌ای کمیته مستقل از واحد پاسخ اندازه‌گیری است.

(۳) حساسیت کالیبراسیون به دقت اندازه‌گیری‌های مجزا وابسته است.

(۴) حساسیت تجزیه‌ای کمیته مستقل از غلظت آنالیت است.

۱۶- همه عبارات زیر درباره قطر متوسط ذرات آئروسل تولیدشده توسط مهپاشی کننده در AAS صحیح‌اند، به جز:

(۱) با دانسیته محلول نسبت عکس دارد.

(۲) به‌طور مستقیم با ویسکوزیته محلول ارتباط دارد.

(۳) با اختلاف سرعت جریان گاز و سرعت جریان محلول نسبت مستقیم دارد.

(۴) با نسبت سرعت جریان حجمی مایع به سرعت جریان حجمی گاز $\left(\frac{Q_l}{Q_g}\right)$ نسبت مستقیم دارد.

۱۷- در کدام یک از گزینه‌های زیر، توزیع اتم‌های آزاد با تغییر شعله از حالت Fuel Rich به Fuel Lean دستخوش

تغییرات جدی می‌شود؟

(۱) Mo

(۲) Cu

(۳) Ca

(۴) Ni

۱۸- کدام یک از عبارات زیر درباره پهن‌شدگی life time نادرست است؟

(۱) مقدار پهن‌شدگی Lorentz و Holtzmark برابر با $\frac{A_{ji} + K_j}{2\pi}$ است.

(۲) پهن‌شدگی طبیعی بخشی از پهن‌شدگی life time و برابر $\frac{A_{ji}}{2\pi}$ است.

(۳) پهن‌شدگی برخوردی بخشی از پهن‌شدگی life time و برابر $\frac{K_j}{2\pi}$ است.

(۴) مقدار پهن‌شدگی life time از مجموع پهن‌شدگی طبیعی و فشاری حاصل می‌شود.

۱۹- با در نظر گرفتن عدم قطعیت پهنای پیک در نصف ارتفاع $(\Delta\lambda_{\frac{1}{2}})$ بر حسب طول موج، کدام یک از عبارات زیر

صحیح است؟

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = C\Delta v^2 \quad (۲) \qquad \Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = C\Delta l \quad (۱)$$

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = C\Delta l^2 \quad (۴) \qquad \Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = \frac{\lambda^2 \Delta v}{C} \quad (۳)$$

۲۰- کدام عبارت نادرست است؟

- (۱) اثر زیمان گاهی در اندازه گیری های اتمی یک پدیده نامطلوب است.
- (۲) اصلاح زمینه فقط صحت اندازه گیری شده و نه مقدار سیگنال به زمینه را اصلاح می کند.
- (۳) اتم های برانگیخته در اثر برخورد یا سایر ذرات یا تابش های القایی و یا به طور خودبخودی به حالت پایه برمی گردند.
- (۴) حساسیت اندازه گیری می تواند جهت پیش بینی اندازه سیگنال استفاده شود و به کمک آن نمی توان اطلاعاتی درخصوص میزان کوچکی سیگنال به دست آورد.

۲۱- روش تولید هیدرید مخصوص عناصری مانند می باشد و باعث دستیابی به حد تشخیص های نسبت به روش جذب اتمی شعله ای می شود.

- (۱) مس و آرسنیک - پایین تر
- (۲) آرسنیک و آنتیموان - پایین تر
- (۳) آرسنیک و آنتیموان - بالاتر
- (۴) مس و آرسنیک - بالاتر

۲۲- کدام گزینه در ارتباط با روش های تصحیح جذب زمینه صحیح است؟

- (۱) روش تصحیح زیمان عموماً در روش های FT-AAS استفاده می شود.
- (۲) روش مدولاسیون منبع جهت حذف پراکندگی در شعله مفید است.
- (۳) در روش تصحیح زیمان بهتر است میدان مغناطیسی بر روی منبع اعمال شود.
- (۴) در روش تصحیح زمینه با پالس H.C.L در جریان های بالا جذب ثبت شده مربوط به زمینه و آنالیت مزیت پلاسما القایی جفت شده نسبت به منابع تخلیه الکتریکی در روش های نشر اتمی کدام است؟

- (۱) حساسیت (sensitivity) بیشتر
- (۲) ارزان تر بودن سیستم دستگاهی
- (۳) لزوم کنترل پارامترهای کمتر دستگاهی
- (۴) دقت (precision) بیشتر

