

کد کنترل



252E

252

E

دفترچه شماره (۱)  
صبح جمعه  
۹۸/۱۲/۹



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 (نیمه‌تمترکز) – سال ۱۳۹۹

### رشته شیمی – شیمی تجزیه – کد (۲۲۱۳)

مدت پاسخ‌گویی: ۱۵۰ دقیقه

تعداد سوال: ۴۵

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سوالات

ردیف	مواد امتحانی	تعداد سوال	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 سوالات به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای تعلیمی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز می‌باشد و با متخلفین برابر مقررات رفتار می‌شود.

۱۳۹۹

\* داوطلب گرامی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول ذیل، بهمنزله 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 سوالات، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچه سوالات 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 طبیعی با ترتیب ..... خواهد بود.

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

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

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

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

- 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 به طور 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 به طور 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 به طور 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  $17/9$  ،  $41/9$  ،  $1/9$  ثانیه می‌باشد. مقدار  $R$  برای  $n$  - هگزان، در شرایط یکسان با اتان و  $n$  - بوتان، کدام است؟

$$1) 88/9$$

$$2) 98/1$$

$$3) 101/9$$

$$4) 111/9$$

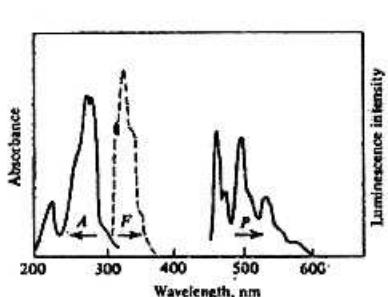
- ۵ در طیفسنجی جرمی، کدام یک از عوامل زیر باعث محدودیت حد تفکیک جرمی می‌شود؟

(۱) یون‌ها بار یکسانی نداشته باشند.

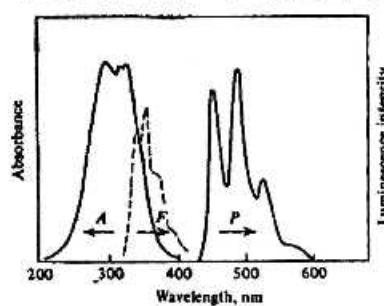
(۲) یون‌ها انرژی یکسانی نداشته باشند.

(۳) یون‌ها اندازه یکسانی نداشته باشند.

- ۶ شکل (۱) مربوط به طیف‌های جذبی (A)، نشر فلورسانس (F) و نشر فسفورسانس (P) نفتالین، شکل (۲) طیف‌های جذبی، نشر فلورسانس و نشر فسفورسانس فناکترون را در دمای  $77\text{K}$  نشان می‌دهد. با توجه به طیف‌های مربوطه، مناسب‌ترین روش برای اندازه‌گیری این دو ترکیب در حضور هم بدون مزاحمت دیگری کدام است؟

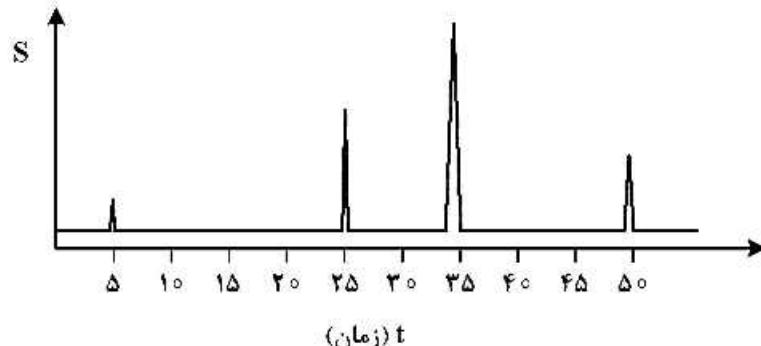


شکل (۱)



شکل (۲)

- ۷ (۱) نشر فسفورسانس  
 (۲) اسپکتروفوتومتری UV – Vis  
 (۳) نشر فلورسانس  
 (۴) دو ترکیب را نمی‌توان با روش‌های ذکر شده در حضور هم اندازه گرفت چرا که در هر صورت دیگری مزاحمت خواهد بود.  
 کروماتوگرام زیر برای جداسازی و اندازه‌گیری بنزن، بنزآلدهید 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 بنزآلدهید به ترتیب کدام است؟



شکل (۳)

- ۸ می‌توان مقدار گاز  $\text{SO}_2$  را به روش شیمی نورتابی (CI) با توجه به واکنش زیر اندازه‌گیری نمود. با توجه به معادلات زیر، رابطه بین غلظت  $\text{SO}_2$  و شدت شیمی نورتابی (I) کدام است؟
- $$4\text{H}_\gamma + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}_\gamma^* + 4\text{H}_\gamma\text{O}$$
- $$\text{S}_\gamma^* \rightarrow \text{S}_\gamma + \text{hv}$$

