

کد کنترل

450

A



آزمون ورودی دوره دکتری (نیمه متمرکز) - سال ۱۴۰۰

دفترچه شماره (۱)

صبح جمعه

۹۹/۱۲/۱۵



«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می شود.»

امام خمینی (ره)

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

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.

* 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 پاسخنامه ام را تأیید می‌نمایم.

امضا:

۱- داده‌های زیر برای اندازه‌گیری مقدار L - مائتات در چند نمونه آب میوه به دو روش الکتروشیمیایی (A) و اسپکتروفتومتری (B) به دست آمده‌اند. کدام گزینه در مقایسه آماری و تحلیل نتایج دو روش صحیح است؟

نمونه	Lppm - مائتات	
	روش A	روش B
(۱) آب سیب سفید	۳۴/۰	۳۳/۴
(۲) آب سیب قرمز	۲۲/۶	۲۸/۴
(۳) آب انگور	۱۴/۸	۱۵/۴
(۴) مخلوط آب میوه	۸/۶	۸/۵
(۵) مخلوط آب میوه	۳۱/۴	۳۱/۹

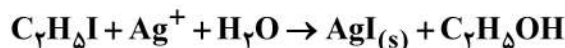
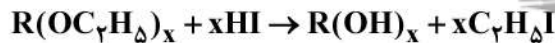
(۱) مقایسه میانگین نتایج دو روش را می‌توان با محاسبه S_{pooled} برای آن‌ها و سپس با استفاده از t -test انجام داد.

(۲) مقایسه دقت دو روش را می‌توان با محاسبه واریانس برای هر روش از این داده‌ها و با استفاده از رابطه $F = \frac{(S_A)^2}{(S_B)^2}$ انجام داد.

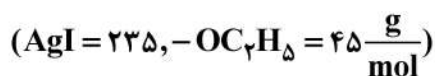
(۳) با توجه به تفاوت فراوانی دسته داده‌ها، روش $paired\ data$ باید برای مقایسه میانگین دسته داده‌های دو روش استفاده شود.

(۴) روش Q -test دیکسون را می‌توان برای تعیین داده‌های پرت (outliers) در هر دسته داده به کار برد.

۲- تعداد گروه‌های اتوکسی ($-OC_7H_5$) در یک ترکیب آلی با استفاده از واکنش‌های متوالی زیر تعیین می‌شود:



نمونه‌ای به وزن 0.4000 g از ترکیب آلی با جرم مولی 176 در حلال مخلوط آب / اتانول حل و به حجم 250 mL رسانده شد. مقدار 250 mL از این محلول در واکنش با یون نقره تولید 0.1478 g رسوب AgI نمود. تعداد گروه‌های اتوکسی در هر مولکول ترکیب آلی کدام است؟



۴ (۱)

۳ (۲)

۲ (۳)

۱ (۴)

۳- به یک لیتر محلول حاوی NH_4Cl با غلظت $1/10 \text{ M}$ ، چند گرم سدیم هیدروکسید ($40/10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) اضافه شود تا،

بدون تغییر حجم، محلول بافری با $\text{pH} = 8/2$ حاصل شود؟ ($\text{pK}_a = 9/2$)

- (۱) ۰/۹
- (۲) ۱/۸
- (۳) ۳/۶
- (۴) ۵/۴

۴- در دستگاه طیفسنج جذبی $\text{UV} - \text{Vis}$ ، در صورتی که از «شیوه پهنای شکاف خودکار، Auto-Slit Mode » استفاده شود، کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) در این شیوه شدت پیکها ثابت می ماند و جداسازی طول موجها بهبود می یابد.
 - (۲) در این شیوه جداسازی خطوط ثابت می ماند و نسبت S/N تغییر می کند.
 - (۳) نسبت S/N در ناحیه طیفی متغیر و جداسازی طول موجها در ناحیه طیفی ثابت خواهد بود.
 - (۴) نسبت S/N در تمامی طول موجهای طیف ثابت و جداسازی طول موجها متغیر خواهد بود.
- ۵- بازده کوانتومی فرایندهای فلورسانس (ϕ_f) و فسفرسانس (ϕ_p)، به ترتیب کدام است؟

$$k_{nr} = k_{ec} + k_{ic} + k_{isc}$$

$$\phi_p = \left(\frac{k_{isc}}{k_F + k_{nr}} \right) \left(\frac{k_p}{k_p + k'_{nr}} \right), \quad \phi_f = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} \quad (1)$$

$$\phi_p = \left(\frac{k_{isc}}{k_F + k'_{nr}} \right) \left(\frac{k_F}{k_F + k_p + k_{nr}} \right), \quad \phi_f = \frac{k_F}{k_F + k'_{nr}} \quad (2)$$

$$\phi_p = \frac{k_{isc}}{k_p + k_F + k_{nr} + k'_{nr}}, \quad \phi_f = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} \quad (3)$$

$$\phi_p = \frac{k_p}{k_p + k'_{nr}}, \quad \phi_f = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} \quad (4)$$