۲۴- در حضور پراکندگی، کدام یک از خطوط فلوئورسانس اتمی بیشتر تحت تأثیر قرار خواهد گرفت؟

- (۱) Stokes Direct line
- (۲) Stokes Stepwise line
- (۳) Stepwise line
- (۴) Resonance line

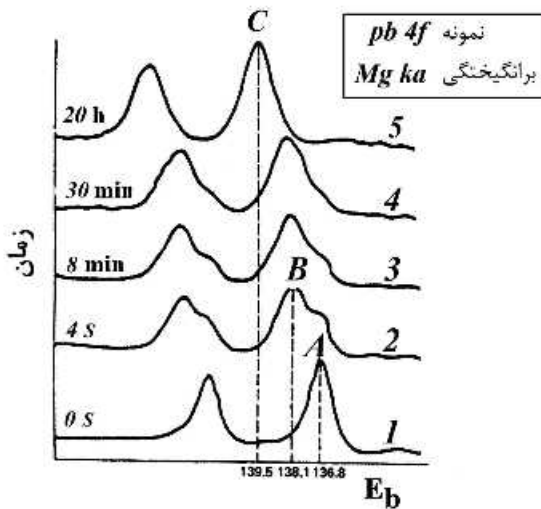
۲۵- چنانچه در طیف سنجی فلوئورسانس از لیزرهای با شدت بالا به عنوان منبع استفاده شود:

- (۱) اثر فیلتر داخلی به شدت افزایش می یابد.
- (۲) شدت فلوئورسانس مستقل از بازده کوانتومی فلوئوروفور خواهد بود.
- (۳) شدت فلوئورسانس همچنان وابسته به محیط اطراف فلوئوروفور است.
- (۴) حالت اشباع اتفاق می افتد و کماکان فلوئورسانس وابسته به شدت منبع است.

۲۶- انتقالات مرتبط با هر یک از خطوط L_{α_1} و K_{β_1} ، K_{α_2} در طیف سنجی X-ray به ترتیب کدام اند؟

- (۱) $M_{III} \rightarrow L_{II}$ ، $M_I \rightarrow K_{II}$ ، $L_{II} \rightarrow K_I$
- (۲) $M_V \rightarrow L_{II}$ ، $L_{III} \rightarrow K_I$ ، $L_{II} \rightarrow K_I$
- (۳) $M_V \rightarrow L_{III}$ ، $M_{III} \rightarrow K_I$ ، $L_{II} \rightarrow K_I$
- (۴) $M_{III} \rightarrow L_V$ ، $M_{III} \rightarrow K_I$ ، $L_{II} \rightarrow K_{II}$

۲۷- در شکل زیر، طیف ESCA لایه نازک سرب زمانی که در دماها و زمان‌های مختلف در معرض هوا قرار می‌گیرد، دیده می‌شود. کدام گزینه در ارتباط با پیک‌های A، B و C صحیح است؟



(۱) هر سه پیک متعلق به Pb در ترکیب PbO_2 است.

(۲) پیک A مربوط به Pb، پیک C مربوط به PbO_2 و پیک B مربوط به PbO است.

(۳) پیک C مربوط به Pb، پیک B مربوط به PbO_2 و پیک A مربوط به Pb است.

(۴) پیک C مربوط به PbO، پیک B مربوط به PbO_2 و پیک A مربوط به Pb است.

۲۸- در روش‌های تجزیه‌ای پرتو شیمیایی، از ایزوتوپ‌های کمربند پایداری (Belt of Stability) به‌عنوان منبع می‌توان استفاده نمود.

(۲) پایین - ذره بتا

(۱) بالای - پوزیترون

(۴) پایین - پوزیترون

(۳) بالای - ذره بتا

۲۹- یک نمونه رادیواکتیو دارای فعالیت اولیه $28 \frac{dis}{min}$ بوده و نیم ساعت بعد، فعالیت آن به $14 \frac{dis}{min}$ می‌رسد. چند اتم از هسته رادیواکتیوکننده در ابتدا در نمونه وجود داشته است؟

