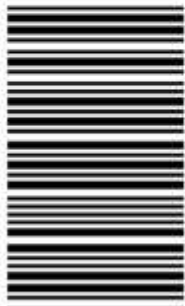


کد کنترل

649

A



649A

صبح جمعه

۹۷/۱۲/۳

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 دوره دکتری (نیمه‌متمرکز) - سال ۱۳۹۸

رشته 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 - شیمی کوآنتومی	۴۵	۱	۴۵

استفاده از ماشین‌حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

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 می‌باشد و با متخلفین برابر مقررات رفتار می‌شود.

۱۳۹۸

* داوطلب گرمایی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول ذیل، به منزله عدم حضور شما در جلسه آزمون است.

اینجانب با شماره داوطلبی در جلسه این آزمون شرکت می‌نمایم.

امضا:

- ۱- آنتالپی تبخیر آب با افزایش دما، کاهش می‌یابد. در این شرایط ظرفیت گرمایی آب چگونه است؟
 (۱) از بخار آن بیشتر است.
 (۲) با بخار آن برابر است.
 (۳) از بخار آن کمتر است.
 (۴) تا یک دمای مشخص افزایش و سپس کاهش می‌یابد.
- ۲- در کدام یک تعداد درجات آزادی، صفر نیست؟
 (۱) نقطه بحرانی (۲) نقطه جوش (۳) نقطه سه‌گانه (۴) نقطه اتکتیک
- ۳- برای واکنش مرتبه نیم $\left(n = \frac{1}{2}\right)$ نسبت به $[A]$ ، ثابت سرعت از روی شیب نمودار کدام یک بر حسب زمان به دست می‌آید؟

$$\frac{1}{[A]} \quad (۱)$$

$$[A] \quad (۲)$$

$$[A]^{1/2} \quad (۳)$$

$$[A]^{-1/2} \quad (۴)$$

- ۴- برای یک واکنش $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p$ کدام است؟

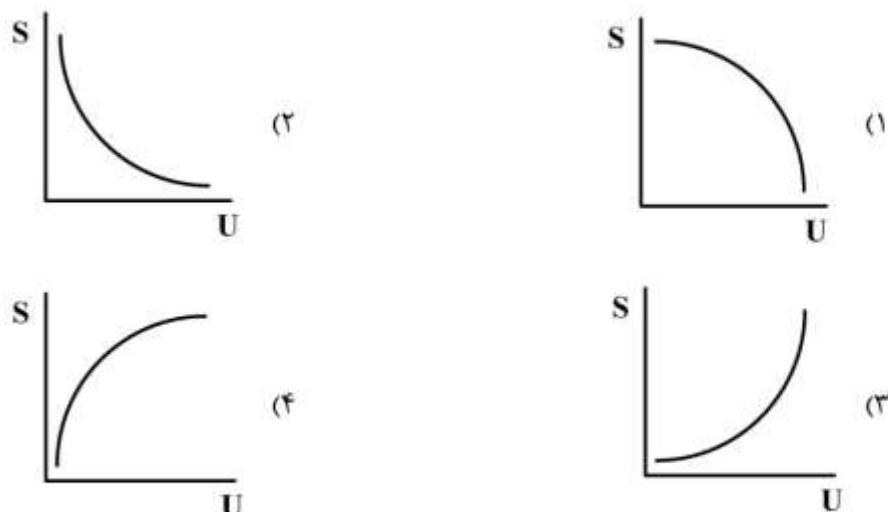
$$\frac{\Delta U^\oplus}{RT^2} \quad (۱)$$

$$\frac{\Delta H^\oplus}{RT^2} \quad (۲)$$

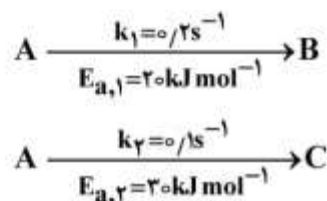
$$\frac{\Delta G^\oplus}{RT^2} \quad (۳)$$

$$\frac{\Delta A^\oplus}{RT^2} \quad (۴)$$

۵- کدام شکل، رفتار آنتروپی را بر حسب انرژی درونی (در حجم ثابت) نشان می‌دهد؟



۶- انرژی فعال‌سازی (kJ.mol^{-1}) و ثابت سرعت (s^{-1}) سیستمی که در آن دو واکنش رقابتی زیر در دمای 300 K انجام می‌شود، به ترتیب (از راست به چپ) کدام است؟