۶- در دستگاههای طیفسنجی رامان تبدیل فوریه (FT-Raman) منبع تهییج لیزری و آشکارساز مناسب، به ترتیب عبارتند از:

- (۱) لیزر هلیوم/نئون - آشکارساز فوتوتکثیرکننده خلاً
- (۲) لیزر CO_2 - آشکارساز فوتوتکثیرکننده خلاً
- (۳) لیزر یون آرگون - آشکارساز CCD
- (۴) لیزر Nd/YAG - آشکارساز ژرمانیوم

۷- کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) بهره کوانتومی نفتالن در حلال ۱- کلروپروپان کمتر از ۱- برموپروپان است.
- (۲) آمینواسید با فرمول $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH}$ دارای اثر کاتن می باشد.
- (۳) آنالیزور جرمی چهار قطبی (QP) دارای منبع یونیزاسیون واجذبی لیزری کمک شده با ماتریس (MALDI) مناسب است.
- (۴) ترکیب CIBrICH دارای دو رنگنمایی دورانی (ORD) و پراکندگی چرخش نوری (CD) است.

۸- هرگاه ثابت جفت شدن (Coupling Constant) یک پیک دو شاخه در یک دستگاه NMR ۵۰۰ مگاهرتز برابر با ۷/۵ Hz باشد، این مقدار در یک دستگاه ۱۰۰ مگاهرتز چقدر است؟

(۱) ۷/۵ Hz

(۲) ۱/۵ Hz

(۳) ۷/۵ ppm

(۴) ۱/۵ ppm

۹- استخراج یک ماده از ۵/۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۰/۰۴۰ گرم از آن به درون ۵/۰ میلی لیتر حلال آلی مورد نظر است. در صورتی که ۹۹/۹٪ از آن با حلال A پس از ۳ مرتبه استخراج شود و ۹۹/۰٪ از آن با حلال B پس از ۳ مرتبه استخراج شود، نسبت ضریب توزیع حلال A به ضریب توزیع حلال B کدام است؟

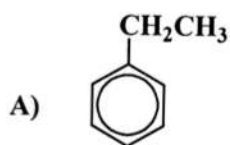
(۱) ۰/۱

(۲) ۱/۰

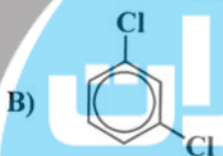
(۳) ۱۰

(۴) ۱۰۰

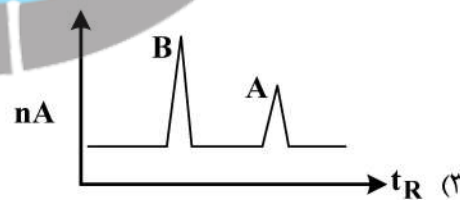
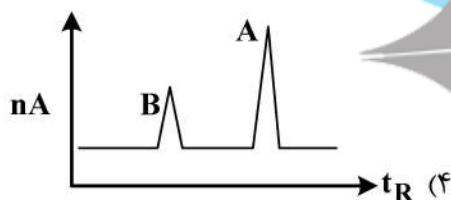
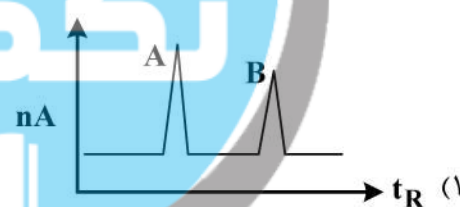
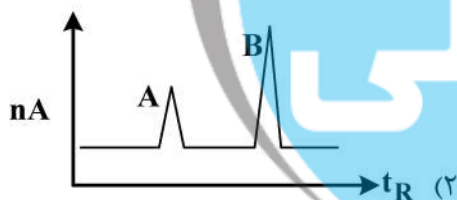
۱۰- شکل تقریبی کروماتوگرام حاصل برای ترکیبات زیر با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی (GC) با آشکارساز یونش شعله ای (FID) و ستون جداسازی پلی اتیلن گلیکول کدام است؟