(۱) ۶۰۶

(۲) ۱۲۱۲

(۳) ۲۴۲۰

(۴) ۴۰۰۰

۳۰- شیمی دانی ۱/۰۰ میلی‌گرم تریپتوفان که با ^{14}C نشان‌دار شده بود و سرعت شمارشی برابر با $584 cpm$ را نشان می‌داد، به محصول آبکافت پروتئینی اضافه کرد. بعد از مخلوط کردن کامل این ترکیب نشاندار شده با نمونه، مخلوط از درون یک ستون تبادل یونی عبور داده شد. کسری از سیال خروجی حاوی تنها تریپتوفان جمع‌آوری و از آن یک نمونه ۱۸ میلی‌گرمی از تریپتوفان خالص جداسازی شد. نمونه جداسازی شده در همان شمارگر، شمارشی برابر $204 cpm$ داشت. وزن تریپتوفان در نمونه اولیه چند میلی‌گرم بوده است؟

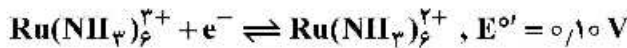
(۱) ۵۰/۵

(۲) ۵۱/۵

(۳) ۵۱/۷

(۴) ۵۳/۷

۳۱- فرایند برگشت پذیر (رنستی) زیر را در سطح الکتروود میکروودیسک پلاتین در نظر بگیرید:



منحنی پلاریزاسیون در حالت پایا (i-E) برای محلول حاوی $1 \text{ mM Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ و $1 \text{ mM Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ در الکتروولیت 0.1 M KCl به دست آمده است. مقدار پتانسیل تعادل (E_{eq}) و پتانسیل نیمه موج ($E_{1/2}$) برای این فرایند به ترتیب بر حسب ولت کدام است؟ (ضریب انتقال جرم (m) برای همه گونه‌ها $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ می‌باشد، شیب معادله رنست را 0.06 در نظر بگیرید)

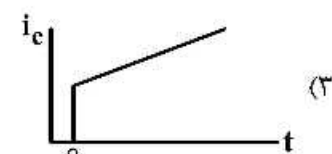
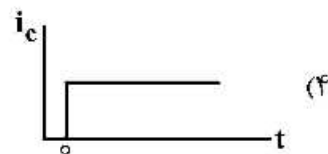
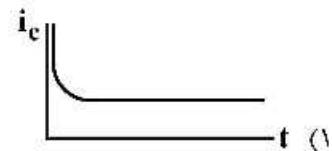
(۱) $0.118, 0.082$

(۲) $0.10, 0.082$

(۳) $0.118, 0.092$

(۴) $0.10, 0.091$

۳۲- کدام نمودار، رفتار جریان خازنی (i_c) را در یک الکتروود پلاریزه ایده آل (IPE) با سرعت روبش پتانسیل در تکنیک ولتامتری روبش خطی (LSV) صحیح نشان می‌دهد؟



۳۳- کدام گزینه در مورد نقش الکتروود مقابل (CE: Counter Electrode) در سیستم سل سه الکتروودی در تکنیک‌های کنترل پتانسیل صحیح است؟

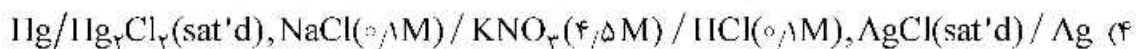
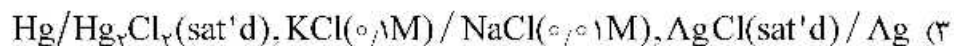
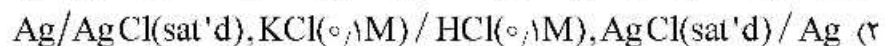
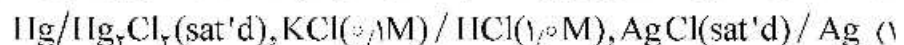
(۱) CE برای کنترل پتانسیل اعمال شده بین الکتروود کار (WE) و مرجع (RE) لازم است.

(۲) CE هیچگاه نباید محدودکننده جریان در مدار سل باشد.

(۳) حضور CE برای کاهش مقاومت اهمی در سل ضروری است.