- (۱) 2×10^{-2} ، 50
 (۲) 0.3 ، 7
 (۳) 2×10^{-2} ، 7
 (۴) 0.3 ، $23/3$

۷- معادله حالت گازی به صورت $PV = n(RT + BP)$ است که B ثابت است. اگر فشار گاز از P_1 به P_2 تغییر کند، در شرایط هم‌دما، ΔA کدام است؟

- (۱) $-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 (۲) $-nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$
 (۳) $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 (۴) $nR \ln \frac{P_2}{P_1}$

- ۸- یک سیستم منزوی در چه شرایطی در تعادل خواهد بود؟
 (۱) فشار و دمای آن ثابت باشد.
 (۲) فقط فرایند شبه ایستا در آن انجام شود.
 (۳) تمام خواص ماکروسکوپی آن با زمان یکنواخت باشد.
 (۴) در صورت جدا شدن از محیط تغییری در آن ایجاد نشود.
- ۹- در یک واکنش شیمیایی $\Delta H = ۲۵ \text{ kJ/mol}$ و $\Delta S = ۱۰۰ \text{ J/mol.K}$ است. از چه دمایی، این واکنش خودبه خودی خواهد بود؟
 (۱) ۲۰۰ K به بالا
 (۲) ۲۵۰ K به بالا
 (۳) ۲۵۰ K به پایین
 (۴) ۵۰۰ K به پایین
- ۱۰- یک گاز در کدام یک از شرایط زیر به گاز ایده آل نزدیک تر است؟
 (۱) دمای ۱۷°C ، فشار ۱ atm و $\rho = ۰/۱ \text{ mol/L}$
 (۲) دمای ۳۷°C ، فشار ۲ atm و $\rho = ۰/۰۳ \text{ mol/L}$
 (۳) دمای ۴۷°C ، فشار ۱ atm و $\rho = ۰/۲ \text{ mol/L}$
 (۴) دمای ۳۷°C ، فشار ۱ atm و $\rho = ۰/۰۸ \text{ mol/L}$
- ۱۱- اگر معادله سرعت یک واکنش کاتالیز شده آنزیمی به صورت $r = \frac{r_{\max}[S]}{K_m + [S]}$ باشد، کدام نمودار خطی است؟
 (۱) r بر حسب $[S]$
 (۲) $\frac{1}{[S]}$ بر حسب $\frac{1}{r}$
 (۳) $\frac{1}{r}$ بر حسب $\frac{1}{[S]}$
 (۴) $\frac{1}{r}$ بر حسب K_m
- ۱۲- فشار روی ۱ لیتر مایع را به صورت آدیاباتیک و برگشت پذیر به میزان ۱۰۰ bar افزایش می دهیم. تغییر آنتالپی آن بر حسب ژول کدام است؟ (حجم را به تقریب، ثابت در نظر بگیرید).
 (۱) $+۱۰۰ \text{ J}$
 (۲) $+۱۰۰۰۰ \text{ J}$
 (۳) -۱۰۰۰۰ J
 (۴) $+۱۰۰۰۰۰ \text{ J}$

۱۳- برای یک ماده جامد مولکولی و خالص در صفر مطلق، مولکول‌ها به چهار روش می‌توانند در بلور جهت‌گیری کنند.