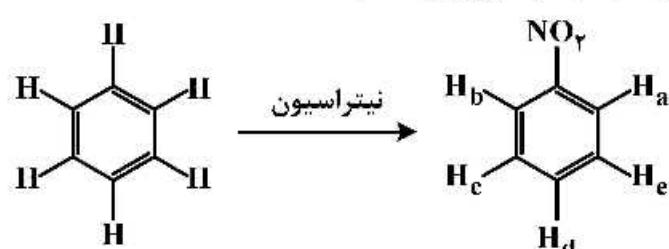
$$[\text{SO}_2] \alpha I^2 \quad (۱)$$

$$[\text{SO}_2] \alpha \frac{1}{I} \quad (۲)$$

$$[\text{SO}_2] \alpha \sqrt{I} \quad (۳)$$

$$[\text{SO}_2] \alpha I \quad (۴)$$

- جایه‌جایی شیمیایی هیدروژن‌های مولکول نیتروبنزن نسبت به مولکول بنزن کدام است؟



$$\delta_a = \delta_b > \delta_d > \delta_c = \delta_e \quad (۱)$$

$$\delta_a = \delta_d > \delta_b > \delta_c > \delta_e \quad (۲)$$

$$\delta_a = \delta_d < \delta_b < \delta_c = \delta_e \quad (۳)$$

$$\delta_a = \delta_b = \delta_d < \delta_c < \delta_e \quad (۴)$$

- ۱۰- مولکول  $\text{CCl}_4$  تحت تابش با طول موج  $\lambda_{\text{ex}}$  (طول موج تحریک) قرار می‌گیرد و جایه‌جایی استوکس آن است. در این شرایط طول موج استوکس آن ( $\lambda_{\text{st}}$ ) برحسب نانومتر از کدام رابطه پیروی می‌کند؟

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

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

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

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

- ۱۱- جهت اندازه‌گیری محتوای آسپرین در نمونه قرص، نمونه ۲۰ mg از آن پس از انحلال به حجم ۱۰۰ mL می‌رسد و در پنج بالن حجمی، ۱۰ mL از محلول حاصل منتقل شده و به بالن‌ها به ترتیب ۰٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۰٪ از استاندارد با غلظت ۵ ppm اضافه می‌شود. پس از افزایش واکنش‌گرهای لازم، جذب محلول قراتست شده و معادله شدت جذب برحسب حجم افزوده به صورت  $A = 0.08V_s + 0.176$  به دست می‌آید. درصد آسپرین در نمونه قرص کدام است؟

۱۱ (۲)

۳/۶ (۱)

۱۱۰ (۴)

۱۴/۴ (۳)

- ۱۲- دو محلول بافری  $X$  ( $\text{pH}=5.0$ ) و  $Z$  ( $\text{pH}=6.0$ ) از اسید ضعیف  $\text{HA}$  و نمک  $\text{NaA}$  تهیه شده است. غلظت تجزیه‌ای  $\text{HA}$  در هر دو محلول ۰.۵ M است. اگر دو بافر  $X$  و  $Z$  با حجم‌های مساوی مخلوط شوند.  $\text{pH}$  محلول حاصل چقدر است؟

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

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

۵/۷۴ (۲)

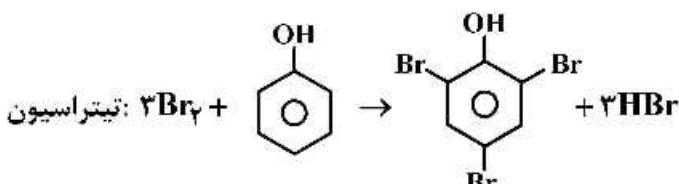
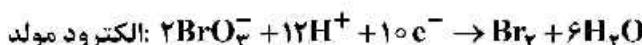
۶/۰۵ (۱)

۵/۹۵ (۴)

۶/۲۶ (۳)

- ۱۳- از الکترولیز برومات ( $\text{BrO}_4^-$ ) برای تولید الکترولیتی برم ( $\text{Br}_2$ ) به عنوان معرف تیترکننده در تیتراسیون فنل در نمونه‌های آبی استفاده می‌شود. در یک تیتراسیون کولومتری، جریان ثابت ۱۰ mA برای مدت ۱۹۳ S برای کامل شدن تیتراسیون از ۵۰ mL محلول حاوی فنل و سدیم برومات اضافی عبور داده شد. غلظت فنل در

$$\text{نمونه آبی (بر حسب } \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{) کدام است؟}$$



$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 90.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) \quad (\text{F} = 96500 \text{C})$$

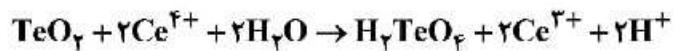
۳۶٪ (۲)

۱۲٪ (۱)