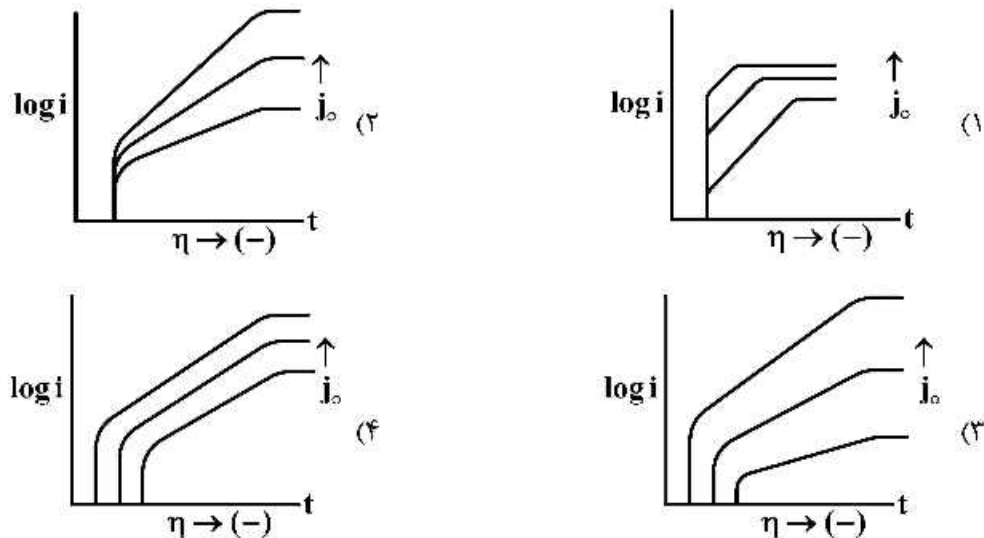
(۴) با حضور CE، اثرات پلاریزاسیون غلظت در WE دیده نمی‌شود.

۳۴- در کدام سل الکتروشیمیایی زیر، پتانسیل اتصال مایع (E_j) سهم کمتری را در پتانسیل سل دارد؟



۳۵- کدام گزینه در مورد جریان تعویضی (i_0) و اضافه ولتاژ (η) در سیستم‌های الکتروشیمیایی نادرست است؟

- (۱) در یک سیستم الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر جریان تعویضی به مراتب بزرگتر از جریان حد است.
 - (۲) اضافه ولتاژ سینتیکی در یک سیستم برگشت‌ناپذیر رابطه مستقیم (خطی) با بزرگی جریان تعویضی دارد.
 - (۳) بزرگی دانسیته جریان ($j = \frac{i}{A}$) در یک فرایند الکترودی تأثیر مستقیم بر اضافه ولتاژ سینتیکی دارد.
 - (۴) حداکثر جریان قابل حصول از هر سیستم الکتروشیمیایی (برگشت‌پذیر تا برگشت‌ناپذیر) جریان حد می‌باشد.
- ۳۶ برای یک فرایند الکترودی کاملاً برگشت‌ناپذیر و غلظت‌های یکسان 1 mM از هرگونه Ox و Red ، کدام گزینه نمودار تافل (Tafel Plot) را با افزایش دانسیته جریان تعویضی (j_0) به درستی نشان می‌دهد؟



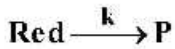
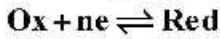
۳۷- کدام گزینه در مورد تأثیر الکترولیت حامل (Supporting Electrolyte) در آزمایشات پتانسیواستاتیک و گالوانواستاتیک در الکتروشیمی صحیح است؟

- (۱) کاهش اثرات پلاریزاسیون سینتیک و غلظت در فرایند الکترودی
 - (۲) بهبود انتقال جرم گونه‌های الکترو فعال بین توده محلول و سطح الکترودی
 - (۳) کاهش اثرات مقاومت اهمی (IR-drop) و تثبیت pH محلول اندازه‌گیری
 - (۴) حذف اثرات همرفت (Convection) در انتقال جرم گونه‌های الکترو فعال
- ۳۸- فرایند برگشت‌پذیر $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ را تحت کنترل نفوذ و در شرایطی که یک پله پتانسیل ثابت در ناحیه حد به الکترودی قطره جیوه اعمال می‌شود، در نظر بگیرید. کدام گزینه جریان نفوذی حالت پایا را در زمان‌های طولانی از اعمال پتانسیل، طبق قانون دوم فیک برای الکترودی گروی، به درستی بیان می‌کند؟

