

251F

کد کنترل

251

F

## آزمون (نیمه متمرکز) ورود به دوره های دکتری - سال ۱۴۰۱

دفترچه شماره (۱)

صبح جمعه ۱۴۰۰/۱۲/۶



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

«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می شود»  
امام خمینی (ره)

رشته شیمی - شیمی فیزیک  
(کد ۲۲۱۱)

جدول مواد امتحانی، تعداد، شماره سؤال ها و زمان پاسخ گویی

زمان پاسخ گویی	تأ شماره	از شماره	تعداد سؤال	مواد امتحانی
۱۵۰ دقیقه	۴۵	۱	۴۵	مجموعه دروس تخصصی: - شیمی فیزیک - ترمودینامیک آماری ۱ - شیمی کوانتومی

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

حق چاپ، تکثیر و انتشار سؤال ها 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 متخلفان برابر مقررات رفتار می شود.

\* متقاضی گرامی، وارد نکردن مشخصات و امضا در کادر زیر، به منزله غیبت و حضور نداشتن 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 پاسخ نامه و دفترچه سؤال ها، نوع و کد کنترل درج شده  
بر روی دفترچه سؤال ها و پایین پاسخ نامه ام را تأیید می نمایم.

امضا:

۱- یک سیستم خاص ترمودینامیکی از معادلات حالت زیر تبعیت می کند (A یک ثابت است):

$$T(S, V, N) = 3As^2 / v$$

$$p(S, V, N) = As^3 / v^3$$

که در آن  $v = \frac{V}{N}$  و  $s = \frac{S}{N}$ ، بتانسیل شیمیایی بر حسب S و v کدام است؟

$$\frac{-As^3}{v} \quad (۲)$$

$$\frac{-As^2}{v^2} \quad (۴)$$

$$+\frac{As^3}{v} \quad (۱)$$

$$+\frac{As^2}{v^2} \quad (۳)$$

۲- برای سیستمی با معادلات حالت زیر، معادله بنیادی مناسب کدام است؟ (U انرژی درونی است.)

$$p = \frac{-NU}{NV - 2AVU}, \quad T = 2C \frac{\sqrt{UV}}{N - 2AU} e^{AU/N}$$

$$S = \frac{NU}{C} \frac{1}{2V^{-1/2}} e^{AU/N} + NS_0 \quad (۲)$$

$$S = \frac{NU}{C} \frac{1}{2V^{-1/2}} e^{-AU/N} + NS_0 \quad (۴)$$

$$S = \frac{1}{C} \frac{1}{N^2 U^2 V^2} e^{-AU/N} + NS_0 \quad (۱)$$

$$S = \frac{NU}{C} \frac{1}{2V^{-1/2}} e^{-AU/N} + NS_0 \quad (۳)$$

۳- انرژی درونی یک مول از یک سیستم خاص از رابطه  $U = Ap^2 V$  به دست می آید که A یک ثابت مثبت با بعد  $p^{-1}$

است. معادله حالت آدیابات های این سیستم در یک نمودار pV کدام است؟ (U انرژی درونی است.)

$$(1 + Ap)V = \text{ثابت} \quad (۲)$$

$$(1 + AV)^2 p = \text{ثابت} \quad (۴)$$

$$(1 + AV)p = \text{ثابت} \quad (۱)$$

$$(1 + Ap)^2 V = \text{ثابت} \quad (۳)$$

۴- معادله بنیادی سیستم های A و B از رابطه  $S = \left( \frac{R^2}{v_0 \Theta} \right)^{\frac{1}{3}} (NVU)^{\frac{1}{3}}$  تبعیت می کند. این دو سیستم با یک دیواره

سخت، آدیاباتیک و غیرقابل نفوذ از هم جدا شده اند. آنتروپی کل این دو سیستم چه ارتباطی با انرژی های درونی آنها دارد؟ (U انرژی درونی است.)

$$\left( \frac{R^2}{v_0 \Theta} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ (N_A v_A U_A)^{\frac{1}{3}} + (N_B v_B U_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (۱)$$

$$\left( \frac{R^2}{v_0 \Theta} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ (N_A v_A U_A)^{\frac{1}{3}} - (N_B v_B U_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (۲)$$

(۳) برای تعیین آنتروپی کل لازم است که دما و فشار را به صورت تابعی از U داشته باشیم.

(۴) دو سیستم کاملاً جدا از هم هستند، بنابراین آنتروپی آنها هیچ ربطی به هم ندارد.