آنترופی باقیمانده این ماده جامد در صفر مطلق برحسب $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ کدام است؟

$$(\ln 2 \approx 0.7, R \approx 8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

$$5.76 \quad (1)$$

$$8.31 \quad (2)$$

$$10.33 \quad (3)$$

$$11.2 \quad (4)$$

۱۴- معادله افزایش نقطه جوش برای یک محلول $\ln(1-x_B) = -0.33\Delta T$ است. افزایش نقطه جوش ΔT برای

محلولی با $x_B = 0.01$ ، کدام است؟

$$3.3 \quad (1)$$

$$0.003 \quad (2)$$

$$0.33 \quad (3)$$

$$0.3 \quad (4)$$

۱۵- حجم محلول آبی یک نمک در 25°C برحسب مولالیت m به صورت $V / (\text{cm}^3) = 100.3 + 16m + 2m^2$ است.

حجم مولی جزیی نمک در $m = 0.1 \text{ mol/kg}$ برحسب mL/mol کدام است؟

$$1.6 \quad (1)$$

$$16.4 \quad (2)$$

$$100.4 \quad (3)$$

$$100.46 \quad (4)$$

۱۶- تابع پارش (تابع تقسیم) یک گاز چگال از معادله زیر تعیین می‌شود. a و b ثابت هستند. فشار گاز کدام است؟

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} (V - Nb)^N e^{\frac{aN^2}{V k T}}$$

$$\frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (1)$$

$$-\frac{NkT}{V - Nb} + \frac{aN^2}{V^2} \quad (2)$$

$$\frac{NkT}{V - Nb} + \frac{aN^2}{V^2} \quad (3)$$

$$-\frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (4)$$

۱۷- انتگرال پیکربندی برای یک گاز ایده‌ال، کدام است؟

(۱) V

(۲) $\frac{1}{V}$

(۳) $\frac{1}{V^N}$

(۴) V^N

۱۸- برای مولکول اکسیژن (با اسپین صفر و $\sum g^2$) نسبت ترازهای اورتو به پارا، کدام است؟

(۱) صفر

(۲) ∞

(۳) $\frac{1}{3}$

(۴) $\frac{1}{4}$

۱۹- در شرایط یکسان دما و حجم، تابع پارش گازهای هلیوم، نئون، آرگون و کریپتون چه نسبتی با هم دارند؟ (از حرکت الکترون‌ها صرف‌نظر کنید.)

(۱) $q(\text{He}) > q(\text{Ne}) > q(\text{Ar}) > q(\text{Kr})$

(۲) $q(\text{He}) < q(\text{Ne}) > q(\text{Ar}) > q(\text{Kr})$

(۳) $q(\text{He}) < q(\text{Ne}) < q(\text{Ar}) < q(\text{Kr})$

(۴) $q(\text{He}) > q(\text{Ne}) < q(\text{Ar}) < q(\text{Kr})$

۲۰- در هنگرد (مجموعه آماری) کانونی کوچک، چندحالتی (Ω) متناسب با کدام است؟

(۱) $U^{3N/2} V^N$

(۲) $U^{-3N/2} V^N$

(۳) $U^{-3N/2} V^{-N}$

(۴) $U^{3N/2} V^{-N}$

۲۱- میانگین تعداد ذرات در حالت کوانتومی k ام برابر با $\bar{n}_k = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta \epsilon_k}}$ است. در این صورت λ برای ذرات

