



نام :

نام خانوادگی :

محل امضاء :

صبح جمعه

۹۲/۱۲/۱۶

دفترچه شماره (۱)



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

اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می‌شود.

امام خمینی (ره)

آزمون ورودی
دوره‌های دکتری (نیمه متمرکز) داخل
سال ۱۳۹۳

مجموعه شیمی
شیمی فیزیک (کد ۲۲۱۱)

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 فیزیک + ترمودینامیک آماری ۱ + کوانتوم)	۴۵	۱	۴۵

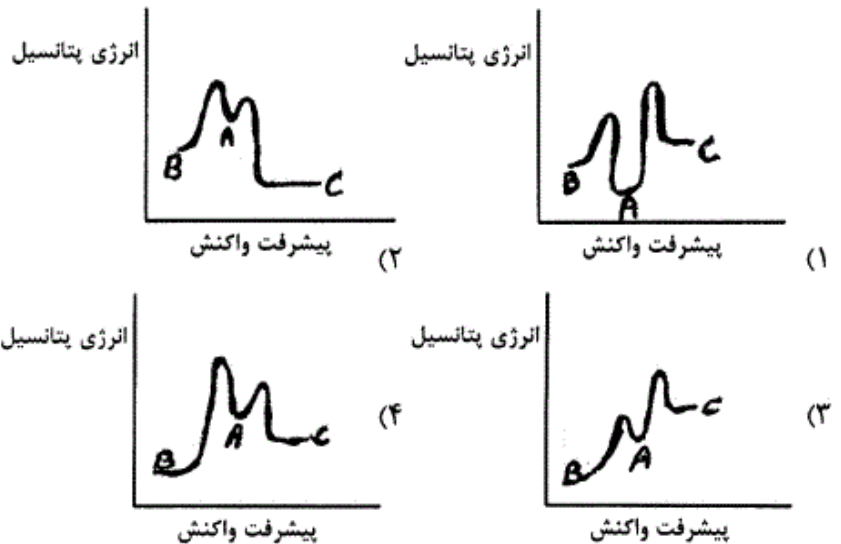
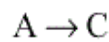
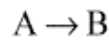
اسفندماه سال ۱۳۹۲

این آزمون نمره منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نمی‌باشد.

- ۱- هرگاه با افزایش دمای یک واکنش از 20°C به 30°C ثابتهای سرعت رفت و برگشت واکنش دو برابر شوند، چه نتیجه‌ای می‌توان 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؟



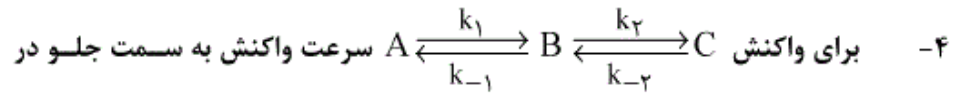
- ۳- در رابطه ثابت سرعت روش نظریه برخورد، ضریب پیش‌نمایی تابعی است از T با نمای:

(۱) $-\frac{1}{2}$

(۲) $\frac{1}{2}$

(۳) -1

(۴) 1



حالت تعادل به صورت $r_f = k_1[A]_{eq} \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}$ بیان می‌شود:

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

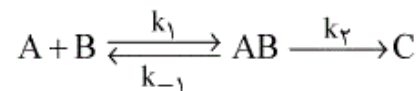
(۱) احتمال تبدیل شدن A به C

(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؟



$$(1) \quad k_1 + k_2 - k_{-1}$$

$$(2) \quad \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

$$(3) \quad \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}}$$

$$(4) \quad \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_{-1}}$$

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

(۱) ضریب پیش‌نمایی رابطه آرنوس 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 به وجود آید.