۳۶٪ (۴)

۱۲٪ (۳)

- ۱۴- یک نمونه معدنی به وزن ۵٪ گرم حاوی تلوریت ( $\text{TeO}_4$ ) پس از اتحال با ۵٪ محلول ۱۴۰۰ مولار  $\text{Ce}^{4+}$  واکنش داده شد:



پس از کامل شدن واکنش، اضافی  $\text{Ce}^{4+}$  بهوسیله ۱۰٪ mL محلول ۱۲۰۰ مولار  $\text{Fe}^{2+}$  تیتر برگشتی شد. درصد وزنی  $\text{TeO}_4$  در نمونه معدنی کدام است؟

$$(\text{TeO}_4 = 160 \frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

- (۱) ۸٪  
 (۲) ۹٪  
 (۳) ۱۹٪  
 (۴) ۲۰٪

- 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 کمیتی مستقل از واحد پاسخ اندازه‌گیری است.  
 (۳) حساسیت کالیبراسیون به دقت اندازه‌گیری‌های مجزا وابسته است.  
 (۴) حساسیت تجزیه‌ای کمیتی مستقل از غلظت آنالیت است.

- ۱۶- همه عبارات زیر درباره قطر متوسط ذرات آتروسول تولیدشده توسط مهباشی کننده در AAS صحیح‌اند، به جز:
- (۱) با دانسیته محلول نسبت عکس دارد.  
 (۲) به طور 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 نسبت مستقیم دارد.

- ۱۷- در کدام‌یک از گزینه‌های زیر، توزیع اتم‌های آزاد با تغییر شعله از حالت Fuel Lean به Fuel Rich دستخوش تغییرات جدی می‌شود؟

- |        |        |
|--------|--------|
| Cu (۲) | Mo (۱) |
| Ni (۴) | Ca (۳) |

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

- (۱) مقدار پهن‌شدگی Lorentz و Holtzman 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 پهنهای پیک در نصف ارتفاع ( $\frac{1}{2}\Delta\lambda$ ) بر حسب طول موج، کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = C\Delta\nu^2 \quad (2)$$

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = C\Delta t \quad (1)$$

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = C\Delta t^2 \quad (4)$$

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = \frac{\lambda^2 \Delta\nu}{C} \quad (3)$$

-۲۰ کدام عبارت فادرس است؟

- (۱) اثر زیمان گاهی در اندازه‌گیری‌های اتمی یک پدیده نامطلوب است.
- (۲) اصلاح زمینه فقط صحت اندازه‌گیری شده و نه مقدار سیگنال به زمینه را اصلاح می‌کند.
- (۳) اتم‌های برانگیخته در اثر برخورد با سایر ذرات یا با تابش‌های القابی و یا به طور خودبخودی به حالت پایه برمی‌گردند.
- (۴) حساسیت اندازه‌گیری می‌تواند جهت پیش‌بینی اندازه سیگنال استفاده شود و به کمک آن نمی‌توان اطلاعاتی درخصوص میزان کوچکی سیگنال به دست آورد.

-۲۱ روش تولید هیدرید مخصوص عناصری مانند ..... می‌باشد و باعث دستیابی به حد تشخیص‌های ..... نسبت به روش جذب اتمی شعله‌ای می‌شود.

(۲) آرسنیک و آنتیموان - پایین تر

(۱) مس و آرسنیک - پایین تر

(۴) مس و آرسنیک - بالاتر

۲۲

کدام گزینه در ارتباط با روش‌های تصحیح جذب زمینه صحیح است؟

(۱) روش تصحیح زیمان عموماً در روش‌های I.T-AAS استفاده می‌شود.

(۲) روش مدل‌اسیون 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 جریان‌های بالا جذب ثبت شده مربوط به زمینه و آنالیت

-۲۳ مزیت پلاسمای القابی جفت‌شده نسبت به منابع تخلیه الکتریکی در روش‌های نشر اتمی کدام است؟

(۲) ارزان‌تر بودن سیستم دستگاهی

(۱) حساسیت (sensitivity) بیشتر

(۴) دقت (precision) بیشتر

(۳) لزوم کنترل پارامترهای کمتر دستگاهی

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

Stokes Stepwise line (۲)

Stokes Direct line (۱)

Resonance line (۴)

Stepwise line (۳)

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

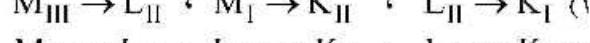
(۱) اثر فیلتر داخلی به شدت افزایش می‌یابد.

(۲) شدت فلوئورسانس مستقل از بازده کوانتومی فلوئوروفور خواهد بود.