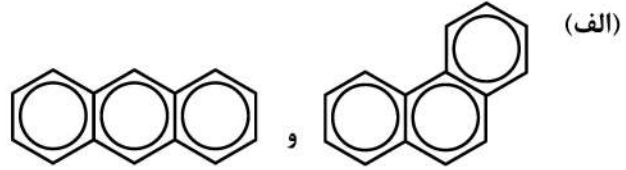
b.p. = 136 °C



b.p. = 132 °C



۱۱- کدام روش‌های کروماتوگرافی برای جداسازی گونه‌های زیر مناسب هستند؟



(ب) Sr^{2+} و Ba^{2+}

(ج) گلیکوزیدهای با جرم مولکولی بالا

(۱) (الف) تقسیمی، (ب) تبادل یون، (ج) جذب سطحی

(۲) (الف) تقسیمی، (ب) جذب سطحی، (ج) تبادل یون

(۳) (الف) جذب سطحی، (ب) تبادل یون، (ج) ژل کروماتوگرافی

(۴) (الف) جذب سطحی، (ب) تقسیمی، (ج) ژل کروماتوگرافی

۱۲- در الکتروفورز موئینه، کدام پارامتر معادله ون - دیمپتر اهمیت دارد؟

(۱) گرادیان غلظتی (۲) نفوذ گرایی (۳) نفوذ سطحی (۴) نفوذ طولی

۱۳- در طیف‌سنجی IR با تبدیل فوریه (FT-IR)، چنانچه به تفکیک 0.5 cm^{-1} نیاز باشد، میزان حرکت آینه متحرک

باید چند cm باشد؟

(۱) ۰/۲

(۲) ۰/۵

(۳) ۲

(۴) ۵

۱۴- کدام گزینه، در مورد طیف کمپلکس انتقال بار صحیح نیست؟

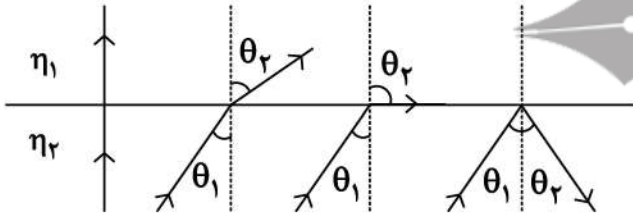
(۱) جذب تابش شامل انتقال یک الکترون از دهنده به اربیتالی رخ می‌دهد که عمدتاً پذیرنده است.

(۲) می‌توان گفت که حالت برانگیخته محصول فرعی فرایند اکسایش / کاهش درونی است.

(۳) در اکثر کمپلکس‌های انتقال بار، یک یون فلزی به‌عنوان پذیرنده الکترون می‌باشد.

(۴) رفتار طیفی کمپلکس انتقال بار با رفتار طیفی یک رنگساز آلی یکسان است.

۱۵- شکل زیر بیانگر کدام پدیده نوری است؟



(۱) n_1 و n_2 ضرایب شکست دو محیط هستند.

(۱) پراش نور

(۲) بازتاب کلی درونی

(۳) پخش هنجار نور و عبور نور از محیط‌های رقیق

(۴) پخش ناهنجار نور و عبور نور در غلظت‌های بالای آنالیت

۱۶- استفاده از Shielded Falme، در کدام تکنیک مورد نیاز نیست؟

(۱) AAS

(۲) AFS

(۳) AES

(۴) Multielemental AES

۱۷- یکی از معضلات روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی، یونش اتم‌ها در اتمی کننده است. چنانچه معادله موازنه جرم در اتمی کننده، زمانی که یونش اتفاق می‌افتد، $n_T = n_{M+} + n_M$ باشد (K_i ثابت تعادل یونش اتم M و α_i درجه یونش اتم M)، کدام گزینه نادرست است؟

(۱) اگر $K_i \ll n_T$ باشد، n_M متناسب با n_T می‌باشد.

(۲) اگر $K_i \gg n_T$ باشد، n_M متناسب با n_T^2 می‌باشد.

(۳) اگر $K_i \gg n_T$ باشد، n_M متناسب با n_T می‌باشد.

(۴) ارتباط بین n_T ، α_i و K_i با معادله $K_i = \frac{\alpha_i n_T}{1 - \alpha_i}$ بیان می‌شود.

