

651A

کد کنترل

651

A

صبح جمعه

۹۷/۱۲/۳

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 دکتری (نیمه متمرکز) - سال ۱۳۹۸**

**رشته شیمی - شیمی تجزیه - کد (۲۲۱۳)**

مدت پاسخ گویی: 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 تجزیه ای ۱ - الکتروشیمی تجزیه ای	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 تمامی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می باشد و با متخلفین برابر مقررات رفتار می شود.

۱۳۹۸

\* 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- حلالیت مولار  $\text{CaF}_2$  در محلول اشباع آن که در  $\text{pH} = 4$  بافر شده، کدام است؟

$$K_{\text{sp}, \text{CaF}_2} = 4 \times 10^{-11} \text{ و } K_{\text{a}, \text{HF}} = 1 \times 10^{-4}$$

(۱)  $1 \times 10^{-4}$

(۲)  $2 \times 10^{-4}$

(۳)  $4 \times 10^{-4}$

(۴)  $8 \times 10^{-4}$

۲- کروم موجود در  $0.4000$  گرم از نمونه معدنی کرومیت ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) با پراکسودی سولفات به حالت  $+6$  (به فرم دی کرومات) اکسید گردید. پراکسودی سولفات اضافی با جوشاندن حذف گردید و پس از سرد شدن محلول، به آن  $50.000$  میلی لیتر محلول  $0.1200$  مولار  $\text{Fe}^{2+}$  اضافه شد. تیتراسیون برگشتی برای  $\text{Fe}^{2+}$  اضافی به  $2.50$  میلی لیتر محلول  $0.2000$  مولار دی کرومات نیاز دارد. درصد وزنی کروم در نمونه کرومیت کدام است؟

$$\left( \text{Cr} = 52.00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

(۱) ۶.۵

(۲) ۱۳

(۳) ۲۶

(۴) ۵۲

۳- در سنجش پیریدین موجود در مخلوطی از آن به همراه بنزن به روش تیتراسیون اسید و باز، به ترتیب کدام حلال و تیترانت مناسب است؟

(۲) اتانول - پرکلریک اسید

(۱) استیک اسید - پرکلریک اسید

(۴) آمونیاک - پرکلریک اسید

(۳) آمونیاک - استیک اسید

۴- چنانچه مقادیر حجم به دست آمده در آزمایش‌های مختلف تیتراسیون به صورت نرمال توزیع شده باشند و میانگین آن  $10.15 \text{ mL}$  و انحراف استاندارد آن  $0.2 \text{ mL}$  باشد، در این صورت چند درصد از اندازه‌گیری‌ها، حجمی بین  $10.12$  تا  $10.20$  میلی لیتر را نشان می‌دهند؟ ( $F(2.5) = 0.9938$  ,  $F(-1.5) = 0.0668$ )

(۱) ۶.۶۸

(۲) ۹۹.۳۸

(۳) ۹۲.۷۰

(۴) ۹۷.۲۰

۵- پارامتر آماری  $t$  در مقایسه میانگین دو روش تجزیه‌ای، در شرایطی که دقت دو روش از نظر آماری یکسان باشد به صورت ..... و در صورتی که دقت دو روش با هم تفاوت معنادار داشته باشد به صورت ..... تعریف می‌شود.

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_{pooled} \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}} \quad \text{و} \quad \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_{pooled} \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}} \quad (2)$$

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad \text{و} \quad \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad (1)$$

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad \text{و} \quad \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_{pooled} \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}} \quad (4)$$

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad \text{و} \quad \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad (3)$$

۶- کدام یک از منابع یونیزاسیون و آنالیزورهای جرمی ذکر شده برای آنالیز یک ترکیب قطبی با جرم مولکولی ۱۰۰ کیلو دالتون مناسب است؟

- (۱) منبع یونیزاسیون الکترواسپری (ESI) - آنالیزور جرمی چهارقطبی (QP)
- (۲) منبع یونیزاسیون شیمیایی (CI) - آنالیزور جرمی قطاع مغناطیسی با تمرکز دوگانه
- (۳) منبع یونیزاسیون برخورد الکترونی (EI) - آنالیزور جرمی قطاع مغناطیسی با تمرکز دوگانه
- (۴) منبع یونیزاسیون شیمیایی (CI) - آنالیزور جرمی چهارقطبی (QP)

۷- در شرایطی که "y" ضریب انسداد، "d<sub>p</sub>" قطر ذرات، "D<sub>M</sub>" ضریب نفوذ حل‌شونده و "λ" تابعی از یکنواختی پرشدگی ستون باشد، کدام گزینه بیان‌گر نفوذ «ادی» (Eddy) در ستون کروماتوگرافی است؟

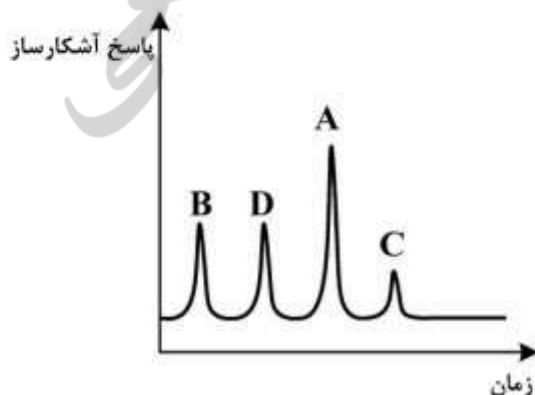
$$\lambda d_p \quad (1) \quad D_M y \quad (2) \quad \frac{\lambda}{d_p} \quad (3) \quad 2y D_M \quad (4)$$

