

کد کنترل

448

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 فیزیک - (کد ۲۲۱۱)

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 فیزیک - ترمودینامیک آماری ۱ - شیمی کوآنتومی	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 را تأیید می‌نمایم.

امضا:

۱- برای یک سیستم گازی انرژی درونی از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$U = \gamma/2 pV + \text{ثابت}$$

معادله آدیباتیک آن در یک نمودار p-V کدام است؟

(۱) ثابت  $p^3 V^5 = \text{ثابت}$       (۲) ثابت  $p^5 V^3 = \text{ثابت}$       (۳) ثابت  $V^5 p^3 = \text{ثابت}$       (۴) ثابت  $V^3 p^5 = \text{ثابت}$

۲- سیستمی از معادله  $U = Av^{-2} e^{S/R}$  تبعیت می‌کند (S یک ثابت است). N مول از این سیستم با دمای  $T_0$  و فشار  $p_0$  به طور هم‌آنتروپی منبسط می‌شود تا فشار آن نصف شود. دمای نهایی کدام گزینه است؟

(۱)  $0.36T_0$       (۲)  $0.63T_0$       (۳)  $3.6T_0$       (۴)  $6.3T_0$

۳- معادله بنیادی سیستمی به صورت  $u = A \frac{s^{5/2}}{v^{1/2}}$  است. معادله حالت این سیستم در نمایش آنتروپی کدام است؟

(u, s و v به ازای یک مولکول هستند)

(۱)  $\frac{1}{T} = \frac{2}{5} A^{-2/5} u^{-2/5} v^{1/5}$       (۲)  $\frac{1}{T} = \frac{2}{5} A^{-2/5} u^{2/5} v^{1/5}$

(۳)  $\frac{\mu}{T} = -\frac{2}{5} A^{-2/5} u^{2/5} v^{1/5}$       (۴)  $\frac{\mu}{T} = -\frac{2}{5} A^{-2/5} u^{-2/5} v^{1/5}$

۴- برای گازی با معادله حالت  $p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$ ، کدام گزینه درست است؟

(۱) برای این گاز ضریب تراکم‌پذیری (Z) مساوی یک است.

(۲) این معادله به رفتار بحرانی منجر می‌شود.

(۳) این معادله به رفتار بحرانی منجر نمی‌شود.

(۴) این گاز را نمی‌توان مایع کرد.

۵- مقدار  $\Delta H$  برای انبساط آدیباتیک یک گاز کامل از انتگرال‌گیری کدام گزینه به دست می‌آید؟

(۱)  $Vdp$       (۲)  $TdS$       (۳)  $SdT$       (۴)  $pdV$

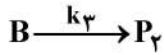
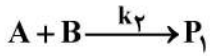
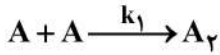
۶- تراکم‌پذیری هم‌دمای سرب در دمای ۲۹۳K برابر  $1 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$  است. چه فشاری بر حسب اتمسفر باید اعمال شود تا دانسیته آن به اندازه ۰.۸ درصد افزایش یابد؟