۱۸- کدام یک از ترتیب‌ها، در خصوص مقدار حد تشخیص روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی زیر صحیح است؟

(۱) ICP/OES (Pneumatic Nebulizer)

(۲) ICP/OES (Ultrasonic Nebulizer)

(۳) Flame - OES

(۴) Electrothermal (Graphite Furnace) AAS

(۲) $2 < 1 < 4 < 3$

(۴) $4 < 2 < 1 < 3$

۱۹- برخلاف نشر و نشر ذرات پیوسته است.

(۲) β, α, γ

(۴) γ, β^-, β^+

(۱) $4 < 2 < 3 < 1$

(۳) $3 < 1 < 2 < 4$

(۱) α, β^-, β^+

(۳) γ, β^-, α

۲۰- در کدام یک از شیوه‌های ورود نمونه (Sample Introduction)، کارایی اتمی شدن (ϵ_a) وابستگی زمانی بیشتری دارد؟

(۲) Spark and Arc Ablation

(۴) Electrothermal Vaporization

(۱) Ultrasonic Nebulization

(۳) Pneumatic Nebulization

۲۱- کدام گزینه، در مورد «دانشیته اتم‌های آزاد» در یک اتمی کننده صحیح است؟

(۱) با راندمان اتمی شدن و فاکتور انبساط نسبت مستقیم، و با سرعت جریان محلول نسبت عکس دارد.

(۲) با راندمان اتمی شدن و سرعت جریان گاز نسبت مستقیم، و با سرعت جریان محلول نسبت عکس دارد.

(۳) با سرعت جریان محلول و بازده اتمی شدن نسبت مستقیم، و با سرعت جریان گاز و فاکتور انبساط نسبت عکس دارد.

(۴) با دانشیته اتم‌های آزاد، سرعت جریان محلول و فاکتور انبساط نسبت معکوس، و با بازده اتمی شدن نسبت مستقیم دارد.

۲۲- کدام یک از روش‌های زیر می‌تواند برای آنالیز هر دو عنصر ^{15}P ، ^{31}P به کار گرفته شود؟

(۱) پلاسما جفت شده القایی - اسپکترومتری جرمی (۲) جذب اتمی

(۳) فلوروسانس اشعه X (۴) اسپکترومتری نشری با قوس الکتریکی

۲۳- کدام گزینه در مورد تفاوت دو روش نشر و لومینسانس صحیح است؟

(۱) برانگیختگی در نشر توسط حرارت و در لومینسانس توسط نور انجام می‌شود.

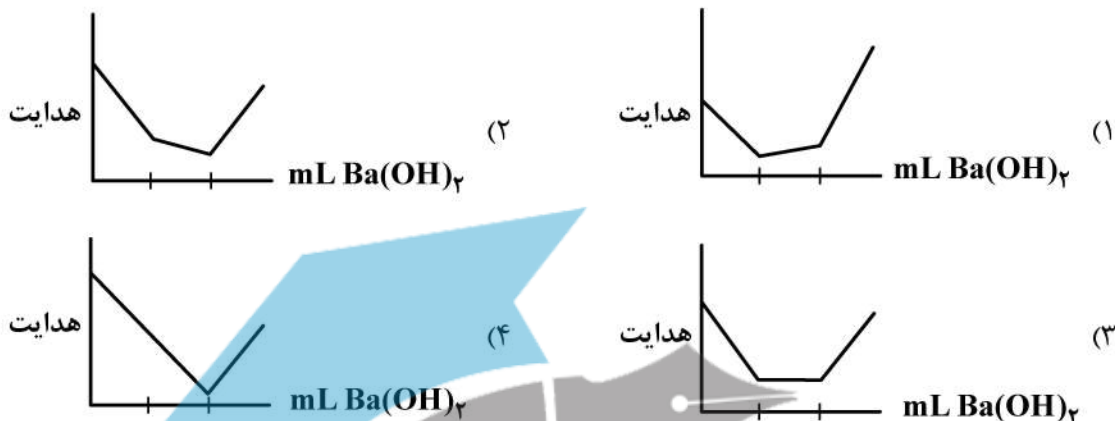
(۲) برانگیختگی در نشر به روش حرارتی و در لومینسانس به روش‌های غیرحرارتی است.

(۳) تابش در نشر خطی و در لومینسانس غیرخطی است.

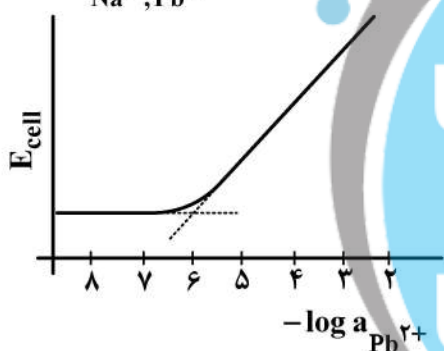
(۴) نشر در اتم‌ها و لومینسانس در مولکول‌ها اتفاق می‌افتد.

