www.isijournal.net

101

F

101F

نام :

نام خانوادگی :

محل امضاء :

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

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

صبح جمعه
۹۲/۱۲/۱۶
دفترچه شماره (۱)

آزمون ورودی
دوره‌های دکتری (نیمه متمرکز) داخل
سال ۱۳۹۳

مجموعه شیمی
شیمی فیزیک (کد ۲۲۱۱)

تعداد سؤال: ۴۵ — مدت پاسخگویی: ۱۵۰ دقیقه

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

ردیف	مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره
۱	مجموعه دروس تخصصی (شیمی فیزیک + ترمودینامیک آماری ۱ + کوآنتوم)	۴۵	۱	۴۵

اسفندماه سال ۱۳۹۲

این آزمون نمره منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نمی‌باشد.

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.

www.isijournal.net

۱- هرگاه با افزایش دمای یک واکنش از $20^{\circ}C$ به $30^{\circ}C$ ثابتهای سرعت رفت و برگشت واکنش دو برابر شوند، چه نتیجه‌ای می توان گرفت؟

۱) تغییری در گرمای واکنش حاصل نمی‌شود.

۲) انرژی فعالسازی صفر است.

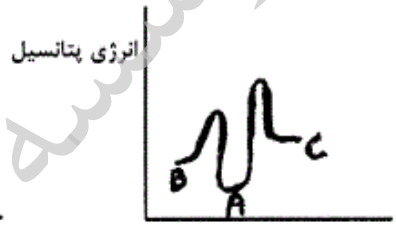
۳) ثابت تعادل برابر واحد است.

۴) واکنشهای رفت و برگشت مرتبه اول هستند.

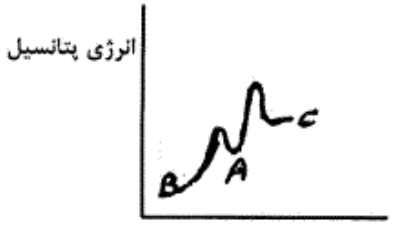
۲- برای واکنش‌های موازی زیر، کدام نمودار حالتی را نشان می‌دهد که کنترل سینتیکی و ترمودینامیکی عکس یکدیگر عمل می‌کنند؟

$A \rightarrow B$

$A \rightarrow C$

۱)


۲)

۳)


۴)

۳- در رابطه ثابت سرعت روش نظریه برخورد، ضریب پیش‌نمایی تابعی است از T با نمای:

۱) $-\frac{1}{2}$

۲) $\frac{1}{2}$

۳) -1

۴) 1

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۴- برای واکنش $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C$ سرعت واکنش به سمت جلو در حالت تعادل به صورت $r_f = k_1[A]_{eq}\frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}$ بیان می‌شود:

مفهوم جملهٔ $\frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}$ در این معادله چیست؟

۱) احتمال تبدیل شدن A به C

۲) سرعت تبدیل شدن A به C

۳) احتمال تبدیل شدن B به C

۴) سرعت تبدیل شدن B به C

۵- ثابت سرعت تولید C در مکانیسم زیر کدام است؟

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB \xrightarrow{k_2} C$$

۱) $k_1 + k_2 - k_{-1}$

۲) $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$

۳) $\frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}}$

۴) $\frac{k_1 k_2}{k_2 - k_{-1}}$

۶- یک فرض اصلی نظریه کمپلکس فعال ، یا حالت گذار آن است که:

۱) ضریب پیش‌نمایی رابطه آرینوس مستقل از دما است.

۲) یک حالت تعادل بین مولکولهای فراورده و کمپلکس فعال شده ایجاد می‌شود.

۳) یک حالت تعادل بین مولکول‌های فراورده واکنش و کمپلکس فعال شده ایجاد می‌شود.

۴) یک حالت تعادل بین مولکول‌های اولیه و کمپلکس فعال شده به‌وجود آید.