کوانتومی کدام است؟

(۱) برای بوزون‌ها $0 \leq \lambda < 1$

(۲) برای فرمیون‌ها $0 \leq \lambda < 1$

(۳) برای بوزون‌ها $1 \leq \lambda < \infty$

(۴) برای فرمیون‌ها $1 \leq \lambda < \infty$

۲۲- تابع پارش چرخشی برای یک مولکول غیر خطی با دما چه رابطه‌ای دارد؟

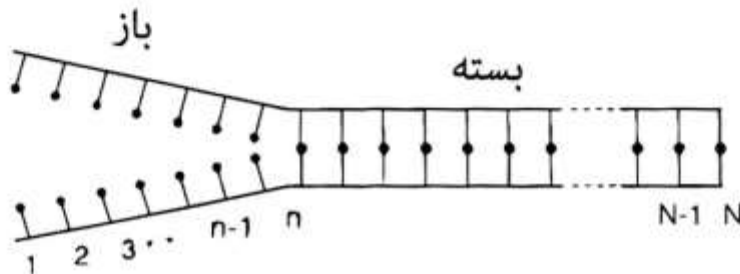
$$T^{\frac{1}{2}} \quad (۱)$$

$$T^{\frac{3}{2}} \quad (۲)$$

$$T^{-\frac{3}{2}} \quad (۳)$$

$$T^{-\frac{1}{2}} \quad (۴)$$

۲۳- یک رشته DNA را می‌توان مانند یک زیپ در نظر گرفت که N جفت باز را به هم متصل می‌کند. هر پل ارتباطی بین جفت بازها در حالت بسته، انرژی صفر و در حالت باز، انرژی ϵ دارد. فرض کنید که این زیپ فقط از یک طرف باز می‌شود؛ بنابراین، پل n ام موقعی باز می‌شود که پل‌های ۱ تا $n-1$ باز شده باشند. در صورتی که تعداد زیادی جفت باز در دمای T موجود باشد، تابع پارش یک رشته DNA، کدام است؟



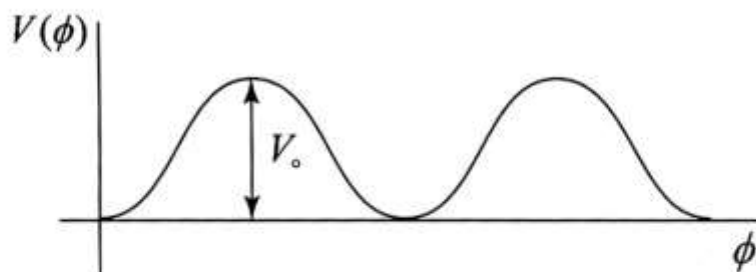
$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{+\frac{\epsilon}{kT}} \quad (۱)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{+\frac{n\epsilon}{kT}} \quad (۲)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (۳)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon}{kT}} \quad (۴)$$

۲۴- برای مولکول اتان در صورتی که $kT \gg V_0$ باشد، مولکول چه رفتاری خواهد داشت؟



- (۱) در ته چاه به دام می‌افتد و مانند یک نوسانگر هماهنگ بررسی می‌شود.
- (۲) در ته چاه به دام نمی‌افتد و مانند یک نوسانگر هماهنگ بررسی می‌شود.
- (۳) چرخش درونی آن آزاد است و مانند یک چرخنده صلب بررسی می‌شود.
- (۴) چرخش درونی آن آزاد نیست و مانند یک چرخنده صلب بررسی می‌شود.

۲۵- ثابت تعادل واکنش $2Na \rightleftharpoons Na_2$ در فاز گازی چه ارتباطی با ممان اینرسی (I) ذرات شرکت کننده در واکنش دارد؟

(۱) I

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

۲۶- در کدام مولکول سهم ترازهای ارتعاشی برانگیخته در تابع پارش ارتعاشی، بیشتر است؟

(۱) CO (۲) I_2 (۳) Cl_2 (۴) N_2

۲۷- در یک هنگرد کانونی بزرگ در دمای بالا PV، برابر کدام است؟

(۱) kTq (۲) λTq (۳) λkT (۴) λkTq

۲۸- C_V با افت و خیز در کدام خاصیت متناسب است؟

(۱) فشار (۲) تعداد ذرات (۳) انرژی درونی (۴) آنتالپی

۲۹- کدام هنگرد برای مطالعه تبدیل فازها، مناسب تر است؟

(۱) کانونی (۲) کانونی بزرگ (۳) کانونی کوچک (۴) هم دما - هم فشار

۳۰- در هنگرد کانونی بزرگ، PV با کدام گزینه، متناسب است؟

(۱) Ξ (۲) $\frac{1}{\Xi}$ (۳) $\ln \Xi$ (۴) $\frac{1}{\ln \Xi}$

۳۱- چندگانگی (یا چندحالتی) برای ذره در یک جعبه مکعبی با انرژی $E = \frac{h^2}{8ma^2} \gamma^2$ کدام است؟