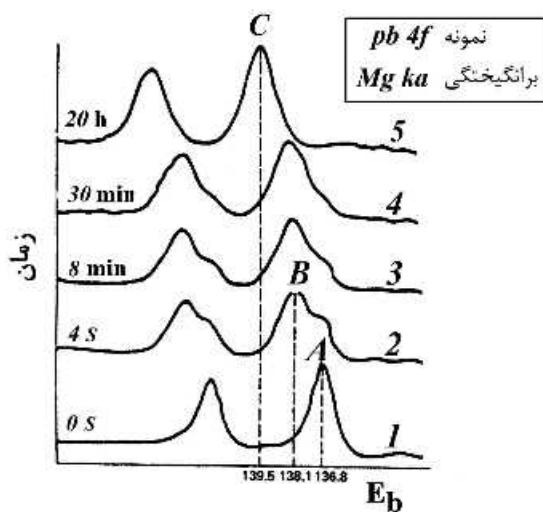
(۳) شدت فلوئورسانس همچنان وابسته به محیط اطراف فلوئوروفور است.

(۴) حالت اشباع اتفاق می‌افتد و کماکان فلوئورسانس وابسته به شدت منبع است.

-۲۶ انتقالات مرتبط با هر یک از خطوط  $X-ray$  در طیفسنجی  $L_{\alpha_1}, K_{\beta_1}$  و  $K_{\alpha_2}$  به ترتیب کدام‌اند؟



-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) به عنوان منبع ..... می‌توان استفاده نمود.

۱) بالای - پوزیترون

۲) پایین - ذره بتا

۳) بالای - ذره بتا

۴) پایین - پوزیترون

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

۱) ۶۰۶

۲) ۱۲۱۲

۳) ۲۴۲۰

۴) ۴۰۰۰

- ۳۰- شیمی‌دانی  $1/100$  میلی‌گرم تریپتوفان که با  $^{14}C$  نشان‌دار شده بود و سرعت شمارشی برابر با  $584 \text{ cpm}$  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  $18$  میلی‌گرمی از تریپتوفان خالص جداسازی شد. نمونه جداسازی شده در همان شمارگر، شمارشی برابر  $40 \text{ cpm}$  داشت. وزن تریپتوفان در نمونه اولیه چند میلی‌گرم بوده است؟

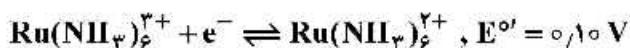
۱) ۵۰/۵

۲) ۵۱/۵

۳) ۵۱/۷

۴) ۵۳/۷

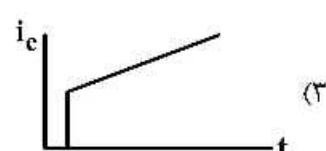
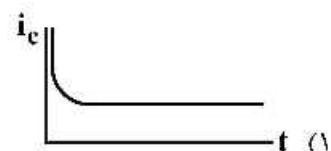
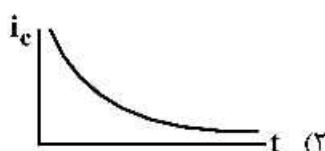
- ۳۱ - فرایند برگشت‌پذیر (نرنستی) زیر را در سطح الکترود میکرودیسک پلاتین در نظر بگیرید:



منحنی پلاریزاسیون در حالت پایا (E<sub>0</sub>) برای محلول حاوی  $\text{mM Ru(NH}_3\text{)}_6^{3+}$  و  $\text{mM KCl}$  در الکتروولیت  $\text{M H}_2\text{O}$  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  $\text{Cm/S}^{-1} 10^{-3}$  می‌باشد، شبیع معادله نرنست را  $0.056$  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 الکترود پلاریزه ایده‌آل (IPE) با سرعت روش پتانسیل در تکنیک ولتاوmetri روش خطی (LSV) صحیح نشان می‌دهد؟



- ۳۳ - کدام گزینه در مورد نقش الکترود مقابله (CE: Counter Electrode) در سیستم سل سه الکترودی در تکنیک‌های کنترل پتانسیل صحیح است؟

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

(۲) CE هیچگاه نباید محدود کننده 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 ( $E_j$ ) سهمه کمتری را در پتانسیل سل دارد؟

(۱)  $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat'd}), \text{KCl}(0.1\text{M}) / \text{HCl}(0.1\text{M}), \text{AgCl}(\text{sat'd}) / \text{Ag}$ (۲)  $\text{Ag/AgCl}(\text{sat'd}), \text{KCl}(0.1\text{M}) / \text{HCl}(0.1\text{M}), \text{AgCl}(\text{sat'd}) / \text{Ag}$ (۳)  $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat'd}), \text{KCl}(0.1\text{M}) / \text{NaCl}(0.1\text{M}), \text{AgCl}(\text{sat'd}) / \text{Ag}$ (۴)  $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat'd}), \text{NaCl}(0.1\text{M}) / \text{KNO}_3(0.5\text{M}) / \text{HCl}(0.1\text{M}), \text{AgCl}(\text{sat'd}) / \text{Ag}$