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۷- برای گازی با معادله حالت $PV_m = RT + BP + CP^2$ که **B** و **C** فقط تابع دما هستند، آنتروپی مولی جزئی (S_m) در هر دما و فشار برابر کدام است؟

(راهنمایی: $(\ln\frac{a}{P} = \int_{\circ}^{P}\frac{z-1}{p}dP)$)

۱) $S_m^{\circ} - R\ln P - (P\frac{dB}{dT} + \frac{P^2}{2}\frac{dC}{dT})$

۲) $S_m^{\circ} - R\ln P + (P\frac{dB}{dT} + P^2\frac{dC}{dT})$

۳) $S_m^{\circ} + R\ln P + (P\frac{dB}{dT} + \frac{P^2}{2}\frac{dC}{dT})$

۴) $S_m^{\circ} - R\ln P - (P\frac{dB}{dT} - \frac{P^2}{2}\frac{dC}{dT})$

۸- انرژی درونی یک گاز از معادله (ثابت $+ 2/5PV = U$) پیروی می‌کند برای یک تغییر حجم برگشت‌پذیر و آدیاباتیک می‌توان نشان داد که:

۱) ثابت $= P^{2/5}V$

۲) ثابت $= V^{3/5}P$

۳) ثابت $= PV^5$

۴) ثابت $= V^{3/5}P^{2/5}$

۹- تابع انرژی آزاد گیپس یک سیستم به صورت زیر است، که **a** و **R** ثابت هستند.

$$G = RT\ln\left[\frac{aP}{RT^{\frac{5}{2}}}\right]$$

مقدار C_p چقدر است؟

۱) $\frac{1}{2}R$

۲) R

۳) $\frac{3}{2}R$

۴) $\frac{5}{2}R$

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۱۰- برای انبساط آدیاباتیک برگشت‌پذیر یک گاز تک اتمی که از معادلهٔ $P(v_m - b) = RT$ تبعیت می‌کند، کدام گزینه برای $\frac{T_2}{T_1}$ صحیح است؟

۱) $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{3}{2}}$

۲) $\left(\frac{v_{m1} - b}{v_{m2} - b}\right)^{\frac{2}{3}}$

۳) $\left(\frac{v_{m1} - b}{v_{m2} - b}\right)^{\frac{3}{2}}$

۴) $\left(\frac{v_{m1} - b}{v_{m2} - b}\right)^{\frac{2}{3}R}$

۱۱- عبارت $\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,n}$ با کدام گزینه برابر است؟ (f فوگاسیته است).

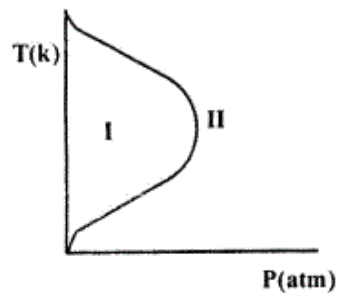
۱) $\frac{\Delta v_{mi}}{RT}$

۲) $\frac{v_{mi}}{RT}$

۳) $\frac{RT}{v_{mi}}$

۴) $\frac{-RT}{v_{mi}}$

۱۲- بر اساس نمودار زیر که نشان دهندهٔ دمای وارونگی برای یک گاز حقیقی است، در ناحیه I ضریب ژول تامسون (μ) چه علامتی داشته و چه اتفاقی برای گاز در اثر عمل انبساط رخ می‌دهد؟



۱) $\mu_I < 0$ و سرد شدن

۲) $\mu_I > 0$ و گرم شدن

۳) $\mu_I > 0$ و سرد شدن

۴) $\mu_I < 0$ و گرم شدن

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۱۳- برای یک گاز که از معادله ویدیال پیروی می‌کند و در دمای $۲۰^{\circ}C$ هر دو ضریب معادلهٔ ویریال (Cp, Bp) منفی هستند. ضریب تراکم‌پذیری (Z) چقدر است؟

۱) کوچکتر از صفر

۲) بزرگتر از صفر

۳) کوچکتر از یک

۴) بزرگتر از یک

۱۴- در انبساط یک گاز تابع رابطه واندروالس در دمای ثابت، تغییر انرژی درونی و تغییر انتالپی کدام وضعیت را دارد؟

۱) $\Delta H > ۰ ، \Delta E > ۰$

۲) $\Delta H < ۰ ، \Delta E < ۰$

۳) $\Delta H > ۰ ، \Delta E < ۰$

۴) $\Delta H < ۰ ، \Delta E > ۰$

۱۵- گلوله‌ای از سرب $(M = ۲۰۰ \frac{gr}{mol})$ با جرم $۱۰۰gr$ و دمای $۴۰۰K$ داخل اقیانوس آرام با دمای $۲۷^{\circ}C$ انداخته می‌شود، ΔS آب اقیانوس بر حسب $\frac{J}{K}$ برابر کدام است؟ $Cp \text{ (سرب)} = ۳۰ \frac{J}{K\,mol}$

۱) ۰

۲) ۵

۳) ۱۰

۴) ۱۸٫۵

۱۶- از کدام رابطه می‌توان رابطه بولتسمان برای آنتروپی $S = kLn\Omega$ را به دست آورد؟