(۱) ۲

(۲) ۴

(۳) ۶

(۴) ۸

۳۲- مقدار چشم‌داشتی (مورد انتظار) برای موقعیت در یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی به ازای عدد کوانتومی n کدام است؟

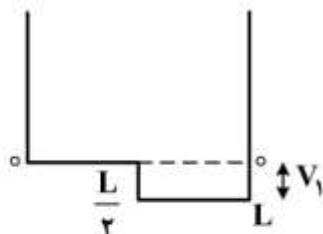
(۱) برای n زوج صفر و برای n فرد صفر است.

(۲) برای n زوج غیرصفر و برای n فرد صفر است.

(۳) برای n زوج صفر و برای n فرد غیرصفر است.

(۴) برای n زوج غیرصفر و برای n فرد غیرصفر است.

۳۳- ذره‌ای در چاه پتانسیل مربعی و یک بعدی به صورت زیر مختل شده است. انرژی اختلال مرتبه اول برای این ذره در حالت پایه، کدام است؟



$$-\frac{V_1}{2} \quad (1)$$

$$2V_1 \quad (2)$$

$$\frac{V_1}{2} \quad (3)$$

$$-2V_1 \quad (4)$$

۳۴- کدام یک در مورد روش تغییر، درست است؟

(۱) فقط برای اتم هیدروژن کاربرد دارد.

(۲) فقط در مواردی به کار برده می‌شود که بتوان تابع موج را به صورت پارامتری حدس زد و برای اتم هیدروژن هم کاربرد دارد.

(۳) فقط در مواردی به کار برده می‌شود که هامیلتونی (عملگر انرژی) سیستم کاملاً مشخص باشد.

(۴) فقط در مواردی کاربرد دارد که بتوان تابع موج را به صورت پارامتری حدس زد و هامیلتونی سیستم کاملاً مشخص باشد.

۳۵- فرض کنید یک محاسبه RHF (هارتری-فاک محدود شده) با مجموعه پایه STO-3G روی مولکول آب انجام

شده است. در صورتی که معادله روتان در نمایش ماتریسی به صورت $FC = SCE$ باشد، تمام ماتریس‌های

استفاده شده در معادله روتان برای آب دارای کدام بعد است؟

$$5 \quad (1)$$

$$6 \quad (2)$$

$$7 \quad (3)$$

$$8 \quad (4)$$

۳۶- در صورتی که $\hat{S}_x$ و $\hat{S}_y$ مؤلفه‌های x و y عملگر اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی الکترون باشند، $(\hat{S}_x + \hat{S}_y)^2 \alpha$

معادل کدام یک است؟ (α تابع موج اسپینی است.)

$$\hbar^2 \alpha \quad (1)$$

$$\frac{1}{2} \hbar^2 \alpha \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} \hbar^2 \alpha - \frac{i}{2} \hbar^2 \alpha \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} \hbar^2 \alpha + \frac{i}{2} \hbar^2 \alpha \quad (4)$$

۳۷- اگر دو اتم Li به جای الکترون با اسپین $\frac{1}{2}$ ، ذراتی با اسپین ۱ داشته باشند، در این صورت آرایش الکترونی حالت

پایه Li کدام است؟

(۱) $1s^3$

(۲) $1s^2 2p^1$

(۳) $1s^2 2s^1$

(۴) $1s^1 2s^1 2p^1$

۳۸- طبق قواعد کاندون-اسلیتر انرژی Be کدام است؟

(۱) $E_{1s} + E_{2s} + J_{1s1s} + J_{2s2s} + 4J_{1s2s} - 2K_{1s2s}$

(۲) $2E_{1s} + 2E_{2s} + J_{1s1s} + J_{2s2s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s}$

(۳) $2E_{1s} + 2E_{2s} + J_{1s1s} + J_{2s2s} + 4J_{1s2s} - 2K_{1s2s}$

(۴) $2E_{1s} + 2E_{2s} + 2J_{1s1s} + 2J_{2s2s} + 4J_{1s2s} - 2K_{1s2s}$

۳۹- اگر دو ذره در یک سیستم کوانتومی تعویض شوند، تابع ψ_1 به ψ_2 تغییر می‌کند. در این صورت کدام مورد

نادرست است؟

(۱) اگر $\psi_1 = \psi_2$ باشد آنگاه ψ_1 تابع موج قابل قبول برای سیستم چندذره‌ای بوزونی است.