۸- در کدام یک از روش‌های الکتروفورز موینه، از دو محلول با pHهای متفاوت استفاده می‌شود و این روش برای جداسازی کدام دسته ترکیبات مفیدتر است؟

- (۱) ایزوتاکوفورز - اسیدهای آمینه
- (۲) الکتروفورز ناحیه‌ای - گونه‌هایی با تحرک یونی بالا
- (۳) تمرکز ایزوالکتریک - ترکیبات آمفوتری
- (۴) الکتروفورز تیغه‌ای (صفحه‌ای) - هیدرات‌های کربن

۹- کدام گزینه در مورد ترتیب قطبیت ترکیب‌های A، B، C و D جداسازی شده با کروماتوگرافی فاز نرمال و معکوس صحیح است؟

- (۱) در جداسازی فاز معکوس قطبیت C بیشتر از A می‌باشد.
- (۲) در جداسازی فاز معکوس قطبیت D کمتر از B می‌باشد.
- (۳) در جداسازی فاز نرمال قطبیت C کمتر از A می‌باشد.
- (۴) در جداسازی فاز نرمال قطبیت B بیشتر از C می‌باشد.



۱۰- کدام یک از عوامل زیر باعث کاهش ضریب توزیع (D) در استخراج کی لیت فلزی  $MR_{II}$  از فاز آبی به فاز آلی می شود؟

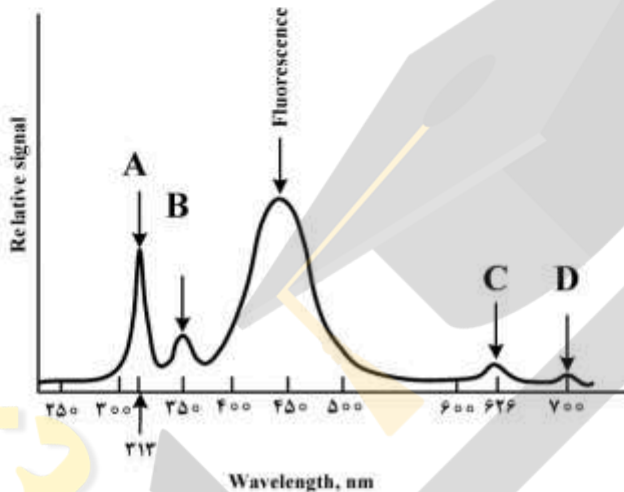
(۱) کاهش pH فاز آبی

(۲) غلظت کی لیت ساز (HR) در فاز آلی

(۳) افزایش ثابت تشکیل،  $K_f$ ، کی لیت فلزی

(۴) افزایش ثابت تفکیک اسیدی ( $K_a$ ) کی لیت ساز

۱۱- طیف فلوئورسانس کوئینین سولفات در محیط اسیدی، که دارای نشر فلوئورسانس در ۴۵۰ نانومتر با طول موج برانگیختگی ۳۱۳ نانومتر است، در شکل زیر نشان داده شده است. کدام عبارت درباره پیک‌های مشخصه در طیف فلوئورسانس این ترکیب صحیح است؟



(۱) پراکندگی رامان کوئینین، (B) پراکندگی رابلی، (C) پراکندگی رابلی مرتبه دوم، (D) فسفرسانس کوئینین

(۲) پراکندگی رابلی، (B) پراکندگی رامان کوئینین، (C) پراکندگی رابلی مرتبه دوم، (D) پراکندگی رامان مرتبه دوم کوئینین

(۳) پراکندگی رابلی، (B) پراکندگی رامان آب، (C) فسفرسانس کوئینین، (D) پراکندگی رامان مرتبه دوم آب

(۴) پراکندگی رابلی، (B) پراکندگی رامان آب، (C) پراکندگی رابلی مرتبه دوم کوئینین، (D) پراکندگی رامان مرتبه دوم آب

۱۲- شدت پراکندگی رامان ( $\Phi_R$ ) متناسب است با:

(۱) غلظت گونه رامان فعال، توان دوم فرکانس برانگیختگی، سطح مقطع رامان گونه رامان فعال، شدت منبع

(۲) غلظت گونه رامان فعال، توان دوم فرکانس برانگیختگی، سطح مقطع رامان گونه رامان فعال، توان دوم شدت منبع

(۳) غلظت گونه رامان فعال، توان چهارم فرکانس برانگیختگی، سطح مقطع رامان گونه رامان فعال، شدت منبع برانگیختگی

(۴) غلظت گونه رامان فعال، توان دوم فرکانس برانگیختگی، توان دوم سطح مقطع رامان گونه رامان فعال، توان دوم شدت منبع



۱۳- با توجه به پهنای طیف جذبی ( $\Delta\lambda$ ) و پهنای شکاف مونوکروماتور ( $W$ ) در طیفسنجی UV-Vis، کدام گزینه صحیح است؟

(۱) هر چه نسبت  $W$  به  $\Delta\lambda$  کوچکتر باشد، گستره خطی منحنی کالیبراسیون کمتر و ضریب جذب مولی افزایش می‌یابد.

(۲) هر چه نسبت  $W$  به  $\Delta\lambda$  بزرگتر باشد، گستره خطی منحنی کالیبراسیون بیشتر و ضریب جذب مولی کاهش می‌یابد.