۳۱- منحنی تقریبی تیتراسیون هدایت سنجی محلول حاوی سولفوریک اسید و فرمیک اسید با واکنش گر استاندارد باریم هیدروکسید، کدام است؟ (BaSO_4 کم محلول است).

$$\lambda_{\text{H}^+}^{\pm} = 349.8, \quad \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+} = 63.6, \quad \text{OH}^- = 197.6, \quad \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} = 80.0, \quad \text{HCO}_2^- = 54.6$$



۳۲- نمودار زیر تغییرات پاسخ پتانسیومتری الکترود غشایی یون گزین سرب را (نسبت به مرجع Ag/AgCl) در حضور غلظت زمینه ثابت 0.1M NaCl نشان می‌دهد. ضریب گزینش پذیری پتانسیومتری ($k_{\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+}}^{\text{pot}}$) برای این الکترود در مقابل یون Na^+ کدام است؟



- (۱) 10^{-2}
- (۲) 10^{-4}
- (۳) 10^{-5}
- (۴) 10^{-6}

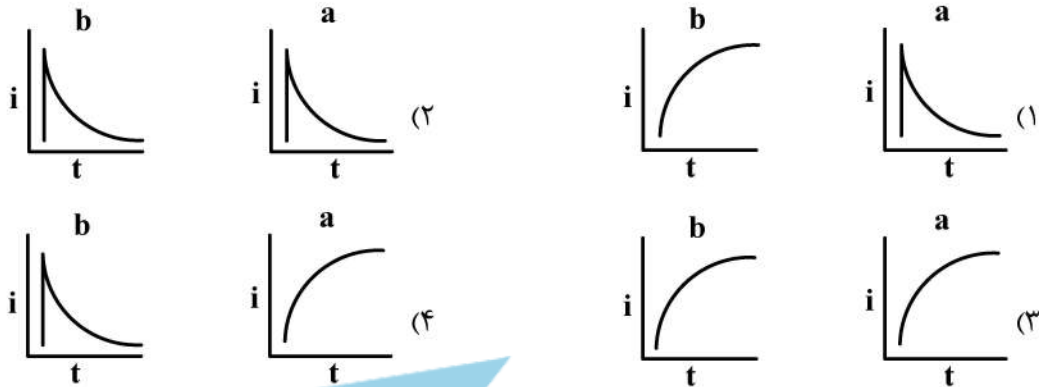
۳۳- کدام جمله، در خصوص اثرات پلاریزاسیون (قطبش) و اضافه ولتاژ سینتیکی در فرایندهای الکترودی صحیح نیست؟

- (۱) تغییر در k° سیستم ردوکس اثری بر اندازه جریان‌های حد (Limiting) کاتدی و آندی ندارد.
- (۲) با کاهش k° سیستم، اعتبار داده‌های سینتیکی حاصل از نمودار تافل (Tafel Plot) افزایش می‌یابد.
- (۳) با افزایش k° ، جریان در محدوده وسیع‌تری از پتانسیل اعمال شده تحت کنترل سینتیک قرار می‌گیرد.
- (۴) با افزایش k° ، اختلاف پتانسیل مؤلفه‌های آندی و کاتدی، در یک چگالی جریان معین، کاهش می‌یابد.

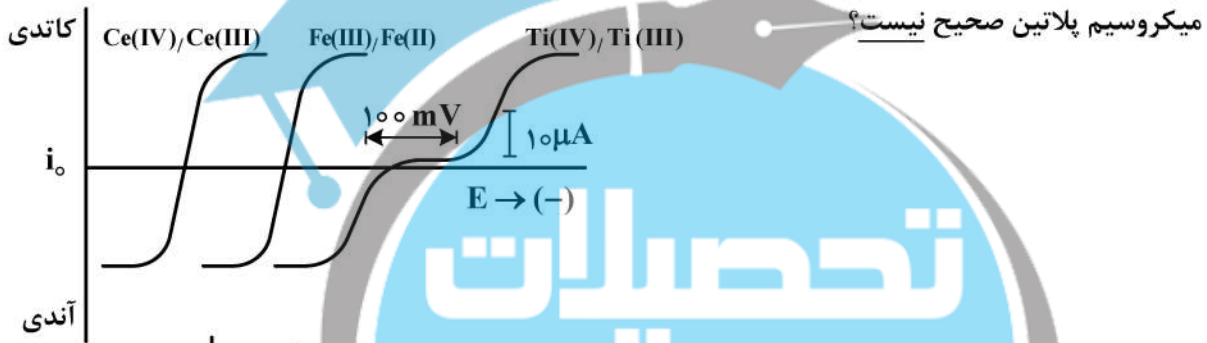
۳۴- همه عبارات زیر، در خصوص اثر الکترولیت حامل در سنجش‌های ولتامتری صحیح‌اند، به جز:

- (۱) با افزایش غلظت الکترولیت حامل، شیب منحنی $i - E$ حالت پایا افزایش می‌یابد.
- (۲) الکترولیت حامل می‌تواند علاوه بر کاهش مقاومت اهمی در سل، نقش تثبیت‌کننده pH را هم داشته باشد.
- (۳) افزایش غلظت الکترولیت حامل می‌تواند سبب کاهش مقاومت جبران نشده بین الکترودهای کار و مرجع در سنجش‌های پتانسیوستاتیک شود.
- (۴) الکترولیت حامل از طریق حذف اثر سهم مهاجرت در انتقال جرم گونه الکتروفعال، جریان فاراده‌ای مشاهده شده را می‌افزاید.

۳۵- جریان فاراده‌ای در روش پلاروگرافی پالسی، در طول عمر قطره جیوه (a) و در طول عمر پالس (b) چگونه تغییر می‌کند؟



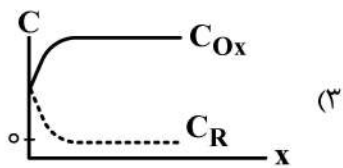
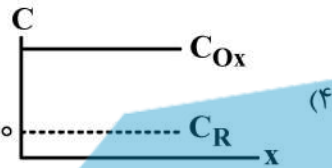
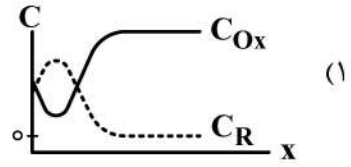
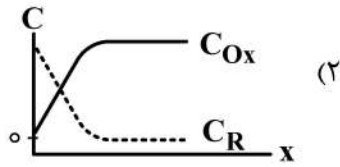
۳۶- با توجه به منحنی‌های $i-E$ حالت پایا زیر، کدام گزینه در خصوص شکل منحنی تیتراسیون مخلوط Fe^{2+} و Ti^{3+} به وسیله معرف تیتروکننده Ce^{4+} و سنجش الکترومتری نقطه پایانی با استفاده از الکترودهای کار میکروسیم پلاتین صحیح نیست؟



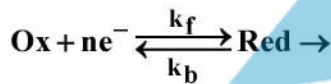
۳۷- کدام مورد زیر در اندازه‌گیری جریان خازنی در یک الکتروود کار جامد با استفاده از ولتامتری روبش خطی تأثیر نمی‌گذارد؟

- (۱) سطح الکتروود کار
- (۲) سرعت روبش پتانسیل
- (۳) پنجره پتانسیل آزمایش
- (۴) ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی

۳۸- پروفایل غلظتی گونه‌های Ox و Red برای واکنش $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ با روش ولتامتری چرخه‌ای در روبش برگشت و در پتانسیل نزدیک به پتانسیل فرمال گونه ردوکس (E^0) کدام است؟ (تنها گونه موجود در محلول اولیه، گونه Ox است.)