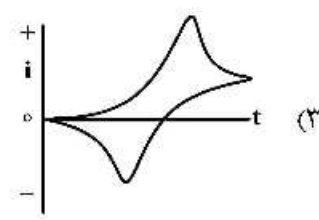
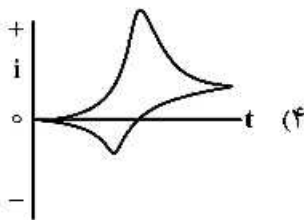
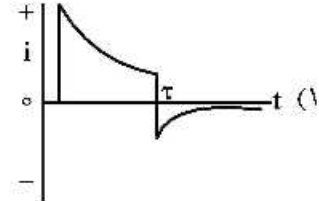
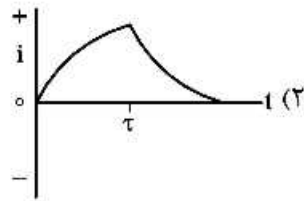
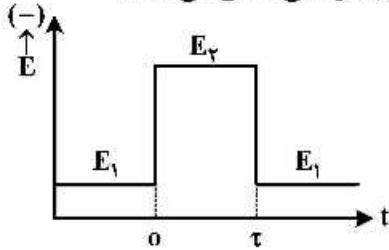
$$\frac{\partial C_o(r,t)}{\partial t} = D_o \left(\frac{\partial^2 C_o(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_o(r,t)}{\partial r} \right)$$

- (۱) معمولاً در مقیاس زمانی آزمایش کروئوآمپرومتری، شعاع قطره جیوه تشکیل شده کوچکتر از ضخامت لایه نفوذ است.
- (۲) افزایش حجم قطره جیوه با زمان نمی‌تواند با افزایش ضخامت لایه نفوذ برابری کند.
- (۳) رشد لایه نفوذ به سمت توده محلول عامل رسیدن به حالت پایای جریان است.
- (۴) سرعت رشد لایه نفوذ با زمان با سرعت افزایش شعاع الکترودی برابر می‌شود.

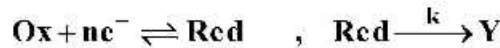
۳۹- آزمایش کرونو آمپرومتری با پله دوگانه پتانسیل را در یک فرایند الکترودی با مکانیسم زیر در نظر بگیرید:



کدام نمودار، تغییرات جریان نفوذی با زمان را تحت پله دوگانه پتانسیل مقابل به درستی نشان می‌دهد؟



۴۰- فرایند الکترودی با مکانیسم $E_p C_i$ را در نظر بگیرید:



کدام گزینه در مورد رفتار ولتامتری چرخه‌ای این فرایند با افزایش سرعت روبش پتانسیل v صحیح نیست؟

(۱) با افزایش v ، $E_{p,c}$ به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا می‌شود.

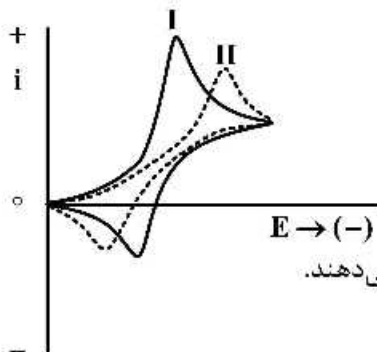
(۲) نسبت $\frac{i_{p,a}}{i_{p,c}}$ کمتر از یک است و با افزایش v به یک نزدیک می‌شود.

(۳) با افزایش v ، مقدار $(\Gamma_{p,a} - \Gamma_{p,c}) \Delta \Gamma_p$ کاهش پیدا می‌کند.

(۴) در یک مقدار v یکسان، با افزایش k ، نسبت $\frac{i_{p,a}}{i_{p,c}}$ کاهش می‌یابد.

۴۱- در مقایسه دو موج ولتامتری چرخه‌ای مقابل برای دو فرایند الکترودی تحت کنترل نفوذ، کدام گزینه نادرست

است؟ (v سرعت روبش پتانسیل بر حسب V/s است).



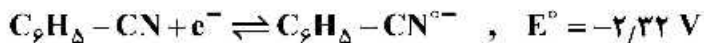
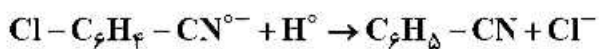
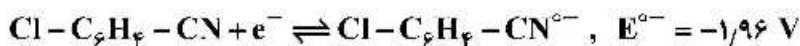
(۱) هر دو موج مقدار ضریب انتقال (α) یکسان دارند.

(۲) در هر دو موج، جریان‌های پیک کاتدی و آنودی رفتار یکسانی را با v نشان می‌دهند.