۱) $\Delta S = nR \ln V$

۲) $\Delta S = nR \ln \frac{v_f}{v_i}$

۳) $S = nR \ln \frac{v_f}{v_i}$

۴) $S = nR \ln \frac{۱}{v}$

۱۷- دمای یک سیستم دو ترازی با اختلاف انرژی مساوی با $۳۰۰cm^{-۱}$ هنگامی که جمعیت حالت بالاتر نصف جمعیت حالت پایین‌تر باشد، چند کلوین است؟ $k = ۰٫۶۹۵۰۶cm^{-۱}K^{-۱}$

۱) ۶۰۰

۲) ۶۲۳

۳) ۶۲۵

۴) ۷۰۰

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۱۸- سیستمی با ترازهای انرژی $\varepsilon_j = j\varepsilon$ و N مولکول را در نظر بگیرید. در صورتی که انرژی میانگین به ازای هر مولکول $a\varepsilon$ باشد، کدام رابطه دمای سیستم را نشان می‌دهد؟ $(\beta = \frac{1}{kT})$

۱) $\beta = \frac{1}{4}\ln(1-\frac{1}{a})$ ۲) $\beta = \frac{1}{4}\ln(1+a)$

۳) $\beta = \frac{1}{4}\ln(1-a)$ ۴) $\beta = \frac{1}{4}\ln(1+\frac{1}{a})$

۱۹- در مجموعه آماری μVT افت و خیز در تعداد ذرات به صورت $\sigma_N^2 = kT(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu})$ است. کدام رابطه $(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu})$ را بهتر نشان می‌دهد؟

۱) $-\frac{N^2}{V^2}(\frac{\partial v}{\partial P})_{T,N}$ ۲) $-\frac{v^2}{N^2}(\frac{\partial p}{\partial v})_{T,N}$

۳) $-\frac{N^2}{V^2}(\frac{\partial v}{\partial T})_{p,N}$ ۴) $-\frac{v^2}{N^2}(\frac{\partial T}{\partial V})_{P,N}$

۲۰- در یک مجموعه آماری NVT آنتروپی از کدام رابطه به دست می‌آید؟

۱) $S = k\ln Q + \frac{\overline{E}}{T}$ ۲) $S = k\ln Q - \frac{\overline{E}}{T}$

۳) $S = k\ln Q + \frac{\overline{E}}{T}$ + ثابت ۴) $S = k\ln Q - \frac{\overline{E}}{T}$ + ثابت

۲۱- با کدام رابطه بهتر می‌توان با استفاده از مکانیک آماری (در مجموعه آماری NVT) قانون دوم ترمودینامیک را برای یک سیستم بستهٔ هم‌دما، تفسیر کرد؟

۱) $\Delta A < 0$ ۲) $\Delta E < 0$

۳) $\Delta E = 0$ ۴) $\Delta C < 0$

۲۲- برای فرمیون‌ها و بوزون‌ها میانگین تعداد ذرات کدام است؟

۱) $\overline{N} = -\lambda\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}\right)$ ۲) $\overline{N} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}$

۳) $\overline{N} = \lambda\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}\right)$ ۴) $\overline{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}$

۲۳- در صورتی که یک ذره در یک جعبه (سه بعدی) مکعبی حرکت کند، تعداد حالت‌هایی که انرژی آن‌ها از مقدار مشخص E کمتر و چگالی حالات به ترتیب از راست به چپ، معادل است با:

۱) $E^{\frac{1}{2}}$ ، $E^{\frac{3}{2}}$ ۲) $E^{\frac{-3}{2}}$ ، $E^{\frac{1}{2}}$

۳) $E^{\frac{3}{2}}$ ، $E^{\frac{1}{2}}$ ۴) $E^{\frac{-1}{2}}$ ، $E^{\frac{-3}{2}}$

۲۴- در فضای فاز کدام یک از موارد زیر مفهوم pq (حاصلضرب اندازه حرکت در موقعیت برای ذرات) دارد؟

۱) ثابت فازها(R) ۲) ثابت بولتسمان (k)

۳) عدد آووگادرو (Na) ۴) ثابت پلانک(h)

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۲۵- سهم حالت پایه کدام حالت یک مولکول در تابع تقسیم (تابع پارش) بیشتر است؟

۱) حالت ارتعاشی ۲) حالت چرخشی

۳) حالت اکرومونی ۴) هسته‌ای

۲۶- سهم کدام ترازها در تابع پارش مولکول O_2 بیشتر است؟

۱) ترازهای فرد ارتعاشی ۲) ترازهای فرد چرخشی

۳) ترازهای زوج چرخشی ۴) ترازهای زوج ارتعاشی

۲۷- ثابت تعادل (K_p) برای واکنش $2Na(g) \rightleftharpoons Na_2(g)$ چه نسبتی با ثابت چرخشی مولکول Na_2 دارد؟