۳۵ - کدام گزینه در مورد جریان تعویضی (i<sub>0</sub>) و اضافه ولتاژ (η) در سیستم‌های الکتروشیمیایی نادرست است؟

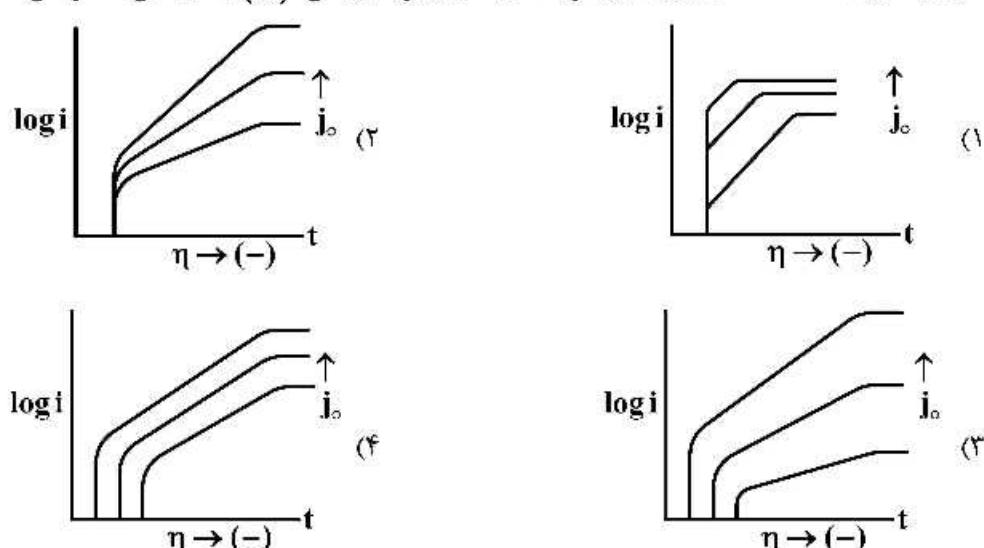
۱) در یک سیستم الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر جریان تعویضی به مراتب بزرگتر از جریان حد است.

۲) اضافه ولتاژ سینتیکی در یک سیستم برگشت‌ناپذیر رابطه مستقیم (خطی) با بزرگی جریان تعویضی دارد.

۳) بزرگی دانسیته جریان ( $\frac{i}{A} = j$ ) در یک فرایند الکتروودی 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 الکتروودی کاملاً برگشت‌ناپذیر و غلظت‌های یکسان  $mM$  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 الکتروولیت حامل (Supporting Electrolyte) در آزمایشات پتانسیواستاتیک و گالوانواستاتیک در الکتروشیمی صحیح است؟

۱) کاهش اثرات پلاریزاسیون سینتیک و غلظت در فرایند الکتروود

۲) بهبود انتقال جرم گونه‌های الکترو فعال بین توده محلول و سطح الکتروود

۳) کاهش اثرات مقاومت اهمی (IR-drop) و ثابت pH محلول اندازه‌گیری

۴) حذف اثرات هموفت (Convection) در انتقال جرم گونه‌های الکترو فعال

۳۸ - فرایند برگشت‌پذیر  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$  را تحت کنترل نفوذ و در شرایطی که یک پله پتانسیل ثابت در ناحیه حد به الکتروود 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 الکتروود گروی، به درستی بیان می‌کند؟

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

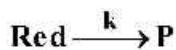
۱) معمولاً در مقیاس زمانی آزمایش کرونوامپرومتری، شعاع قطره جیوه تشکیل شده کوچکتر از ضخامت لایه نفوذ است.

۲) افزایش حجم قطره جیوه با زمان نمی‌تواند با افزایش ضخامت لایه نفوذ برابری کند.

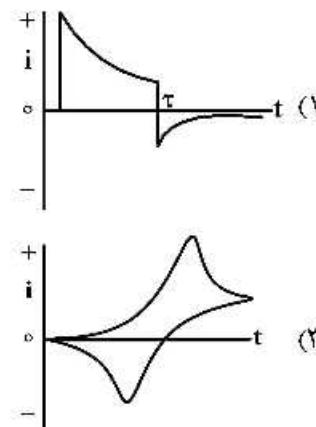
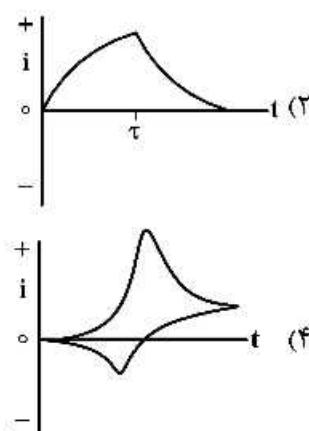
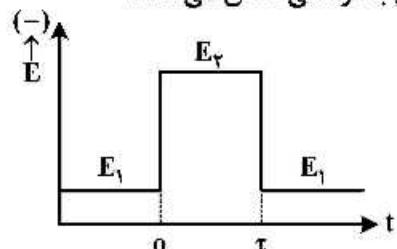
۳) رشد لایه نفوذ به سمت توده محلول عامل رسیدن به حالت پایای جریان است.