(۳) هر چه نسبت  $W$  به  $\Delta\lambda$  بزرگتر باشد، گستره خطی منحنی کالیبراسیون بیشتر و ضریب جذب مولی افزایش می‌یابد.

(۴) هر چه نسبت  $W$  به  $\Delta\lambda$  کوچکتر باشد، گستره خطی منحنی کالیبراسیون بیشتر و ضریب جذب مولی افزایش می‌یابد.

۱۴- برای واکنش  $D \rightleftharpoons 2M$  که به روش طیفسنجی جذبی فرابنفش - مرئی مورد مطالعه قرار می‌گیرد، کدام گزینه صحیح است؟ (M: مونومر، D: دایمر)

(۱) اگر  $\epsilon_D = \frac{1}{2}\epsilon_M$  باشد منحنی کالیبراسیون خطی خواهد بود.

(۲) اگر  $\epsilon_D = \frac{1}{4}\epsilon_M$  باشد جذب افزایش می‌یابد و انحراف مثبت داریم.

(۳) اگر  $\epsilon_D < 2\epsilon_M$  باشد مقدار جذب کاهش می‌یابد و شیب منحنی کالیبراسیون منفی، و انحراف منفی داریم.

(۴) اگر  $\epsilon_D > 2\epsilon_M$  باشد مقدار جذب کاهش می‌یابد و شیب منحنی کالیبراسیون منفی، و انحراف منفی داریم.

۱۵- مولکول AQ را در نظر بگیرید. اگر عدد کوانتمی اسپین برای Q برابر  $\frac{5}{2}$  و برای A برابر  $\frac{1}{2}$  باشد، در این صورت طیف NMR برای Q و A به کدام صورت خواهد بود؟

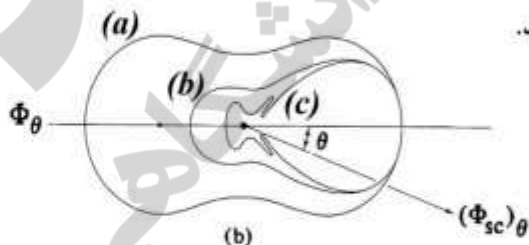
(۱) برای Q یک سیگنال چهارتایی و برای A یک سیگنال دوتایی خواهد داشت.

(۲) برای Q یک سیگنال دوتایی و برای A یک سیگنال شش‌تایی خواهد داشت.

(۳) برای Q یک سیگنال شش‌تایی و برای A یک سیگنال شش‌تایی خواهد داشت.

(۴) برای Q یک سیگنال سه‌تایی و برای A یک سیگنال چهارتایی خواهد داشت.

۱۶- شکل زیر توزیع شدت تابش پراکنده شده در صفحه را برای سه نوع پراکندگی نشان می‌دهد. توزیع (a) و (c) به ترتیب مربوط به پراکندگی ..... و ..... می‌باشند.



(۱) Mie-Rayleigh

(۲) Debye-Rayleigh

(۳) Raman-Rayleigh

(۴) Rayleigh -Raman

۱۷- شعله پوششی (shielding flame) در کدام یک از تکنیک‌های زیر منجر به افزایش قابل توجه در پاسخ و بهبود شرایط جهت آنالیز چند عنصری نمی‌شود؟

(۴) AAS, AES

(۳) AFS

(۲) AAS

(۱) AES

۱۸- کدام ویژگی اتمی کننده الکتروگرمايي (ET) مزیتی بر اتمی کننده شعله در طیفسنجی جذب اتمی ندارد؟

(۲) مقدار نوفه (نویز) اتمی کننده

(۱) حساسیت اندازه‌گیری

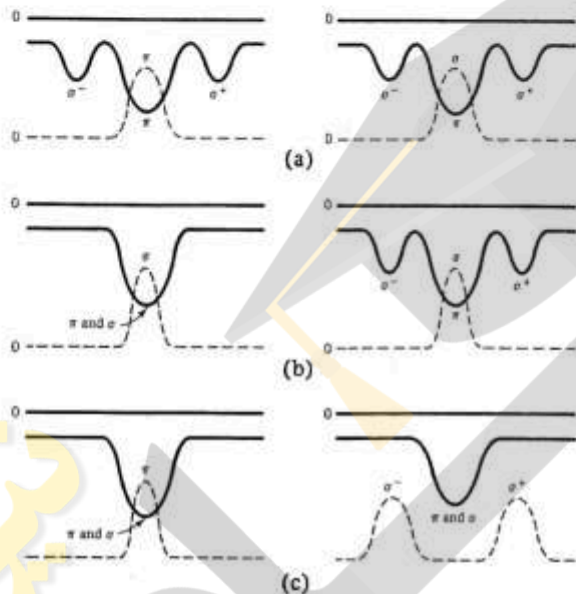
(۴) حذف اثر بافت همراه

(۳) تکرارپذیری اندازه‌گیری

۱۹- کدام گزینه در مورد طیف نشری منبع لامپ کاتد توخالی (HCL) صحیح است؟

- (۱) در جریان بالا غلظت (تعداد) اتم‌ها در حالت پایه کمتر است.
- (۲) در جریان کم طیف نشری لامپ در مرکز خط شدت کمتری دارد.
- (۳) در جریان کم پهنای خطوط طیفی اتمی افزایش می‌یابد.
- (۴) در جریان بالا طیف نشری لامپ در مرکز خط شدت کمتری دارد.