۵- در صورتی که معادله بنیادی سیستمی در نمایش انرژی درونی به صورت زیر باشد، معادله حالت  $\frac{\mu}{T}$  در نمایش آنتروپی برای این سیستم کدام است؟

$$u = \left( \frac{\frac{1}{v_0^2 \Theta}}{\frac{3}{R^2}} \right) \frac{s^2}{v^2}$$

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\frac{1}{v_0^2 \Theta}}{\frac{3}{R^2}} \right)^{-\frac{2}{5}} \frac{1}{u^{\frac{2}{5}} v^{\frac{1}{5}}} \quad (۱)$$

$$\frac{2}{5} \left( \frac{\frac{1}{v_0^2 \Theta}}{\frac{3}{R^2}} \right)^{-\frac{2}{5}} \frac{1}{v^{\frac{1}{5}} u^{\frac{2}{5}}} \quad (۲)$$

$$-\frac{2}{5} \left( \frac{\frac{1}{v_0^2 \Theta}}{\frac{3}{R^2}} \right)^{-\frac{2}{5}} \frac{v^{\frac{1}{5}}}{u^{\frac{2}{5}}} \quad (۳)$$

$$-\frac{2}{5} \left( \frac{\frac{1}{v_0^2 \Theta}}{\frac{3}{R^2}} \right)^{-\frac{2}{5}} \frac{1}{u^{\frac{2}{5}} v^{\frac{1}{5}}} \quad (۴)$$

۶- یک ظرف  $0.5 \text{ dm}^3$  شامل گاز A و ظرف  $1 \text{ dm}^3$  شامل گاز B در دمای یکسان هستند. اگر دانسیته A دو برابر

دانسیته B و جرم مولی A نصف جرم مولی B باشد، نسبت فشار اعمال شده به وسیله گازها  $\left( \frac{P_A}{P_B} \right)$  کدام است؟

(۱) ۲

(۲) ۱

(۳) ۴

(۴) ۳

۷- پارامترهای واندروالس برای چند گاز در جدول زیر داده شده است، کدام گاز بالاترین دمای بحرانی را دارد؟

گاز	a (atm lit <sup>2</sup> / mol <sup>2</sup> )	b (lit / mol)
W	4.0	0.027
X	8.0	0.030
Y	6.0	0.032
Z	12.0	0.027

(۱) Z

(۲) Y

(۳) X

(۴) W

۸- کدام مقایسه درباره دمای بحرانی ( $T_c$ )، دمای بویل ( $T_B$ ) و دمای وارونگی ( $T_i$ ) یک گاز واقعی درست است؟

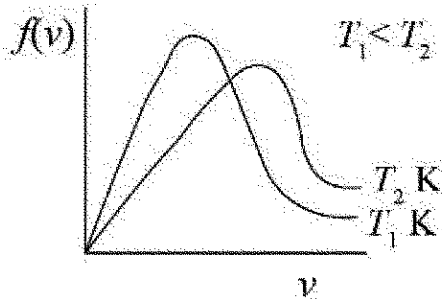
(۲)  $T_c < T_B < T_i$

(۱)  $T_c < T_i < T_B$

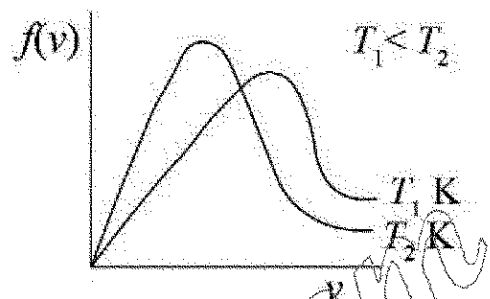
(۴)  $T_B < T_i < T_c$

(۳)  $T_B < T_c < T_i$

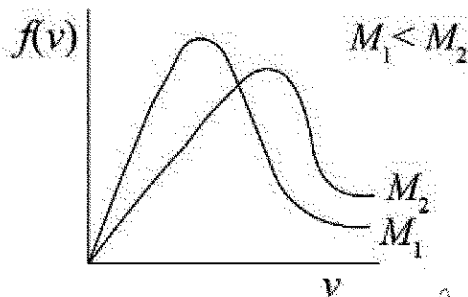
۹- برای یک گاز ایدئال، کدام دو نمودار تابع توزیع سرعت بر حسب سرعت درست است؟



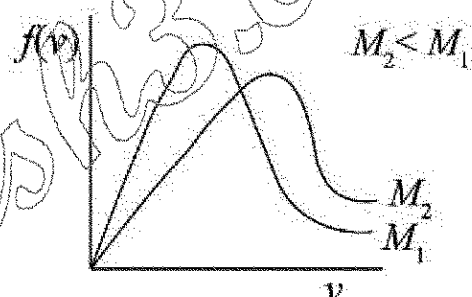
(a)



(b)



(c)



(d)