۴) سرعت رشد لایه نفوذ با زمان با سرعت افزایش شعاع الکتروود برابر می‌شود.

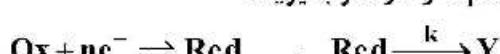
- ۳۹ - آزمایش کرونو آمپرومتری با پله دوگانه پتانسیل را در یک فرایند الکتروودی با مکانیسم زیر در نظر بگیرید:  
 $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$



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



- ۴۰ - فرایند الکتروودی با مکانیسم  $E_r C_i$  را در نظر بگیرید:



کدام گزینه در مورد رفتار ولتاومتری چرخه‌ای این فرایند با افزایش سرعت روبش پتانسیل ۷ صحیح نیست؟

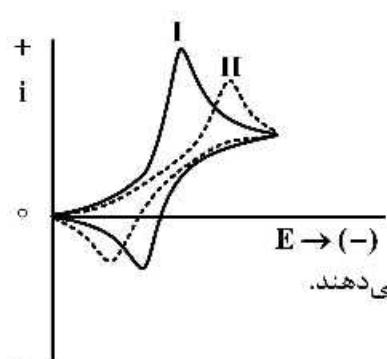
۱) با افزایش  $v$ ،  $E_{p,c}$  به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا می‌شود.

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  $(E_{p,a} - E_{p,c})\Delta E_p$  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 ولتاومتری چرخه‌ای مقابله برای دو فرایند الکتروودی تحت کنترل نفوذ، کدام گزینه نادرست است؟ ( $v$  سرعت روبش پتانسیل بر حسب  $V/s$  است).



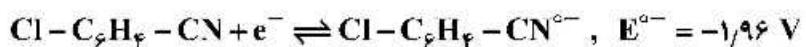
۱) هر دو موج مقدار ضریب انتقال ( $\alpha$ ) یکسان دارند.

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

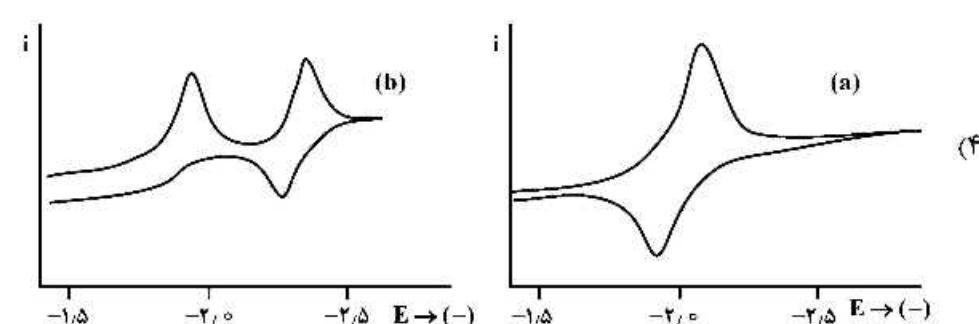
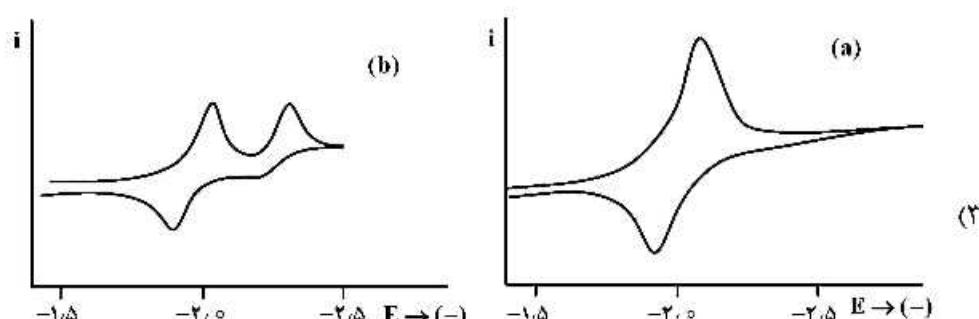
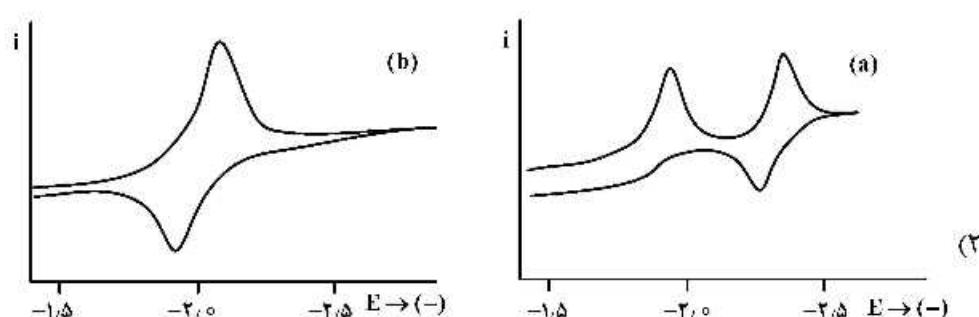
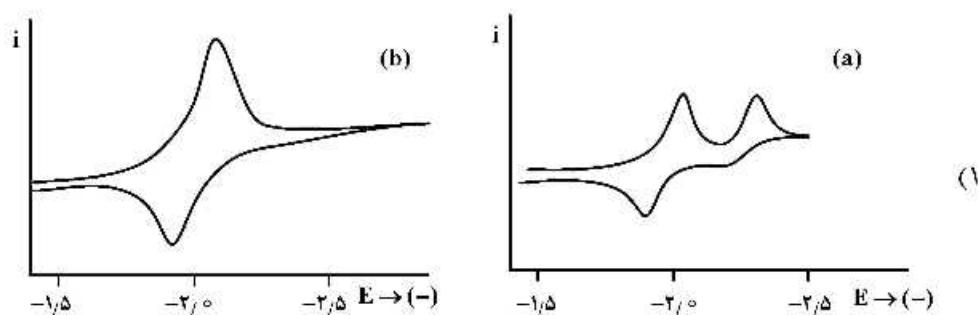
۳) ثابت سرعت تعویضی ( $k^0$ ) موج (I) بیش از موج (II) است.