۲۰- شکل زیر، انواع پیکربندی‌های (configurations) مورد استفاده در تصحیح جذب زمینه زیمن را نشان می‌دهد. چنانچه خطوط پیوسته نشانگر پروفایل جذبی آنالیت و خطوط مقطع نشان دهنده پروفایل نشر منبع باشد، کدام گزینه درباره توصیف پیکربندی‌های مختلف صحیح نیست؟



- (۱) پیکربندی‌های (a) و (c) به ترتیب با اعمال میدان مغناطیسی مستقیم بر روی اتمایزر و منبع اجرا می‌شوند.
- (۲) پیکربندی‌های (b) و (c) به ترتیب با اعمال میدان مغناطیسی مستقیم و متناوب بر روی اتمایزر اجرا می‌شوند.
- (۳) پیکربندی‌های (b) و (c) به ترتیب با اعمال میدان مغناطیسی متناوب بر روی اتمایزر و منبع اجرا می‌شوند.
- (۴) پیکربندی‌های (b) و (c) به ترتیب با اعمال میدان مغناطیسی متناوب بر روی اتمایزر و مستقیم بر روی منبع اجرا می‌شوند.

۲۱- همه عبارتهای زیر درباره ثابت‌های سرعت فرایندهای نشر و جذب اتمی و ارتباط آن‌ها با ضرایب انشتین صحیح‌اند، به جز:

$$(۱) B_{ji} \times g_j = B_{ij} \times g_i$$

(۲) ثابت سرعت فرایند جذب اتمی برابر  $B_{ij} U_\nu$  است.

(۳) ثابت سرعت فرایند نشر القا شده  $B_{ji} U_\nu$  است.

(۴) ثابت سرعت فرایند نشر اتمی خودبه‌خودی برابر  $B_{ji}$  است.

۲۲- کدام تکنیک طیفسنجی اتمی برای سنجش کمی هم‌زمان چند عنصری مناسب‌تر است؟

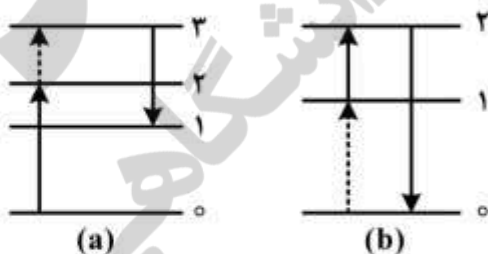
(۱) ICP-AES

(۲) ICP-AES

(۳) ET-AAS

(۴) AXS

- ۲۳- تأثیر استفاده از حلال‌های آلی در افزایش سیگنال کدام اتمی کننده در طیف سنجی جذب اتمی کمتر است؟
- (۱) شعله  
(۲) کوره الکتروگرمايي  
(۳) تولید هیدرید  
(۴) پلاسمای جفت شده القایی
- ۲۴- همه موارد زیر در مقایسه دو روش قوس و جرقه الکتریکی در طیف سنجی نشر اتمی صحیح‌اند، به جز:
- (۱) جرقه الکتریکی برای اتم‌های با پتانسیل تحرک بالا مناسب‌تر از قوس الکتریکی است.  
(۲) در جرقه الکتریکی استفاده از خطوط یونی عنصرها رایج‌تر از خطوط اتمی است.  
(۳) در جرقه الکتریکی معمولاً از نسبت سیگنال آنالیت به استاندارد داخلی استفاده می‌شود.  
(۴) دقت جرقه الکتریکی به مراتب از قوس الکتریکی در طیف سنجی نشر اتمی بیشتر است.
- ۲۵- در سنجش قلع به روش نشر اتمی در یک شعله غنی از هیدروژن، شدت نشر حاصله هزاران برابر بیش از پیش‌بینی‌های دمایی است. علت کدام است؟
- (۱) نشر زمینه شدید در شعله هیدروژن وجود دارد.  
(۲) تحرک توسط فرایندهای شیمیایی غالب است.  
(۳) خطوط نشری دیگری با خط آنالیت همپوشانی دارند.  
(۴) نشر ملکولی گونه‌های حاوی قلع با خط آنالیت همپوشانی دارند.
- ۲۶- کدام تکنیک طیف سنجی سطح، اطلاعات ساختاری شیمیایی بیشتری در اختیار قرار می‌دهد؟
- (۱) AES (طیف سنجی الکترون اوزنه)  
(۲) XPS (طیف سنجی فوتوالکترون اشعه X)  
(۳) LM-ICP-AES (لیزر میکروپروپ - طیف سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی)  
(۴) LM-ICP-AMS (لیزر میکروپروپ - طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی)
- ۲۷- همه عبارتهای زیر درباره اصلاح‌گرهای بافت (Matrix Modifiers) صحیح‌اند، به جز:
- (۱) اصلاح‌گر بافت معمولاً باعث کاهش فراریت بافت و افزایش فراریت آنالیت می‌شود.  
(۲) اصلاح‌گر بافت بیشتر در تکنیک‌های ET-AAS استفاده می‌شود.  
(۳) اصلاح‌گر  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  برای حذف اثر بافت در نمونه آب دریا استفاده می‌شود.  
(۴) اصلاح‌گر  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  برای افزایش دمای اتمی شدن Al استفاده می‌شود.
- ۲۸- گذار انرژی نشان داده شده در شکل (a) و (b) به ترتیب مربوط به خطوط فلئورسانس اتمی ..... و ..... است.