(۴) d و b

(۳) c و b

(۲) c و a

(۱) d و a

۱۰- یک مول از یک گاز ایدئال در دمای  $T$  داخل ظرفی عمودی قرار دارد که روی آن یک پیستون بی وزن قرار داده شده

است. برای افزایش  $n$  مرتبه ای حجم گاز به صورت هم دما در نتیجه جابه جا کردن پیستون چه مقدار کار باید انجام شود؟

(۲)  $-RT \ln n$

(۱)  $RT \ln n$

(۴)  $RT(1 - n + \ln n)$

(۳)  $RT(n - 1 - \ln n)$

۱۱- یک گاز ایدئال با  $\gamma$  مثبت ( $\gamma = c_p/c_v$ ) در فرایندی شرکت می کند، به طوری که  $p = p_0 - \alpha V$  و  $p_0$  ثابت های

مثبت و  $V$  حجم است. در چه حجمی گاز بیشترین آنتروپی را خواهد داشت؟

(۱)  $\frac{\gamma p_0}{\alpha(\gamma - 1)}$

(۲)  $\frac{\gamma p_0}{\alpha(\gamma + 1)}$

(۳)  $\frac{\alpha p_0}{\gamma - 1}$

(۴)  $\frac{\alpha p_0}{\gamma + 1}$

- ۱۲- از حل کردن  $n$  مول از یک حل شونده غیر فرار در  $N$  مول از یک حلال محلول ایدئالی تشکیل می شود. در صورتی که فشار بخار محلول  $p$  و فشار بخار حلال خالص  $p^0$  باشد، کدام رابطه درست است؟

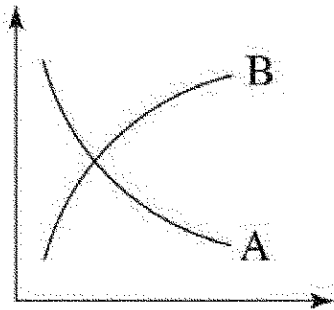
$$\frac{p^0 - p}{p} = \frac{N}{n} \quad (۲)$$

$$\frac{p^0 - p}{p} = \frac{n}{N} \quad (۱)$$

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{N}{n} \quad (۴)$$

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{n}{N} \quad (۳)$$

- ۱۳- نمودار سرعت برای واکنش  $A \rightarrow nB$  در شکل زیر نشان داده شده است. در نقطه تقاطع دو نمودار غلظت  $B$  کدام است؟



$$\frac{n-1}{n+1} A_0 \quad (۱)$$

$$\frac{A_0}{n+1} \quad (۲)$$

$$\frac{A_0}{n} \quad (۳)$$

$$\frac{nA_0}{n+1} \quad (۴)$$

- ۱۴- واکنش پی در پی  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  را در نظر بگیرید. در صورتی که  $k_1 = 0.01 \text{ min}^{-1}$  و  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}$  باشد،

بعد از چند دقیقه از شروع واکنش غلظت  $B$  حداکثر می شود؟ ( $\ln 2 = 0.7$ )

$$140 \quad (۴)$$

$$700 \quad (۳)$$

$$70 \quad (۲)$$

$$35 \quad (۱)$$

- ۱۵- برای واکنش  $A + B \rightarrow C$  (که  $A$  و  $B$  و  $C$  تک اتمی هستند)، ثابت سرعت چه ارتباطی با ممان اینرسی دارد؟

$$I \quad (۱)$$

$$\sqrt{I} \quad (۲)$$

$$\frac{1}{I} \quad (۳)$$

$$\frac{1}{\sqrt{I}} \quad (۴)$$

- ۱۶- در حد دمای بالا، ظرفیت گرمایی ارتعاشی مولی  $\text{SiH}_4$  به کدام مقدار میل می کند؟

$$9R \quad (۴)$$

$$7R \quad (۳)$$

$$5R \quad (۲)$$

$$3R \quad (۱)$$

- ۱۷- برای یک گاز تابع پازش (تقسیم) زیر به دست آمده است:

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

که  $a$  و  $b$  پارامترهای مثبت تجربی هستند. معادله حالت این گاز کدام است؟

$$p = \frac{Nk_B T}{V - b} - \frac{aN^2}{T^{1/2} V^2} \quad (۲)$$

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \quad (۱)$$

$$p = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{Nab}{V^2} + \frac{Na^2 b^2}{V^3} \quad (۴)$$

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (۳)$$

۱۸- اختلاف تابع مشخصه هنگرد (مجموعه آماری) هم فشار - هم دما و تابع مشخصه هنگرد کانونی کدام است؟