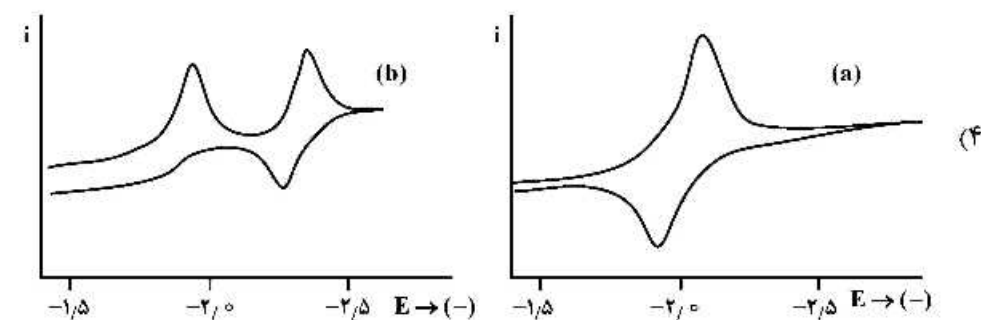
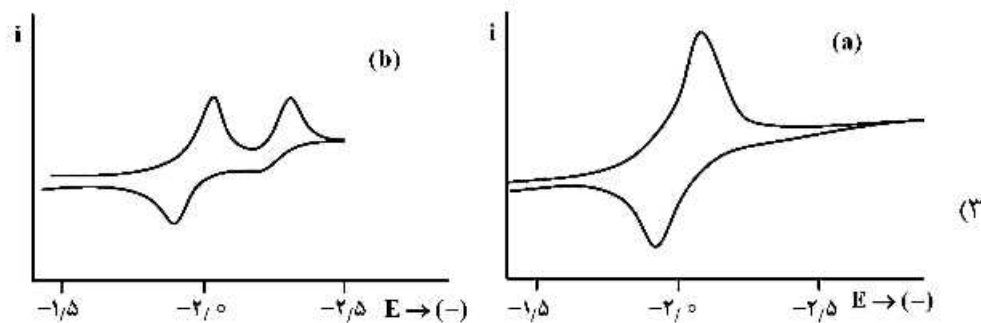
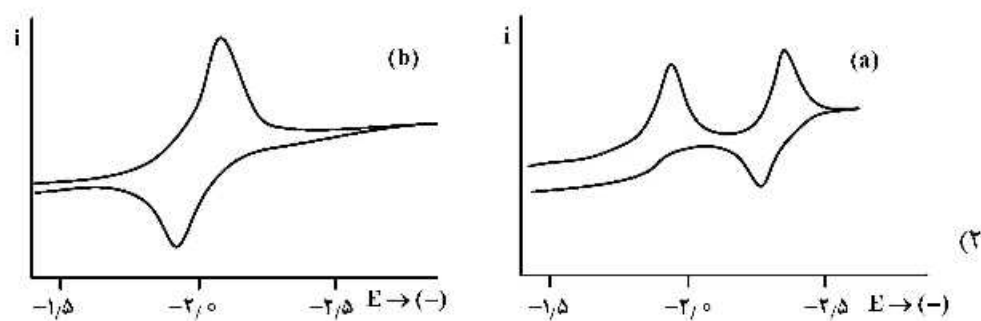
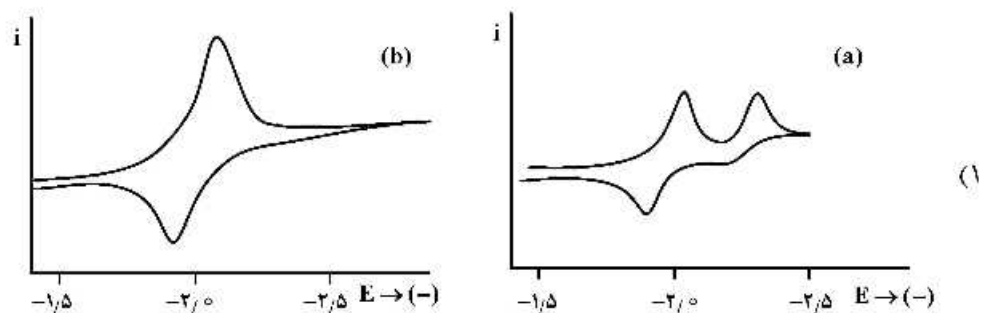
(۳) ثابت سرعت تعویضی (k^0) موج (I) بیش از موج (II) است.