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: $(\ln \frac{a}{P} = \int_0^P \frac{Z-1}{p} dP)$)

$$S_m^\circ - R \ln P - \left(P \frac{dB}{dT} + \frac{P^2}{2} \frac{dC}{dT} \right) \quad (1)$$

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

$$S_m^\circ + R \ln P + \left(P \frac{dB}{dT} + \frac{P^2}{2} \frac{dC}{dT} \right) \quad (3)$$

$$S_m^\circ - R \ln P - \left(P \frac{dB}{dT} - \frac{P^2}{2} \frac{dC}{dT} \right) \quad (4)$$

۸- انرژی درونی یک گاز از معادله (ثابت $U = \frac{2}{5} \Delta PV$) پیروی می کند برای یک تغییر حجم برگشت پذیر و آدیاباتیکی می توان نشان داد که:

$$P^{2/5} V = \text{ثابت} \quad (1)$$

$$V^{3/5} P = \text{ثابت} \quad (2)$$

$$PV^\Delta = \text{ثابت} \quad (3)$$

$$V^{3/5} P^{2/5} = \text{ثابت} \quad (4)$$

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

$$G = RT \ln \left[\frac{aP}{RT^2} \right] \quad \text{مقدار } C_p \text{ چقدر است؟}$$

$$\frac{1}{2} R \quad (1)$$

$$R \quad (2)$$

$$\frac{3}{2} R \quad (3)$$

$$\frac{5}{2} R \quad (4)$$

۱۰- برای انبساط آدیاباتی یک برگشت پذیر یک گاز تک اتمی که از معادله

$$P(v_m - b) = RT$$

تبعیت می کند، کدام گزینه برای $\frac{T_2}{T_1}$ صحیح است؟

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (1)$$

$$\left(\frac{v_{m1} - b}{v_{m2} - b}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2)$$

$$\left(\frac{v_{m1}}{v_{m2}}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (3)$$

$$\left(\frac{v_{m1} - b}{v_{m2} - b}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}R} \quad (4)$$

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

$$\frac{\Delta v_{mi}}{RT} \quad (1)$$

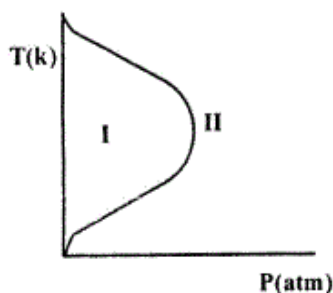
$$\frac{v_{mi}}{RT} \quad (2)$$

$$\frac{RT}{v_{mi}} \quad (3)$$

$$\frac{-RT}{v_{mi}} \quad (4)$$

۱۲- بر اساس نمودار زیر که نشان دهنده 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 می دهد؟



$$(1) \mu_I < 0 \text{ و سرد شدن}$$

$$(2) \mu_I > 0 \text{ و گرم شدن}$$

$$(3) \mu_I > 0 \text{ و سرد شدن}$$

$$(4) \mu_I < 0 \text{ و گرم شدن}$$

۱۳- برای یک گاز که از معادله ویدیهال پیروی می‌کند و در دمای 20°C هر دو ضریب معادله ویریهال (C_p, B_p) 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) $\Delta H > 0, \Delta E > 0$
- (۲) $\Delta H < 0, \Delta E < 0$
- (۳) $\Delta H > 0, \Delta E < 0$
- (۴) $\Delta H < 0, \Delta E > 0$

۱۵- گلوله‌ای از سرب ($M = 200 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$) با جرم 100gr و دمای 400K داخل

اقیانوس آرام با دمای 27°C انداخته می‌شود. ΔS آب اقیانوس بر حسب $\frac{\text{J}}{\text{K}}$

برابر کدام است؟ C_p (سرب) = $30 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

- (۱) ۵
- (۲) ۱۸٫۵
- (۳) ۱۰
- (۴) ۱۸٫۵

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

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (۲) \quad \Delta S = nR \ln V \quad (۱)$$

$$S = nR \ln \frac{1}{V} \quad (۴) \quad S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (۳)$$

۱۷- دمای یک سیستم دو تراز با اختلاف انرژی مساوی با 300cm^{-1} هنگامی که جمعیت حالت بالاتر نصف جمعیت حالت پایین‌تر باشد، چند کلون است؟

$$k = 0.695 \cdot 6 \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- (۱) ۶۰۰
- (۲) ۶۲۳
- (۳) ۶۲۵
- (۴) ۷۰۰