(۱)  $1.6 \times 10^2$       (۲)  $3.6 \times 10^2$

(۳)  $4.0 \times 10^2$       (۴)  $1.6 \times 10^2$

- ۷- در چه صورتی برای یک چرخه کارنو انتگرال  $\frac{dq_{rev}}{T}$  منفی می شود؟
- (۱) در صورتی که انبساط برگشت پذیر هم‌دما حذف شود.
  - (۲) این انتگرال اساساً هیچ وقت منفی نمی شود.
  - (۳) اگر مرحله انبساط برگشت پذیر هم‌دما با یک انبساط آدیاباتیکی جایگزین شود.
  - (۴) اگر مرحله انبساط برگشت پذیر هم‌دما با یک انبساط هم‌دمای برگشت ناپذیر جایگزین شود.
- ۸- کدام مقایسه، درباره مقیاس دمای گاز کامل و مقیاس دمای ترمودینامیکی درست است؟
- (۱) بر مبنای قانون دوم با هم برابر هستند.
  - (۲) بر مبنای قانون دوم حداکثر با یک ثابت عددی با یکدیگر تفاوت دارند.
  - (۳) از دماسنج گاز کامل نمی توان برای کالیبره کردن دماسنج ترمودینامیکی استفاده کرد.
  - (۴) تحت هیچ شرایطی نمی توان از گازهای حقیقی در مقیاس دمای گاز کامل استفاده کرد.
- ۹- حجم یک پلیمر تازه سنتز شده به صورت نمایی  $V = V_0 e^{-p/p^*}$  به فشار بستگی دارد، که  $p$  فشار اضافی و  $p^*$  ثابت است. وابستگی انرژی آزاد گیبس پلیمر به فشار کدام است؟
- (۱)  $p^* V_0 \left( 1 - e^{-p/p^*} \right)$
  - (۲)  $p^* V_0 \left( 1 + e^{-p/p^*} \right)$
  - (۳)  $-p^* V_0 e^{-p/p^*}$
  - (۴)  $p^* V_0 e^{-p/p^*}$
- ۱۰- برای بررسی تبدیل فاز مرتبه دوم (مطابق تقسیم بندی ارنفست) از کدام معادله استفاده می شود؟  $\alpha$  و  $\beta$  به ترتیب ضریب انبساط و تراکم پذیری هستند
- (۱)  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{TV_m}$
  - (۲)  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T(\alpha_\gamma - \alpha_\alpha)}$
  - (۳) (معادله کلاپرون)  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$
  - (۴)  $\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_\gamma - \alpha_\alpha}{\beta_\gamma - \beta_\alpha}$
- ۱۱- در مطالعه ای روی خواص محلول آبی  $\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  با مولالیت  $0.0090 \text{ mol/kg}$  مشخص شده که نقطه انجماد به مقدار  $0.0900 \text{ K}$  کاهش یافته است. تعداد ظاهری یون‌ها به ازای هر واحد فرمولی کدام است؟
- (ثابت کاهش نقطه انجماد:  $K_f \approx 1/8 \frac{\text{K}}{\text{mol.kg}^{-1}}$ )
- |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|
| ۳ (۱) | ۴ (۲) | ۶ (۳) | ۸ (۴) |
|-------|-------|-------|-------|
- ۱۲- کریستال‌های آبی رنگ  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  در اثر گرم شدن آب هیدراته خود را از دست می دهند. در ظرف داغی که فقط این کریستال‌ها وجود دارد، چند فاز و چند جزء به ترتیب از راست به چپ وجود دارد؟
- |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ۱ و ۳ (۱) | ۱ و ۲ (۲) | ۲ و ۲ (۳) | ۲ و ۳ (۴) |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

۱۳- واکنش چند مرحله‌ای زیر را در نظر بگیرید:



اگر  $[A] \gg [B]$  باشد،  $[A]$  کدام است؟

$$\frac{[A]_0}{1 - 2k_1 t} \quad (2)$$

$$\frac{[A]_0}{1 + 2k_1 t} \quad (1)$$

$$\frac{[A]_0}{1 + 2k_1 [A]_0 t} \quad (4)$$

$$\frac{[A]_0}{1 - 2k_1 [A]_0 t} \quad (3)$$

۱۴- مشخص شده که در برخی از واکنش‌های غیر آرنیوسی، ثابت سرعت از رابطه  $k = BT^n e^{-E_0/RT}$  تبعیت می‌کند

( $B$  و  $n$  ثابت‌اند). ارتباط بین  $E_0$  در این رابطه و  $E_a$  در رابطه آرنیوس کدام است؟

$$E_a = E_0 + nRT \quad (2)$$

$$E_a = E_0 - nRT \quad (1)$$

$E_0$  و  $E_a$  مستقل‌اند. (4)

$$E_a = E_0 \quad (3)$$

۱۵- در تعیین ثابت سرعت واکنش  $F + H_2 \rightarrow F \cdots H \cdots H \rightarrow FH + H$  با استفاده از نظریه حالت گذار نسبت

کدام است؟ ( $I$  ممان اینرسی است.)

$$\sigma_{HF} \frac{I^{\#}}{I_{HF}} \quad (2)$$

$$\sigma_{H_2} \frac{I^{\#}}{I_{H_2}} \quad (1)$$

$$\frac{I^{\#}}{\sigma_{HF} I_{HF}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{\sigma_{H_2}} \frac{I^{\#}}{I_{H_2}} \quad (3)$$