(۴) در هر دو موج، پتانسیل‌های پیک با افزایش v جابجایی یکسانی را نشان می‌دهند.

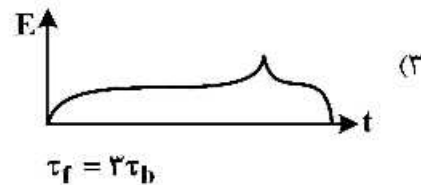
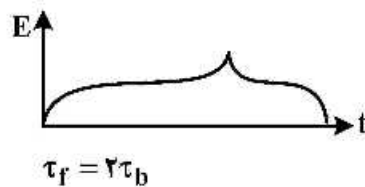
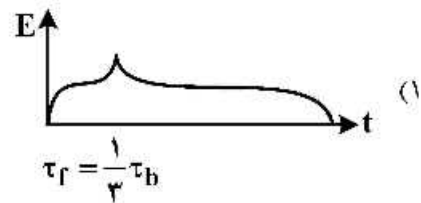
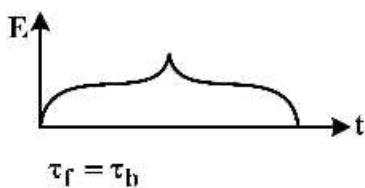
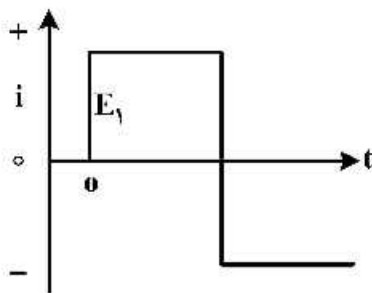
۴۲- احیاء پاراکلروبنزونیتریل در سطح الکتروود پلاتین طبق مکانیسم زیر پیش می‌رود:



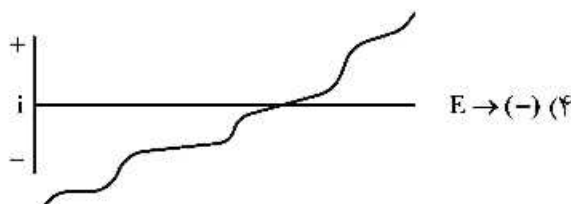
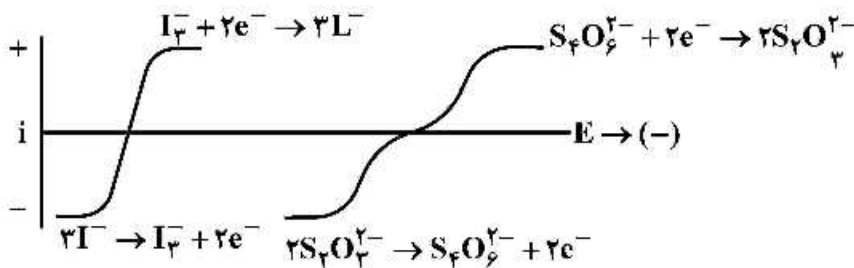
کدام گزینه ولتاموگرام چرخه‌ای این فرایند را در دو سرعت روبش پتانسیل، (a) بالا و (b) پایین، درست نشان می‌دهد؟