- (۱) Anti-stokes direct-line . Stokes stepwise  
(۲) thermally assisted anti-stokes direct-line .excited state stokes direct-line  
(۳) Anti-stokes direct-line . thermally assisted stokes stepwise  
(۴) Anti-stokes stepwise .thermally assisted stokes direct-line



۲۹- کدام عبارت در مورد ضریب جذب جرمی ( $\mu_M$ ) در تکنیک طیف سنجی اتمی اشعه X (در شرایط یکسان) برای عنصر برم صحیح است؟

$$\mu_M(\text{Br}_{\gamma(l)}) = \mu_M(\text{HBr}_{\gamma(g)}) = \mu_M(\text{NaBr}_{\gamma(s)}) \quad (1)$$

$$\mu_M(\text{Br}_{\gamma(l)}) > \mu_M(\text{HBr}_{\gamma(g)}) > \mu_M(\text{NaBr}_{\gamma(s)}) \quad (2)$$

$$\mu_M(\text{Br}_{\gamma(l)}) < \mu_M(\text{HBr}_{\gamma(g)}) < \mu_M(\text{NaBr}_{\gamma(s)}) \quad (3)$$

$$\mu_M(\text{Br}_{\gamma(l)}) < \mu_M(\text{NaBr}_{\gamma(s)}) < \mu_M(\text{HBr}_{\gamma(g)}) \quad (4)$$

۳۰- کدام عبارت در مورد پروفایل شدت تابش نشر پیوسته از منبع تابش لوله اشعه X صحیح است؟

(۱) شدت تابش و طول موج کوتاه حد ( $\lambda_{\min}$ ) بستگی به ولتاژ شتاب دهنده ندارد و فقط به نوع فلز هدف (آند) بستگی دارد.

(۲) با افزایش ولتاژ شتاب دهنده، ماکزیمم نشر به سمت طول موج های بلندتر و طول موج کوتاه حد ( $\lambda_{\min}$ ) به سمت طول موج های کوتاه تر جابه جا می شود.

(۳) با افزایش ولتاژ شتاب دهنده، توان تابش افزایش می یابد و طول موج کوتاه حد ( $\lambda_{\min}$ ) به سمت طول موج های بلندتر جابه جا می شود.

(۴) با افزایش ولتاژ شتاب دهنده، توان تابش افزایش، طول موج نشر ماکزیمم به سمت طول موج های کوتاه تر و  $\lambda_{\min}$  به سمت طول موج های کوتاه تر جابه جا می شود.

۳۱- با توجه به فرایند الکترودی برگشت پذیر (نرنستی):  $\text{A}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{A}^+, E^\circ = -0.500 \text{ V (vs NHE)}$ ، منحنی

جریان/پتانسیل در دمای  $25^\circ\text{C}$  در محلول حاوی  $2.0 \text{ mM}$  از  $\text{A}^{3+}$  و  $1.0 \text{ mM}$  از  $\text{A}^+$  در یک الکترولیست حامل

مناسب، جریان های حدی  $i_{l,a} = -2.5 \mu\text{A}$ ،  $i_{l,c} = 4.0 \mu\text{A}$  را نشان داده است. مقدار  $E_{1/2}$  برای فرایند (نسبت

به مرجع SCE) چند ولت است؟ (شیب معادله نرنست را  $0.06$  در نظر بگیرید.  $\log 2 = 0.3$ ،  $E_{\text{SCE}} = +0.244 \text{ V}$ )

$$(1) -0.497 \quad (2) -0.500 \quad (3) -0.503 \quad (4) -0.527$$

۳۲- در کدام اتصال مایع زیر، وارد کردن پل نمکی ( $3.0 \text{ M KCl}$ ) کمترین تأثیر را بر اندازه پتانسیل اتصال مایع در سل دارد؟

یون	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
$\lambda_i$ ( $\text{cm}^2/\Omega.\text{eq}$ )	۳۵۰	۵۰۱	۷۳/۵	۷۶/۳	۷۱/۴

$$\text{HNO}_3(0.1 \text{ M})/\text{KCl}(3.0 \text{ M})/\text{KNO}_3(0.1 \text{ M}) \quad (1)$$

$$\text{NaCl}(0.1 \text{ M})/\text{KCl}(3.0 \text{ M})/\text{HCl}(0.1 \text{ M}) \quad (2)$$

$$\text{NaCl}(0.1 \text{ M})/\text{KCl}(3.0 \text{ M})/\text{NaNO}_3(0.1 \text{ M}) \quad (3)$$

$$\text{NaCl}(1.0 \text{ M})/\text{KCl}(3.0 \text{ M})/\text{HCl}(1.0 \text{ M}) \quad (4)$$



۳۳- بر اساس معادله نیکولسکی - آیزنمن:  $E_{ind} = K + \frac{2,3 \cdot RT}{F} \log \left[ (a_{H^+}) + (k_{M^+, H^+}^{pot} a_{M^+}) \right]$  در چه

شرایطی می توان پاسخ پتانسیلی گزینشی تری از الکتروود نسبت به  $M^+$  مشاهده نمود؟

(۱) اندازه گیری در محیط قلیائی

(۲) کاهش همزمان  $a_{H^+}$  و  $k_{M^+, H^+}^{pot}$

(۴) کاهش مقدار  $a_{M^+}$

(۳) کاهش مقدار  $k_{M^+, H^+}^{pot}$

۳۴- در مورد برگشت پذیری در فرایندهای الکتروشیمیایی، هر چه مقدار ..... باشد، برگشت پذیری بیشتر است.