۱۶- فرض کنید احتمال اشغال یک حالت انرژی از تابع توزیع  $P(\epsilon) = Ae^{-\epsilon/kT}$  تبعیت می‌کند. برای یک سیستم با

فقط سه حالت انرژی به صورت زیر،  $A$  کدام است؟ ( $k$  ثابت بولتسمان است و  $e^{-1} = 0,37$ )



۱۷- برای یک ذره در جعبه مکعبی به ابعاد  $L$ ، فشار در حالت کوانتومی  $j$ ام کدام است؟

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

$$\frac{2}{3} \frac{E_j}{V} \quad (3)$$

$$\frac{3}{2} \frac{V}{E_j} \quad (2)$$

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

۱۸- اگر از این حقیقت که مولکول  $N_2$  یک مولکول جورهسته است صرف نظر کنیم، محتمل‌ترین مقدار عدد کوانتومی

چرخشی  $J$  برای آن کدام است؟

۶ (4)

۷ (3)

۸ (2)

۹ (1)

۱۹- در محاسبه سهم حرکت چرخشی مولکول HD در آنتروپی در دمای  $300\text{K}$ ، کدام گزینه با  $\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T}$  برابر است؟

- (۱)  $T$  (۲)  $T^2$  (۳)  $\frac{1}{T}$  (۴)  $\frac{1}{T^2}$

۲۰- کدام گزینه درباره چگالی حالت‌ها برای ذره در جعبه دوبعدی درست است؟

- (۱) مستقل از انرژی است. (۲) متناسب با  $\epsilon$  است.  
 (۳) متناسب با  $\frac{1}{\epsilon^2}$  است. (۴) متناسب با  $\epsilon^2$  است.

۲۱- در ترمودینامیک آماری برای محاسبه خواص ترمودینامیکی کدام مورد ضرورتی ندارد؟

- (۱) حالت‌های قابل دسترس سیستم (۲) ساختار مولکول‌ها  
 (۳) انرژی پتانسیل (۴) انرژی جنبشی

۲۲- برای کدام یک از اطلاعات کوانتومی زیر در صورت لحاظ نشدن در ترمودینامیک آماری مشکلی ایجاد نمی‌شود؟

- (الف) عدم قطعیت در انرژی  
 (ب) چندحالتی‌ها و ترکیب خطی توابع موج  
 (ج) انرژی هر تراز کوانتومی  
 (د) فاصله بین ترازهای کوانتومی

- (۱) (الف) و (ب) (۲) (الف) و (ج) (۳) (الف) و (د) (۴) (ب) و (ج)

۲۳- سه ذره تمیزپذیر روی سه تراز با انرژی‌های  $\epsilon_0$  و  $2\epsilon_0$  توزیع شده‌اند. میانگین تعداد ذرات در تراز دوم کدام است؟

- (۱)  $\frac{1}{3}$  (۲)  $\frac{1}{2}$  (۳) ۱ (۴) ۲

۲۴- در هنگرد (مجموعه آماری) کانونی، کدام کمیت است؟  $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{E_j}$  (P در گزینه‌ها تابع احتمال است).

- (۱)  $\bar{E}$  (۲)  $-\bar{E}$  (۳)  $\beta P_j$  (۴)  $-\beta P_j$

۲۵- در هنگرد کانونی بزرگ با تابع پارش  $\Xi = \sum_N \sum_j e^{-\beta E_N j} e^{-\gamma N}$ ، نسبت  $\frac{\gamma}{\beta}$  کدام خاصیت است؟

- (۱)  $-\mu$  (۲) G (۳)  $\bar{E}$  (۴)  $\bar{H}$

۲۶- در هنگرد کانونی بزرگ، متغیرهای طبیعی  $p, V$  در کدام گزینه آمده است؟

- (۱)  $V, S, \mu$  (۲)  $T, S, \mu$   
 (۳)  $T, V, \mu$  (۴)  $T, p, \mu$

۲۷- در تعیین تابع توزیع انرژی (گاووسی) در هنگرد کانونی در نقطه حداکثر تابع توزیع،  $\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{E=E^*}$  برابر کدام

گزینه است؟ ( $\Omega$  چندحالتی است).