سیستمی با ترازهای انرژی $\epsilon_j = j\epsilon$ و N مولکول را در نظر بگیرید. در صورتی که انرژی میانگین به ازای هر مولکول $a\epsilon$ باشد، کدام رابطه دمای سیستم را

نشان می‌دهد؟ $(\beta = \frac{1}{kT})$

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

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

در مجموعه آماری μVT افت و خیز در تعداد ذرات به صورت

$\sigma_N^2 = kT(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu})$ است. کدام رابطه $(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu})$ را بهتر نشان می‌دهد؟

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

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

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

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

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

با کدام رابطه بهتر می‌توان با استفاده از مکانیک آماری (در مجموعه آماری

NVT) قانون دوم ترمودینامیک را برای یک سیستم بسته همدم، تفسیر کرد؟

$\Delta E < 0$ (۲) $\Delta A < 0$ (۱)

$\Delta C < 0$ (۴) $\Delta E = 0$ (۳)

برای فرمیون‌ها و بوزون‌ها میانگین تعداد ذرات کدام است؟

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

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

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:

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

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

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 (N_A) (۴) ثابت پلانک (h)

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 - هم‌فشار برای گاز کامل به صورت

$$\Delta = \left(\frac{kT}{\rho \Lambda^3} \right)^N$$

(Λ طول موج گرمایی دوبروی) است، تابع مشخصه و آنتروپی

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

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

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

(۴) بسیار کوچک $p(\bar{E}) = 1$ و بسیار کوچک $p(\bar{N}) = 1$ 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٪

- ۳۱- کدام تابع موج در $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ دارای شیب غیر صفر است؟
 (۱) توابع اسلیتری
 (۲) $6 - 31G$
 (۳) توابع نفوذی گاوسی
 (۴) توابع موج اتمی هارتری - 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) (غیرنسبیتی) E
 (۳) $E_{HF} - E$ (غیرنسبیتی)
 (۴) $E_{HF} + E$ (غیرنسبیتی)
- 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؟ (۷ 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.

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

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\pi x/l} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\pi x/l} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right)$$

برای $0 \leq x \leq l$ باشد، احتمال به دست آوردن مقدار انرژی چقدر است؟

$$\frac{1}{4} \quad (1)$$

$$\frac{3}{4} \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} \quad (3)$$

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

$$\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z \quad (1)$$

$$\hat{M}^2 + \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z \quad (2)$$

$$\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar \hat{M}_z \quad (3)$$

$$\hat{M}^2 + \hat{M}_z^2 + \hbar \hat{M}_z \quad (4)$$

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

$$\hat{D}^2 - \hat{x}^2 \quad (1)$$

$$\hat{D}^2 + \hat{x}^2 \quad (2)$$

$$\hat{D}^2 - \hat{x}^2 - \hat{1} \quad (3)$$

$$\hat{D}^2 + \hat{x}^2 - \hat{1} \quad (4)$$

۴۱- دو تابع موج در دترمینان اسلیتری چه ویژگی باید داشته باشند تا اینکه مقدار $E = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle$ 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 $\hat{L}_x + \hat{L}_y$ کدام است؟ (\hat{L}_x و \hat{L}_y مؤلفه‌های اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی هستند)

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

$$l(l+1)\hbar^2 + m^2\hbar^2 \quad (2)$$

$$l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar \quad (3)$$

$$l(l+1)\hbar^2 + m^2\hbar \quad (4)$$

۴۳- $\langle S_z \rangle$ برای تابع موج زیر کدام است؟

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

$$\frac{1}{2}\hbar \frac{1+c^2}{1-c^2} \quad (1)$$

$$\frac{c\hbar}{\sqrt{1-c^2}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}\hbar \frac{1-c^2}{1+c^2} \quad (3)$$

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

(۱) نوع اسلتری

(۲) نوع گاوسی

(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؟

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

$$z - \frac{16}{5} \quad (۲)$$

$$z - \frac{5}{16} \quad (۱)$$

$$z + \frac{16}{5} \quad (۴)$$

$$z + \frac{5}{16} \quad (۳)$$