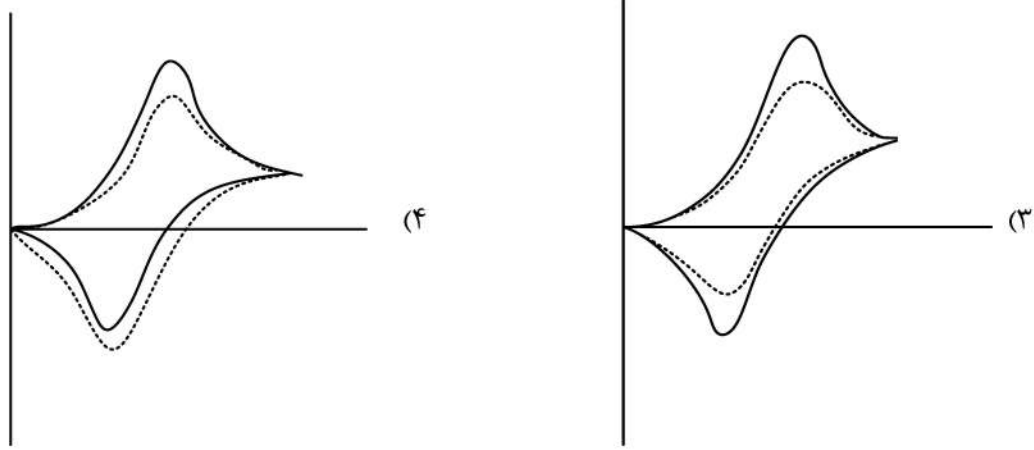
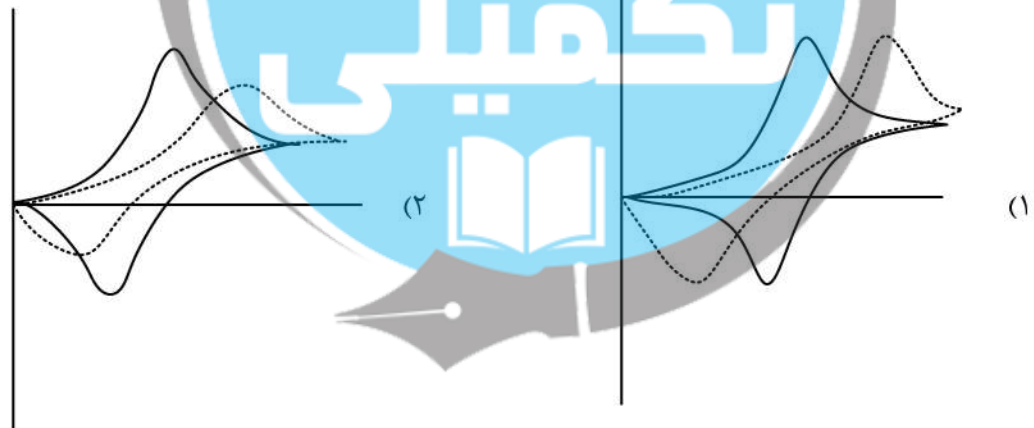


۳۹- فرایند الکترودی شبه برگشت پذیر (Quasi-reversible) زیر مدنظر است:

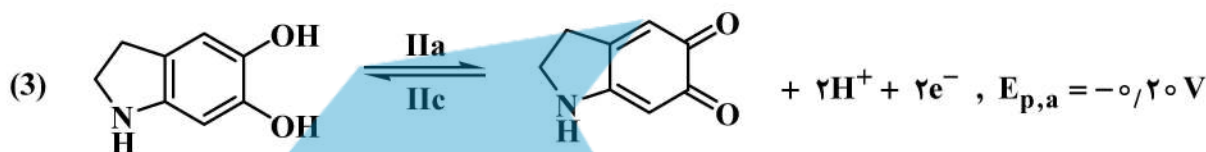
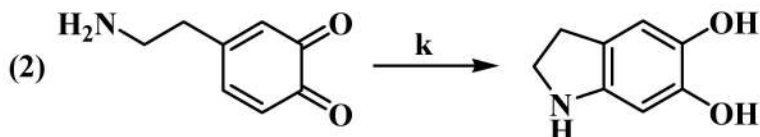
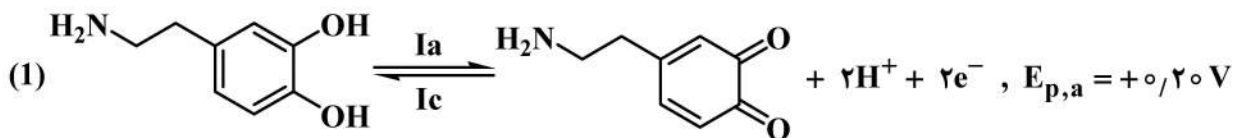


شکل صحیح منحنی ولتاموگرام چرخه‌ای (CV) برای این سیستم در دو مقدار پارامتر سینتیکی بدون دیمانسیون Ψ بزرگ منحنی خط پر (—) و کوچک منحنی خط چین (-----) کدام است؟

$$\Psi = \Lambda \pi \frac{1}{\nu} = \frac{(D_0)^{\frac{\alpha}{\nu}} k^0}{D_R} \frac{1}{(\pi D_0 \nu)^{\frac{1}{\nu}}}$$



۴۰- دوپامین در محلول بافری فسفات با $\text{pH} = 7.0$ در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای، مکانیسم زیر را نشان می‌دهد:



کدام گزینه در مورد رفتار ولتامتری چرخه‌ای دوپامین با تغییر در سرعت روبش پتانسیل (v) صحیح نیست؟

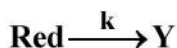
(۱) با کاهش در مقدار v، نسبت جریان‌های پیک $\frac{II_a}{I_a}$ افزایش می‌یابد.