۱) نسبت مستقیم ۲) نسبت وارون

۳) معکوس مجذور ۴) مجذور

۲۸- تابع تقسیم مجموعه آماری (هنگرد) همدما ـ هم‌فشار برای گاز کامل به صورت $\Delta = \left(\frac{kT}{\rho\Lambda^3}\right)^N$ است، تابع مشخصه و آنتروپی (Λ طول موج گرمایی دوبروی) به ترتیب (راست به چپ) کدام است؟

۱) $kT\ln\Delta$ ، $-Nk\ln\frac{kT}{\rho\Lambda_3}$

۲) $-kT\ln\Delta$ ، $Nk\ln\frac{kT}{\rho\Lambda_3}$

۳) $Nk\ln\frac{kT}{\rho\Lambda_3}-\frac{5}{2}Nk$ ، $kT\ln\Delta$

۴) $Nk\ln\frac{kT}{\rho\Lambda_3}+\frac{5}{2}Nk$ ، $-kT\ln\Delta$

۲۹- $p(x)$ احتمال این است که یک سیستم در مجموعه، خاصیت دلخواه x را داشته باشد، در این صورت برای مجموعه آماری کانونی بزرگ:

۱) $p(\overline{E})=1$ و $p(\overline{N})=1$ خواهد بود.

۲) $p(\overline{E})=$ بسیار کوچک و $p(\overline{N})=1$ خواهد بود.

۳) $p(\overline{E})=1$ و $p(\overline{N}=)$ بسیار کوچک خواهد بود.

۴) $p(\overline{E})=$ بسیار کوچک و $p(\overline{N})=$ بسیار کوچک خواهد بود.

۳۰- ۵۰٪ اتم‌های هیدروژن در مولکول آب با دوتریمم جانشین شده است. درصد D_2O در نمونه چقدر است؟

۱) ٪۷۵ ۲) ٪۵۰

۳) ٪۳۳ ۴) ٪۲۵

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۳۱- کدام تابع موج در $r = 0$ دارای شیب غیر صفر است؟

۱) توابع اسلیتری

۲) $6-31\,G$

۳) توابع نفوذی گاووسی

۴) توابع موج اتمی هارتری ـ فاک

۳۲- کدام رابطه، قسمت مربوط به دافعه الکترونی را در انرژی سیستم دو ترازی براساس انتگرال‌های کولنی (J) و مبادله‌ای (K) به درستی نشان می‌دهد؟

۱) J_{12} ۲) K_{12}

۳) $J_{12}-K_{12}$ ۴) $J_{12}+K_{12}$

۳۳- معادله سکولار در روش تغییری نتیجه چه عملیاتی است؟

۱) نتیجه مشتق‌گیری از خود اوربیتال‌هاست.

۲) نتیجه مشتق‌گیری از ضرایب اوربیتال‌هاست.

۳) نتیجه اثر اختلال روی ضرایب اوربیتال‌هاست.

۴) نتیجه اثر اختلال روی ضرایب اوربیتال‌ها خود اوربیتال‌هاست.

۳۴- انرژی همبستگی الکترونی کدام است؟

۱) E_{HF} ۲) $E_{(غیرنسبیتی)}$

۳) $E_{(غیرنسبیتی)}-E_{HF}$ ۴) $E_{(غیرنسبیتی)}+E_{HF}$

۳۵- ابعاد (دیمانسیون) تابع موج نوسانگر هماهنگ کدام است؟

۱) $\frac{1}{\text{طول}}$ ۲) $\sqrt{\text{طول}}$

۳) طول ۴) $\frac{1}{\sqrt{\text{طول}}}$

۳۶- برای نوسانگر هماهنگ یک بُعدی، ناحیه مجاز کلاسیکی به چه صورت با عدد کوانتومی ارتعاشی تغییر کند؟ (v عدد کوانتومی ارتعاشی است)

۱) $(2v+1)^{\frac{1}{2}}$ ۲) $(2v-1)^{\frac{1}{2}}$

۳) $(v+1)^{\frac{1}{2}}$ ۴) $(v-1)^{\frac{1}{2}}$

۳۷- در صورتی که عملگرهای $\hat{A}$ و $\hat{B}$ هرمیتی باشند، $\hat{A}\hat{B}$:

۱) هرمیتی است.