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

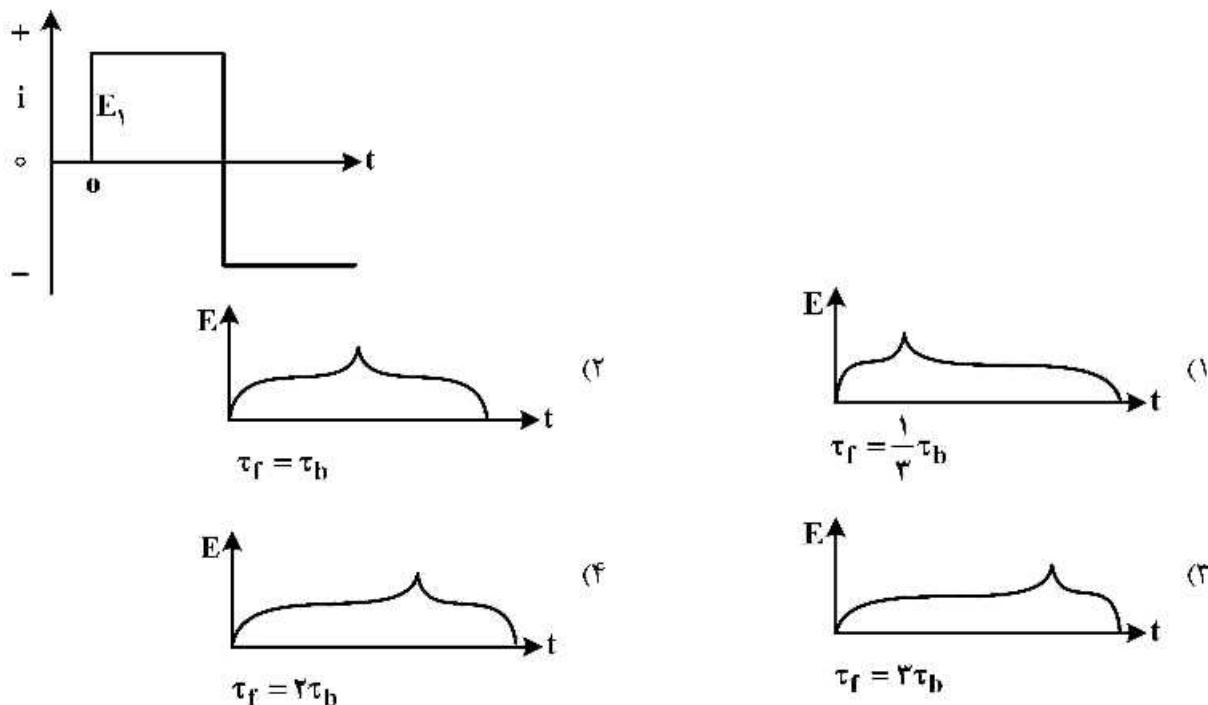
- ۴۲- احیاء پاراکلروبنزونیتریل در سطح الکترود پلاتین طبق مکانیسم زیر پیش می‌رود:



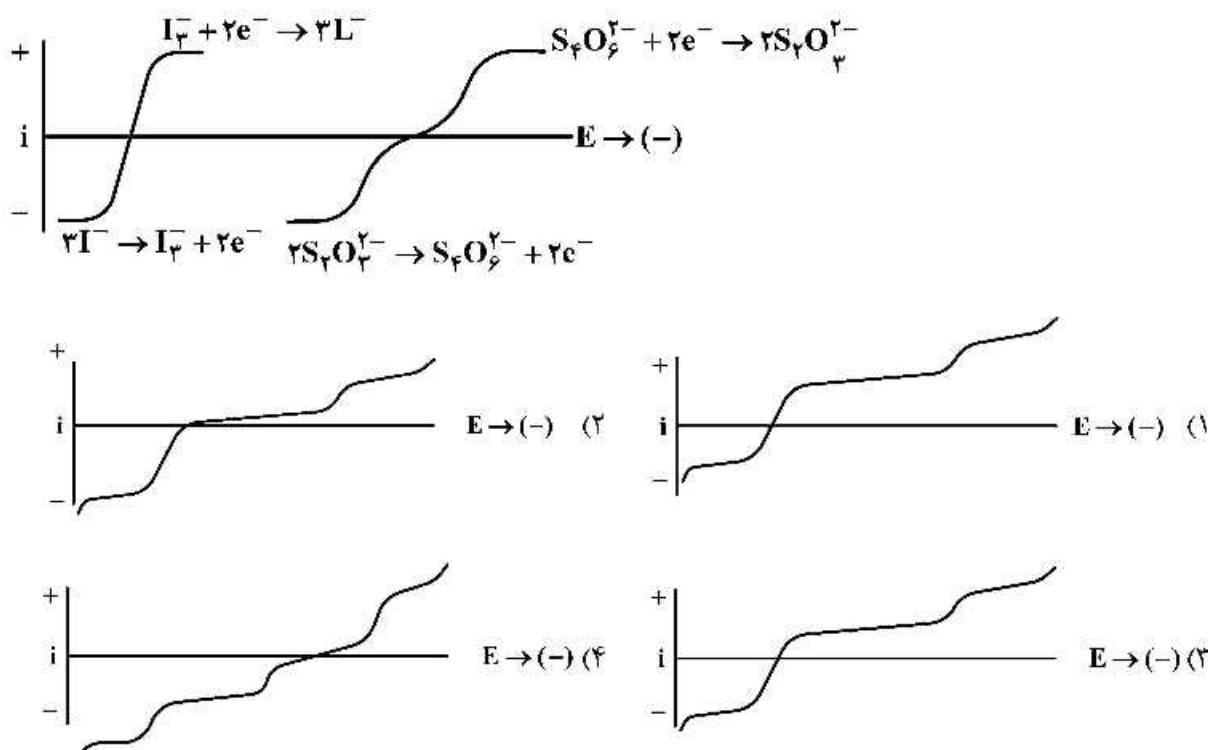
کدام گزینه ولتاژوگرام چرخه‌ای این فرایند را در دو سرعت روش پتانسیل، (a) بالا و (b) پایین، درست نشان می‌دهد؟



- ۴۳- گونه  $Ox$  در سطح الکترود میکرودیسک پلاتین فرایند برگشت‌پذیر  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$  را انجام می‌دهد. چنانچه در محلول حاوی فقط  $Ox$  پله جریانی به صورت مقابل اعمال شود، کرونوپتانسیوگرام مشاهده شده برای آن کدام است؟



- ۴۴- در تیتراسیون آمپرومتری با دو الکترود پلاریزه سیم پلاتین در مخلوط  $I^- / I_3^-$  به وسیله معرف استاندارد  $Na_2S_2O_3$ ، کدام یک از منحنی‌های زیر، شکل واقعی موج  $E-i$  را پس از ۰.۵۰٪ از پیشرفت تیتراسیون درست نشان می‌دهد؟ (غلظت اولیه گونه‌ها یکسان و برابر ۰.۰۱ مولار است).



۴۵- ولتاژوگرام مقابله در محلول الکتروولیت مناسب در سطح الکترود نقره (نسبت به مرجع SCE) در محلول (الف) یون نقره، (ب) یون کلرید، به دست آمده‌اند. هرگاه محلول  $1\text{mM}$  نقره نیترات بهوسیله محلول  $1\text{mM}$  سدیم کلرید به روش بی‌آمپرومتری با استفاده از دوالکترود میکروسیم نقره تیترشود. کدام گزینه شکل منحنی تیتراسیون را در اختلاف پتانسیل اعمال شده بین دو الکترود به ترتیب در (a)  $100\text{mV}$  و (b)  $600\text{mV}$  به درستی نشان می‌دهد؟