(۲) نسبت جریان‌های پیک $\frac{I_a}{I_c}$ تنها در v های بزرگ برابر یک خواهد بود.

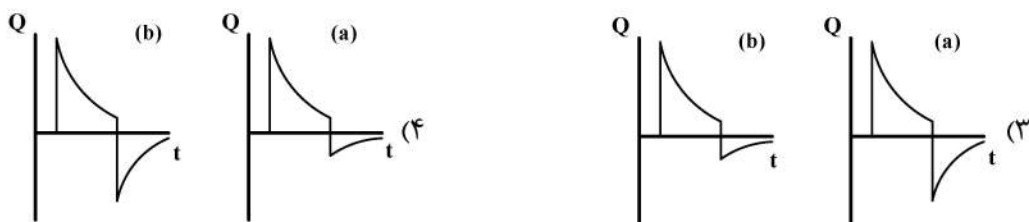
(۳) نسبت جریان‌های پیک $\frac{II_a}{II_c}$ در تمامی مقادیر v برابر یک باقی می‌ماند.

(۴) نسبت جریان پیک $\frac{I_a}{I_c}$ ، با توجه به رفتار برگشت پذیر واکنش (۱)، با افزایش v تغییر نمی‌کند.

۴۱- فرایند الکتروودی با مکانیسم زیر را در نظر بگیرید: (Y گونه غیرالکتروفعال است).



کدام گزینه در مورد منحنی کروئوکولومتری با پله دوگانه پتانسیل در دو مقدار مختلف k: (a) کوچک و (b) بزرگ صحیح است؟



۴۲- یک الکتروود رینگ دیسک چرخان (RRDE) با سرعت چرخش ۱۶۰۰ دور بر دقیقه جریان دیسکی برابر $12 \mu A$ برای اکسایش محلول پتاسیم فروسیانید با غلظت $2 \times 10^{-3} M$ ایجاد می کند. جریان رینگ برای محلول $6 \times 10^{-3} M$ و سرعت چرخش ۲۵۰۰ دور بر دقیقه، چند μA است؟ ($N = 0.33$)

(۱) ۳/۱

(۲) ۱۵/۰

(۳) ۲۸/۱

(۴) ۱۳۵

۴۳- در کروئوپتانسیومتری با شدت جریان ثابت $10 \mu A$ از محلول حاوی یون های Zn^{2+} و Pb^{2+} ، زمان های انتقال به ترتیب ۴ و ۳ دقیقه به دست آمده است. چنانچه غلظت Pb^{2+} برابر ۲ میلی مولار باشد، غلظت Zn^{2+} چند میلی مولار است؟

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} = -0.126V, E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.763V, D_{Zn^{2+}} \approx D_{Pb^{2+}} = 2.5 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

(۴) ۴

(۳) ۳

(۲) ۲

(۱) ۱

۴۴- در مطالعه رفتار پتانسیل - زمان (کروئوپتانسیومتری) برای یک فرایند الکترودی برگشت پذیر (نرنستی) تحت یک پله جریان ثابت، کدام پارامتر مستقل از غلظت گونه الکتروفعال در توده محلول (C_O^*) نیست؟

(۱) پتانسیل ربع موج ($E_{T/4}$)

(۲) تفاضل $E_{T/4} - E_{3T/4}$

(۳) ثابت زمان انتقال

(۴) زمان انتقال

۴۵- آنتی بیوتیک تتراسیکلین در آزمایش پلاروگرافی پالس تفاضلی (DPP) یک پیک کاهشی با $E_{1/2} = -1.05V$ (نسبت به SCE) نشان می دهد. پلاروگرام حاصل از 3 mL محلول تتراسیکلین در بافر استات ($pH = 4.0, 0.1 M$) جریان پیک $0.16 \mu A$ نشان داده است. هرگاه به این محلول 0.5 mL محلول استاندارد 2.6 ppm تتراسیکلین اضافه و موج DPP مجدداً ثبت شود، جریان پیک به $0.2 \mu A$ افزایش می یابد. تتراسیکلین در محلول مجهول، چند میکروگرم است؟

(۴) ۳/۱۵

(۳) ۲/۸۵

(۲) ۱/۰۵

(۱) ۰/۹۵