۲) هرمیتی نخواهد بود.

۳) در صورتی هرمیتی است که $\hat{A}$ و $\hat{B}$ جابه‌جایی‌پذیر نباشد.

۴) در صورتی هرمیتی است که $\hat{A}$ و $\hat{B}$ جابه‌جایی‌پذیر باشد.

موسسه تحقیقاتی آرمان

۳۸- فرض کنید ذره‌ای در یک جعبه با طول L در یک حالت ناایستا، $\Psi = 0$ برای $x < 0$ و $x > l$ و

$$\Psi = \frac{1}{2}e^{\frac{-ih^2t}{8ml^2\hbar}}(\frac{2}{l})^{\frac{1}{2}}\sin(\frac{\pi x}{l}) + \frac{1}{2}\sqrt{3}e^{i\pi}e^{\frac{-ih^2t}{2ml^2\hbar}}(\frac{2}{l})^{\frac{1}{2}}\sin(\frac{2\pi x}{l})$$

برای $0 \le x \le l$ باشد، احتمال به دست آوردن مقدار انرژی $\frac{2^2h^2}{8ml^2}$ چقدر است؟

۱) $\frac{1}{4}$ ۲) $\frac{1}{3}$

۳) $\frac{1}{2}$ ۴) $\frac{3}{4}$

۳۹- در صورتی که $\hat{M}_+$ عملگر بالابر و $\hat{M}_-$ عملگر پایین برای اندازه حرکت زاویه‌ای باشد، $\hat{M}_+\hat{M}_-$ کدام است؟

۱) $\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z$ ۲) $\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar\hat{M}_z$

۳) $\hat{M}^2 + \hat{M}_z^2 + \hbar\hat{M}_z$ ۴) $\hat{M}^2 + \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z$

۴۰- اگر $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ باشد، آنگاه $(\hat{D} + \hat{x})(\hat{D} - \hat{x})$ برابر است با:

۱) $\hat{D}^2 - \hat{x}^2$ ۲) $\hat{D}^2 + \hat{x}^2$

۳) $\hat{D}^2 - \hat{x}^2 - \hat{1}$ ۴) $\hat{D}^2 + \hat{x}^2 - \hat{1}$

۴۱- دو تابع موج در دترمینان اسلیتری چه ویژگی باید داشته باشند تا اینکه مقدار $E = \langle\Psi_1|\hat{H}|\Psi_2\rangle$ صفر شود؟

۱) حداقل دو تابع موجی در سه اسپین اوربیت اختلاف داشته باشند.

۲) حداقل دو تابع موجی در دو اسپین اوربیت اختلاف داشته باشند.

۳) حداقل دو تابع موجی در یک اسپین اوربیت اختلاف داشته باشند.

۴) حداقل اصولاً دو تابع موجی مختلف اثرشان روی هم صفر است.

۴۲- ویژه مقادیر عملگر $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ کدام است؟ ($\hat{L}_x$ و $\hat{L}_y$ مؤلفه‌های اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی هستند)

۱) $l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2$ ۲) $l(l+1)\hbar^2 + m^2\hbar^2$

۳) $l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar$ ۴) $l(l+1)\hbar^2 + m^2\hbar$

۴۳- $< S_z >$ برای تابع موج زیر کدام است؟

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{1+c^2}}(\alpha + c\beta)$$

۱) $\frac{1}{2}\hbar\frac{1+c^2}{1-c^2}$ ۲) $\frac{1}{2}\hbar\frac{1-c^2}{1+c^2}$

۳) $\hbar\frac{\sqrt{1-c^2}}{c}$ ۴) $\frac{c\hbar}{\sqrt{1-c^2}}$

موسسه تحقیقاتی آرمان

www.isijournal.net

۴۴- کدام تابع موج، انرژی اتم‌های چند الکترونی را راحت‌تر بدست می‌دهد؟

۱) نوع اسلیتری

۲) نوع گاووسی

۳) توابع موج اتم هیدروژن

۴) ترکیب خطی اوربیتال‌های اتم هیدروژن

۴۵- برای حالت پایه اتم هلیوم انتگرال تغییری به صورت زیر است. c کدام است؟

$$\int \phi^* \hat{H} \phi dz = (c^2 - 2zc + \frac{5}{8}c)\frac{e'^2}{\alpha_0}$$

۱) $z - \frac{5}{16}$

۲) $z - \frac{16}{5}$

۳) $z + \frac{5}{16}$

۴) $z + \frac{16}{5}$

موسسه تحقیقاتی آرمان