(۲) پتانسیل پیک کمتر

(۱) پتانسیل نیمه موج کمتر

(۴) جریان تعویضی بیشتر

(۳) جریان حد بیشتر

۳۵- یک میلیه از جنس فلز M درون ۱۰۰ mL محلول دارای  $0,020 M$  از  $Fe^{3+}$  فرو برده شده است. غلظت (مولار)

تعادلی گونه های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، به ترتیب کدام است؟ (شیب معادله نرنست را  $0,060$  در نظر بگیرید).

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77V$$

$$E_{M^{2+}/M(s)}^{\circ} = 0,47V$$

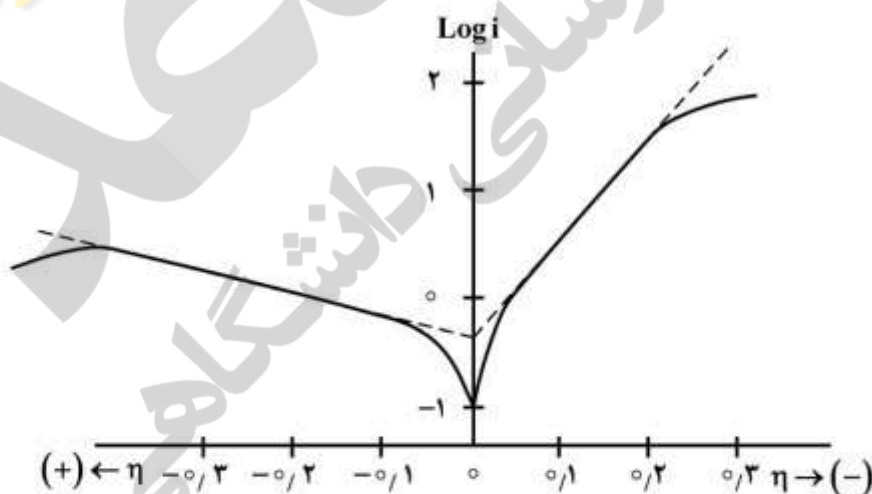
(۱)  $0,020$  و صفر

(۲)  $2,0 \times 10^{-8}$  و  $0,020$

(۳)  $4,0 \times 10^{-8}$  و  $0,020$

(۴)  $4,0 \times 10^{-8}$  و صفر

۳۶- با توجه به نمودار تافل مقابل، کدام گزینه صحیح است؟



(۱) تأثیر اضافه ولتاژ بر سرعت انجام فرایند آندی بیشتر بوده و  $\alpha > 0,5$  است.

(۲) تأثیر اضافه ولتاژ بر سرعت انجام فرایند کاتدی بیشتر بوده و  $\alpha > 0,5$  است.

(۳) تأثیر اضافه ولتاژ بر سرعت انجام فرایند آندی بیشتر بوده و  $\alpha < 0,5$  است.

(۴) این نمودار یک فرایند الکتروودی سریع (برگشت پذیر) را توصیف می کند.

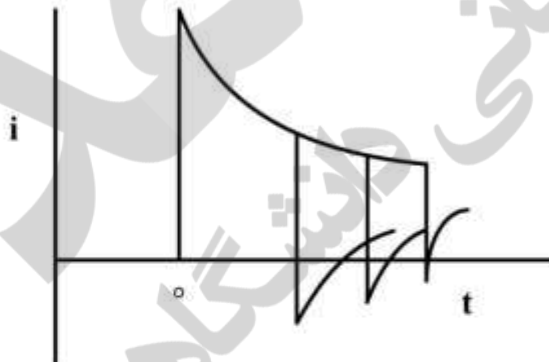
- ۳۷- کدام گزینه در خصوص پدیده‌های قطبش (پلاریزاسیون) در فرایندهای الکتروودی، صحیح است؟
- (۱) افزایش سطح الکتروود می‌تواند باعث کاهش میزان اضافه ولتاژ سینتیکی فرایند شود.
  - (۲) افزایش دانسیته جریان (j) اثری بر اضافه ولتاژ (پلاریزاسیون) غلظتی در فرایند الکتروود ندارد.
  - (۳) دانسیته جریان تعویضی ( $j_0$ ) بیانگر توانایی فرایند الکتروودی برای تخلیه جریان بدون نیاز به هرگونه اضافه ولتاژ سینتیکی ( $\eta_{ct}$ ) است.
  - (۴) پلاریزاسیون غلظتی در فرایندهای با جریان تعویضی ( $i_0$ ) بزرگ، تنها در گستره کوچکی از پتانسیل محدود کننده جریان عبوری است.

- ۳۸- کدام گزینه در مورد پدیده‌های انتقال جرم در سل‌های الکتروشیمیایی صحیح است؟
- (۱) افزایش سرعت همرفت (convection) در محلول، باعث کاهش مقاومت اهمی محلول می‌شود.
  - (۲) در حین الکترولیز، پدیده مهاجرت (migration) حمل یونها (انتقال جریان) را در توده محلول برعهده دارد.
  - (۳) افزایش غلظت الکتروولیت حامل (supporting) به انتقال جرم گونه‌های الکتروفعال به سطح الکتروود کار کمک می‌کند.
  - (۴) در کاهش گونه‌های آنیونی در سطح کاتد، پدیده مهاجرت هم جهت با پدیده نفوذ به انتقال جرم گونه‌ها کمک می‌کند.
- ۳۹- برای یک سیستم الکتروشیمیایی مشخص که با معادلات شرایط مرزی شبه بی‌نهایت توصیف شده است، دیواره سل باستی حداقل ۵ برابر ضخامت لایه نفوذ از سطح الکتروود دورتر باشد. برای ماده‌ای با  $D = 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  چه فاصله‌ای بین سطح الکتروود کار و دیواره سل برای یک آزمایش در زمان  $100 \text{ s}$  لازم است؟