(۲) اگر $\psi_1 = \psi_2$ باشد آنگاه ψ_1 تابع موج قابل قبول برای سیستم چندذره‌ای الکترونی است.

(۳) اگر $\psi_1 = -\psi_2$ باشد آنگاه ψ_1 تابع موج قابل قبول برای سیستم چندذره‌ای فرمیونی است.

(۴) اگر $\psi_1 = -\psi_2$ باشد آنگاه ψ_1 تابع موج قابل قبول برای سیستم چندذره‌ای الکترونی است.

۴۰- در صورتی که عدد کوانتومی ارتعاشی دو واحد تغییر کند، چه نواری در طیف ارتعاشی مشاهده می‌شود؟

(۱) داغ (۲) اصلی (۳) ترکیبی (۴) اورتون

۴۱- رابطه $\langle f_m | \hat{A} | f_n \rangle = \langle f_n | \hat{A} | f_m \rangle^*$ در کدام شرایط صادق است؟

(۱) برای هر عملگر و هر تابعی صادق است.

(۲) $\hat{A}$ هرمیتی و f_m و f_n ویژه‌تابع‌های آن باشند.

(۳) $\hat{A}$ هرمیتی و f_m و f_n دو تابع خوش‌رفتار باشند.

(۴) برای هر عملگری که f_m و f_n ویژه‌توابع آن باشند، صادق است.

۴۲- فرض کنید که λ در قضیه هلمن- فاینمن همان ثابت نیرو (k) نوسانگر هماهنگ یک بعدی باشد. برای چنین

نوسانگری مطابق با قضیه هلمن- فاینمن عبارت: $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x^2 \psi_n dx$ با کدام مورد، برابر است؟

$$n \frac{h\nu}{k} \quad (۱)$$

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{k} \quad (۲)$$

$$\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k} \quad (۳)$$

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (۴)$$

۴۳- ذره‌ای درون یک جعبه یک بعدی به طول l قرار دارد و انرژی آن $\frac{2h^2}{m l^2}$ است. اگر این ذره درون جعبه‌ای به طول

$2l$ قرار گیرد و انرژی آن تغییر نکند، تابع موج آن کدام است؟

$$\left(\frac{1}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{4\pi x}{l}\right) \quad (۱)$$

$$\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{2l}\right) \quad (۲)$$

$$\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{4\pi x}{l}\right) \quad (۳)$$

$$\left(\frac{1}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{2l}\right) \quad (۴)$$

۴۴- آرایش الکترونی $\sigma\pi$ دارای کدام جملات طیفی است؟

$$^1\Pi, ^3\Sigma \quad (۱)$$

$$^3\Pi, ^1\Sigma \quad (۲)$$

$$^3\Sigma, ^1\Sigma \quad (۳)$$

$$^3\Pi, ^1\Pi \quad (۴)$$

۴۵- برای حالت پایه He_2 دترمینان اسلیتر کدام است؟

$$(۱) \begin{vmatrix} 1s_a & \overline{1s_a} & \overline{1s_b} & 1s_b \end{vmatrix}$$

$$(۲) \begin{vmatrix} \overline{1s_a} & 1s_a & 1s_b & \overline{1s_b} \end{vmatrix}$$

$$(۳) \begin{vmatrix} 1s_a & \overline{1s_a} & 1s_b & \overline{1s_b} \end{vmatrix}$$

$$(۴) \begin{vmatrix} \overline{1s_a} & 1s_a & \overline{1s_b} & 1s_b \end{vmatrix}$$