- (۱)  $\frac{1}{T}$  (۲)  $\frac{1}{\beta}$  (۳) T (۴)  $\beta$

۲۸- در تعیین واریانس تعداد ذرات در هنگرد کانونی بزرگ، رابطه  $\sigma_N^2 = kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}$  به دست می آید. مشتق

$\left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}$  برابر کدام گزینه است؟

(۱)  $\frac{V}{N} \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V}$       (۲)  $\frac{N}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V}$       (۳)  $\frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V}$       (۴)  $V \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V}$

۲۹- در کدام اتم در فاز گازی سهم ترازهای الکترونی بالاتر، در تابع پارش (تابع تقسیم) الکترونی قابل صرف نظر نیست؟

- (۱) F      (۲) Li  
(۳) Na      (۴) He

۳۰- وابستگی افت و خیز نسبی انرژی در هنگرد کانونی به تعداد ذرات چگونه است؟

(۱) N      (۲)  $\sqrt{N}$   
(۳)  $\frac{1}{N}$       (۴)  $\frac{1}{\sqrt{N}}$

۳۱- چند مورد از عبارتهای زیر، درباره عملگرهای اندازه حرکت زاویه‌ای، ویژه مقادیر و ویژه توابع آنها نادرست است؟

(۱)  $L_+ = (L_-)^*$

(۲) اگر  $m_l = l$ ،  $\langle L^2 \rangle = \langle L_z \rangle^2$

(۳) برای هر  $l$ ، تعداد  $2l + 1$  مقدار برای  $m_l$  وجود دارد.

(۴)  $L_+ Y_{l,m} = 0$

(۵)  $L_- Y_{l,m} = 0$

- (۱) یک      (۲) دو      (۳) سه      (۴) چهار

۳۲- در صورتی که ویژه مقدار  $\hat{L}^2$  برای  $\Psi$  برابر با  $12\hbar^2$  و ویژه مقدار  $\hat{L}_z$  برای  $\Psi$  برابر با  $2\hbar$  باشد، ویژه مقدار

$\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$  کدام است؟

(۱) صفر      (۲)  $4\hbar$

(۳)  $8\hbar^2$       (۴)  $10\hbar^2$

۳۳- برای یک مولکول دو اتمی ثابت چرخشی B کدام است؟

(۱) ویژه مقادیر  $\hat{L}_z$       (۲) ویژه مقادیر  $\hat{L}^2$

(۳)  $\frac{\hbar^2}{I}$       (۴)  $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$

۳۴- کدام یک، پتانسیل یونش حالت پایه برای یک اتم تک الکترونی با عدد اتمی Z نیست؟

(۱)  $Z^2$  (a.u.)

(۲)  $\frac{1}{Z^2}$  (a.u.)

(۳) منفی انرژی الکترون در اوربیتال 1s

(۴) انرژی مورد نیاز برای جدا کردن الکترون از جاذبه هسته

۳۵- چند عبارت از عبارتهای زیر درست است؟

- برای لحاظ کردن نسبت در معادله شرودینگر اسپین ضروری است.
- اشتراک و گزراخ اسپین را با مطالعه ممان مغناطیسی اتمهای Ag مطالعه کردند.
- جفت شدن اسپین- اوربیتال متناسب با توان چهارم عدد اتمی است.
- اسپین با اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتال مطابق  $J = L + S$  جفت می‌شود.

(۱) یک (۲) دو (۳) سه (۴) چهار

۳۶- فاکتور  $g$  (فاکتور لاندیه) به صورت  $g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$  است. برای یک الکترون با اسپین  $\alpha$  در

یک اوربیتال  $3p$  کدام مقدار برای  $g$  ممکن است؟

(۱)  $\frac{4}{3}$  و  $\frac{2}{3}$  (۲)  $\frac{5}{3}$  (۳) ۲ (۴) ۱

۳۷- تابع موج یکی از ترازهای انرژی نوسانگر هماهنگ به صورت زیر است:

$$\Psi(x) = \left( \frac{\sqrt{k\mu}}{147456\hbar\pi} \right)^{1/4} \left[ 16 \left( \frac{\sqrt{k\mu}}{\hbar} \right)^2 x^4 - 48 \left( \frac{\sqrt{k\mu}}{\hbar} \right) x^2 + 12 \right] e^{-\sqrt{k\mu}x^2/2}$$

این تابع موج چند گره دارد؟

(۱) چهار (۲) سه (۳) دو (۴) یک

۳۸- کدام یک از توابع موج زیر بیشترین چندحالتی را دارد؟ ( $l$  و  $n$  اعداد کوانتومی هستند).