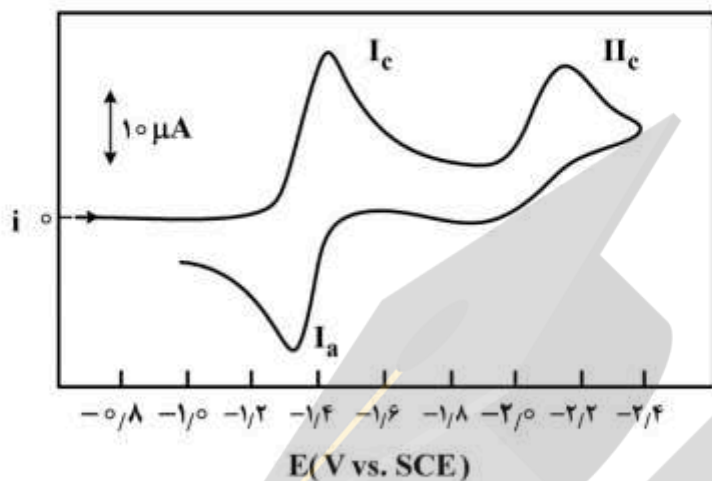
- (۱) ۰٫۲ nm
- (۲) ۰٫۲  $\mu\text{m}$
- (۳) ۰٫۲ mm
- (۴) ۰٫۲ cm

- ۴۰- شکل زیر کرونوآمپروگرام‌های مربوط به آزمایش پله دوگانه پتانسیل (رفت و برگشت) را در زمان‌های مختلف بازگشت ( $\tau$ ) برای محلول دارای گونه الکتروفعال A نشان می‌دهد. مکانیسم فرایند کدام است؟

- (۱)  $E_r C_i$
- (۲)  $C_i E_r$
- (۳)  $E_r$
- (۴)  $C_i E_i$

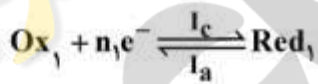


۴۱- شکل زیر ولتاموگرام چرخه‌ای (CV) آزوتولونن را در حلال DMF و در حضور ۱ میلی‌مولار تترا اتیل آمونیوم پرکلرات (به عنوان الکترولیت حامل) نشان می‌دهد. کدام گزینه در مورد رفتار CV آزوتولونن، با افزایش سرعت روبش پتانسیل، صحیح نیست؟ (فرض کنید هیچ‌گونه جذبی در سطح الکترود رخ نمی‌دهد و تنها رفتار نفوذی گونه‌ها تعیین‌کننده، پاسخ ولتامتری است).

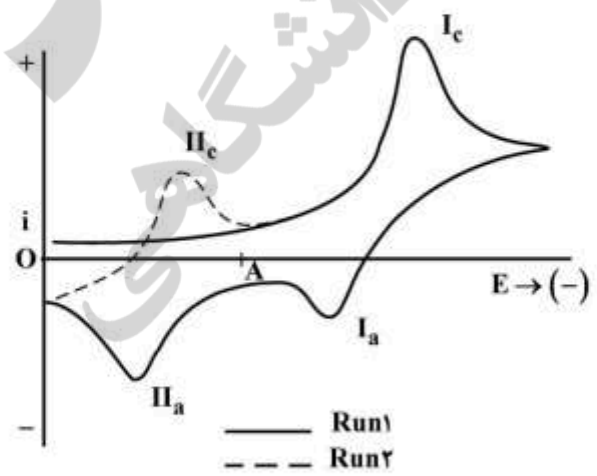


- (۱) نسبت جریان‌های پیک  $I_c/II_c$  ثابت می‌ماند.
- (۲) نسبت جریان‌های پیک  $I_c/I_a$  مقداری ثابت است.
- (۳) اختلاف پتانسیل پیک ( $\Delta E_p$ ) مربوط به  $E_{p,II_c} - E_{p,I_c}$  افزایش پیدا می‌کند.
- (۴) میزان جابه‌جایی در پتانسیل‌های پیک  $I_c$  و  $I_a$  به مقدار ضریب انتقال ( $\alpha$ ) بستگی دارد.

۴۲- شکل زیر ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به روبش اول و دوم را در یک فرایند الکترودی با مکانیسم  $E_r C_i E_r$  نشان می‌دهد. در پتانسیل A، غلظت کدام گونه در سطح الکترود، بیشتر است؟