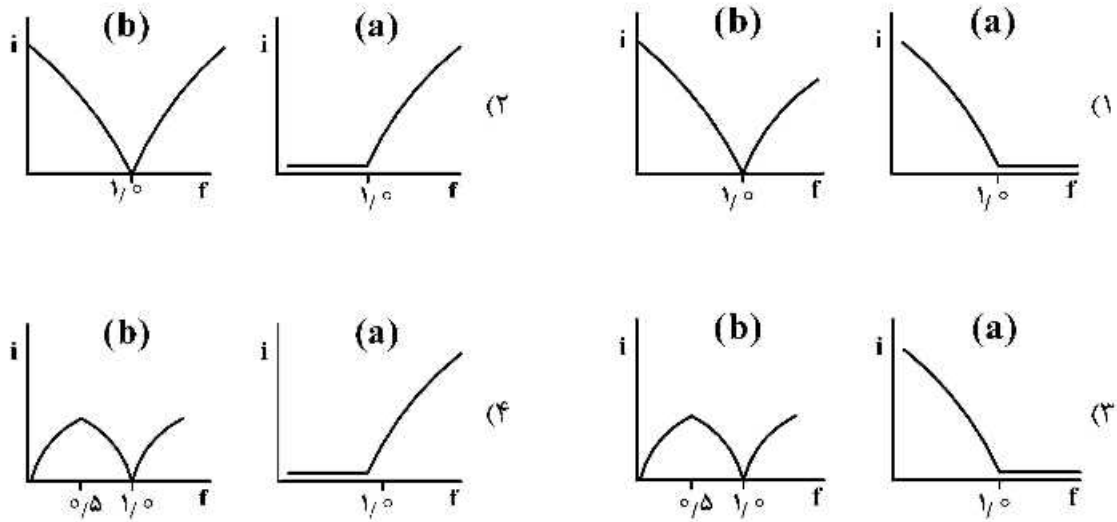
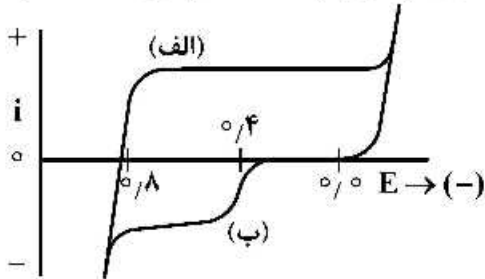
۴۳- گونه Ox در سطح الکتروود میکرو دیسک پلاتین فرایند برگشت پذیر $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ را انجام می دهد. چنانچه در محلول حاوی فقط Ox پله جریانی به صورت مقابل اعمال شود، کرونیوتانسیوگرام مشاهده شده برای آن کدام است؟



۴۴- در تینتراسیون آمپرومتری با دو الکتروود پلاریزه سیم پلاتین در مخلوط I_3^- / I^- به وسیله معرف استاندارد $Na_2S_2O_3$ ، کدام یک از منحنی های زیر، شکل واقعی موج $i-E$ را پس از ۵۰٪ از پیشرفت تینتراسیون درست نشان می دهد؟ (غلظت اولیه کلیه گونه ها یکسان و برابر ۰/۰۰۱ مولار است.)



۴۵- ولتاموگرام مقابل در محلول الکترولیت مناسب در سطح الکتروود نقره (نسبت به مرجع SCE) در محلول (الف) یون نقره، (ب) یون کلرید، به دست آمده‌اند. هرگاه محلول ۱mM نقره نیترات به وسیله محلول ۱mM سدیم کلرید به روش بی‌آمپرومتری با استفاده از دو الکتروود میکروسیم نقره تیترا شود، کدام گزینه شکل منحنی تیتراسیون را در اختلاف پتانسیل اعمال شده بین دو الکتروود به ترتیب در (a) ۱۰۰mV و (b) ۶۰۰mV به درستی نشان می‌دهد؟



مشاهده کلید اولیه سوالات آزمون دکتری 1399

کلید اولیه آزمون دکتری سال 1399

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 نظرات کلید نهایی سوالات تهیه و بر اساس آن کارنامه داوطلبان استخراج خواهد شد. در صورت تمایل می‌توانید حداکثر تا تاریخ 1399/05/14 با مراجعه به سامانه پاسخگویی اینترنتی (request.sanjesh.org) نسبت به تکمیل فرم "اعتراض به کلید سوالات"/"آزمون دکتری سال 1399" 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 ...) یا پس از تاریخ اعلام شده 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 | 2 |
| 2 | 4 | 32 | 1 |
| 3 | 3 | 33 | 2 |
| 4 | 3 | 34 | 4 |
| 5 | 2 | 35 | 2 |
| 6 | 3 | 36 | 1 |
| 7 | 2 | 37 | 3 |
| 8 | 4 | 38 | 4 |
| 9 | 1 | 39 | 1 |
| 10 | 4 | 40 | 3 |
| 11 | 1 | 41 | 4 |
| 12 | 2 | 42 | 4 |
| 13 | 1 | 43 | 3 |
| 14 | 2 | 44 | 3 |
| 15 | 4 | 45 | 2 |
| 16 | 3 | | |
| 17 | 1 | | |
| 18 | 1 | | |
| 19 | 3 | | |
| 20 | 4 | | |
| 21 | 2 | | |
| 22 | 1 | | |
| 23 | 4 | | |
| 24 | 4 | | |
| 25 | 2 | | |
| 26 | 3 | | |
| 27 | 2 | | |
| 28 | 3 | | |
| 29 | 2 | | |
| 30 | 1 | | |

خروج