(۱) نوسانگر هماهنگ با  $n = 25$

(۲) ذره در جعبه با  $n = 8$

(۳) چرخنده صلب با  $l = 5$

(۴) تابع موج اتم هیدروژن (بدون توجه به اسپین) با  $n = 3$

۳۹- برای کدام یک از گزینه‌ها  $\langle H \rangle = \langle T \rangle$  نیست؟ ( $H$  هامیلتونی و  $T$  انرژی جنبشی است)

(۱) ذره آزاد (۲) ذره در جعبه

(۳) چرخنده صلب (۴) اتم تک الکترونی

۴۰- کدام عبارت درباره روش‌های مکانیک کوانتومی برای حل معادله شرودینگر درست نیست؟

(۱) MCSCF اوربیتال‌ها را برای بیش از یک دترمینان اسلیتری بهینه می‌کند.

(۲) CISD نسبت به اندازه مجموعه پایه بهتر از MP2 تنظیم می‌شود.

(۳) CISD روشی تغییراتی (variational) است.

(۴) MP4 اندازه سازگار است.

۴۱- کدام عبارت درباره دترمینان اسلیتری درست نیست؟

(۱) هر عنصر دترمینان اسلیتری شامل یک انتگرال رزونانسی، یک انتگرال همپوشانی و یک انرژی اوربیتال مولکولی است.

(۲) یک دترمینان  $N \times N$  است که  $N$  تعداد توابع پایه است.

(۳) در هر عنصر  $H_{ij} > S_{ij}$  است.

(۴) در هر عنصر  $0 \leq S_{ij} \leq 1$  است.

۴۲- دو تابع گاوسی  $g_1$  و  $g_2$  روی یک هسته، به صورت زیر تعریف می شوند:

$$g_1 = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} \quad g_2 = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2}$$

$(\alpha_1 > \alpha_2)$

کدام رابطه برای چنین هسته‌ای درست است؟

(۱)  $S_{12} = |\langle g_1 | g_2 \rangle|^2$

(۲)  $|g_1|^2 + |g_2|^2 \neq 1$

(۳)  $\left\langle g_1 \left| -\frac{1}{r} g_1 \right. \right\rangle > \left\langle g_2 \left| -\frac{1}{r} g_2 \right. \right\rangle$

(۴)  $\langle g_1 | \hat{T} | g_1 \rangle > \langle g_2 | \hat{T} | g_2 \rangle$

۴۳- کدام گزینه، انتگرال کولنی  $J_{ab}$  بین یک الکترون در اوربیتال  $a$  و یک الکترون در اوربیتال  $b$  نیست؟

(۱)  $\iint a^*(1) b^*(2) \frac{1}{r_{12}} a(1) b(2) dr_1 dr_2$

(۲)  $\iint a^*(1) b^*(1) \frac{1}{r_{12}} a(2) b(2) dr_1 dr_2$

(۳)  $\iint |a(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |b(2)|^2 dr_1 dr_2$

(۴)  $(aa | bb)$

۴۴- کدام دو مورد زیر، روش هارتری فاک (HF) را از روش هارتری متمایز می کند؟

(I) توابع موج HF نامتقارن هستند، اما توابع موج هارتری نامتقارن نیستند.

(II) فقط در روش HF انتگرال‌های تعویضی لازم‌اند.

(III) فقط در روش HF اوربیتال‌های مولکولی به صورت ترکیبی خطی از اوربیتال‌های اتمی هستند.

(IV) فقط در روش HF از توابع پایه استفاده می‌شود.

(V) فقط در روش HF همبستگی بین حرکت الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود.

(۱) II و III (۲) II و V (۳) IV و I (۴) III و IV

۴۵- سطحی که به صورت  $|\Psi|^2 = c$  (c ثابت) تعریف می‌شود، چه نام دارد؟

- (۱) سطح هم‌دانشیته
- (۲) سطح هم‌انرژی
- (۳) سطح هم‌پتانسیل
- (۴) سطح با چندحالتی