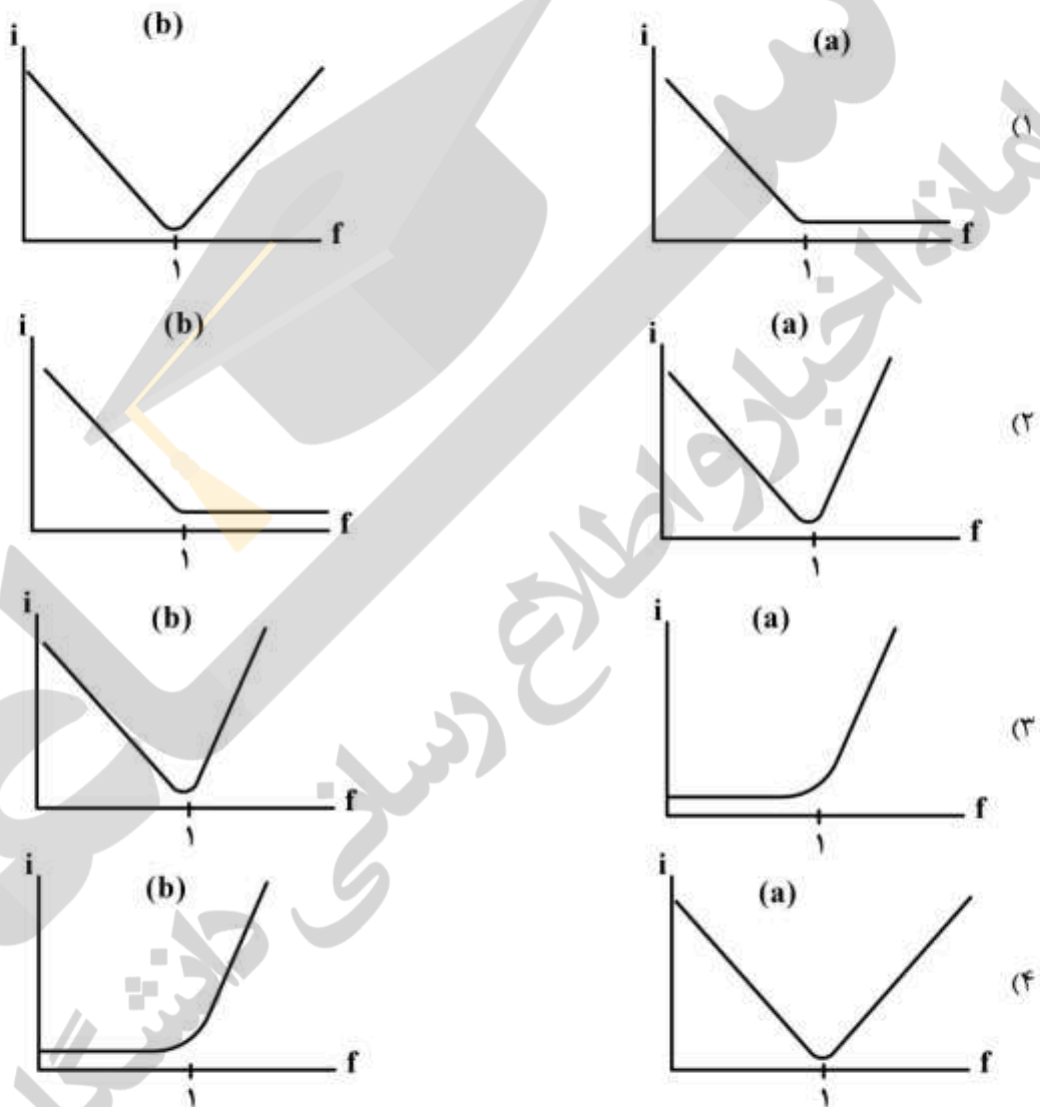


- (۱)  $Red_1$
- (۲)  $Ox_2$
- (۳)  $Ox_1$
- (۴)  $Red_2$





۴۳- یون مس(II) در محلول آمونیاکی با افزایش معرف  $\alpha$ -بنزوئین اکسیم (BO) رسوب می‌نماید. از طرف دیگر، سنجش‌های پلاروگرافی پالس نرمال در محلول الکترولیت حاوی  $0.050$  مولار  $\text{NH}_3$  و  $0.010$  مولار  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، دو موج کاتدی با پتانسیل‌های نیمه موج  $-0.2$  و  $-0.5$  ولت (نسبت به مرجع SCE) برای احیاء یون مس(II) نشان می‌دهد. معرف BO نیز یک موج کاتدی با پتانسیل نیمه موج برابر با  $-0.6$  ولت (نسبت به SCE) نشان می‌دهد. کدام گزینه شکل منحنی تیتراسیون آمپرومتری مس(II) را با معرف BO در پتانسیل‌های (a)  $-0.8$  ولت و (b)  $-1.8$  ولت (نسبت به مرجع SCE) به درستی نشان می‌دهد؟



۴۴- سنجش کمی محلول حاوی  $\text{Cd}^{2+}$  به روش ولتامتری عاری سازی (stripping voltammetry) پس از  $1.0$  دقیقه پیش تغلیظ الکتروشیمیایی کاتدی در سطح یک الکتروود دسک چرخان پلاتین در سرعت چرخش زاویه‌ای  $1000 \text{ s}^{-1}$ ، پیک آزادسازی آندی به ارتفاع  $10 \mu\text{A}$  را نشان می‌دهد. ارتفاع پیک آزادسازی آندی در همین محلول و با همان الکتروود پس از  $2.0$  دقیقه الکتروولیز و سرعت چرخش زاویه‌ای  $4000 \text{ s}^{-1}$  چند  $\mu\text{A}$  است؟

- (۱) ۱۰  
(۲) ۲۰  
(۳) ۴۰  
(۴) ۸۰

۴۵- اگر در طی آزمایش کولومتری (با پتانسیل کنترل شده کاتدی) در یک سل دوخانه‌ای (مجزا شده با پل نمکی) در محلولی که تنها شامل Ox است، ولتاموگرام چرخه‌ای بگیریم، تغییر ولتاموگرام‌ها با زمان الکترولیز (t) چگونه است؟