(۱) TS (۲)  $pV$  (۳)  $p$  (۴)  $T$

۱۹- یک سیستم  $N$  ذره ای را در نظر بگیرید که دارای سه تراز انرژی است که به اندازه  $\epsilon$  از هم فاصله دارند (حالت پایه را صفر انتخاب کنید). سیستم دارای حجم  $V$  و با یک منبع حرارتی در دمای  $T$  در تعادل گرمایی است. در صورتی که ذرات از آمار بولتسمان تبعیت کنند، اگر  $k_B T \gg \epsilon$  باشد، احتمال اشغال تراز  $2\epsilon$  چقدر است؟

(۱)  $\frac{1}{2}$  (۲)  $\frac{1}{3}$  (۳)  $\frac{1}{4}$  (۴)  $\frac{1}{6}$

۲۰- کدام گزینه درباره آمار فرمی - دیراک و آمار بوز - اینشتین ذرات داده شده، درست است؟

A:  $^{32}\text{S}$  و  $^{14}\text{N}$  از آمار بوز - اینشتین و  $^{35}\text{Cl}$  و  $^{17}\text{O}$  از آمار فرمی - دیراک تبعیت می کنند.

B:  $^{32}\text{S}$  و  $^{35}\text{Cl}$  از آمار بوز - اینشتین و  $^{14}\text{N}$  و  $^{17}\text{O}$  از آمار فرمی - دیراک تبعیت می کنند.

C:  $^{12}\text{C}$  و  $^{16}\text{O}$  از آمار بوز - اینشتین و  $^{19}\text{F}$  و  $^{13}\text{C}$  از آمار فرمی - دیراک تبعیت می کنند.

D:  $^{12}\text{C}$  و  $^{19}\text{F}$  از آمار بوز - اینشتین و  $^{16}\text{O}$  و  $^{13}\text{C}$  از آمار فرمی - دیراک تبعیت می کنند.

(۱) A و D (۲) B و D (۳) B و C (۴) A و C

۲۱- در هنگرد NVT فرض کنید  $f = \ln Q$  باشد که  $Q$  تابع پارش است.  $\left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_{E_j}$  برابر کدام گزینه است؟

(۱)  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  (۲)  $E$  انرژی و  $p$  فشار است.

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

۲۲- با قبول قانون سوم ترمودینامیک، اختلاف آنروپی در هنگرد NVT و  $NpT$  در کدام گزینه آمده است؟

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

۲۳- در صورتی که محدودیت های روی سیستمی برداشته شود، به طوری که  $\Omega_2 > \Omega_1$ ، کدام نتیجه درست است؟  
( $\Omega$  تعداد راه های قابل دسترس و  $A$  انرژی آزاد هلمهولتز است.)

(۱)  $\Delta A = 0$  (۲)  $\Delta A \leq 0$  (۳)  $\Delta A > 0$  (۴)  $\Delta A < 0$

۲۴- هنگرد  $\mu VT$  دارای  $A$  سیستم است. با در نظر گرفتن  $a$  به عنوان عدد اشغال ترازها، تعداد حالت ها برای هر توزیع از اعداد اشغال از کدام رابطه تعیین می شود؟

(۱)  $\frac{A!}{\prod_N \prod_j a_{Nj}!}$  (۲)  $\frac{A!}{\prod_j \prod_N a_{jN}!}$

(۳)  $\frac{A!}{\prod_N a_{Nj}!}$  (۴)  $\frac{A!}{\prod_j a_{Nj}!}$

۲۵- کدام گزینه درباره مقایسه هنگرد کانونی بزرگ ( $\mu VT$ ) و کانونی کوچک (NVE) درست است؟

- (۱) هر هنگرد کانونی کوچک را می توان به عنوان یکی از سیستم های یک هنگرد کانونی بزرگ در نظر گرفت.
- (۲) هر هنگرد کانونی بزرگ را می توان به عنوان یکی از سیستم های یک هنگرد کانونی کوچک در نظر گرفت.
- (۳) اساساً این دو هنگرد مستقل از هم بوده و معادل نیستند.
- (۴) هر دو هنگرد تابع مشخصه یکسانی دارند.

۲۶- دو مولکول A و B با ترازهای انرژی خاص خود را در نظر بگیرید. کدام گزینه درباره احتمال نسبی اشغال دو حالت

روی این دو مولکول درست است؟ ( $q$  تابع پارش مولکولی و  $p_m$  احتمال اشغال تراز  $m$  ام است.)

$$\frac{p_m^A}{p_m^B} = \frac{q^A}{q^B} \quad (۴) \quad \frac{p_m^A}{p_m^B} = \frac{q^B}{q^A} \quad (۳) \quad \frac{p_m^A}{p_m^B} = \frac{1}{q_A q_B} \quad (۲) \quad \frac{p_m^A}{p_m^B} = q_A q_B \quad (۱)$$

۲۷- برای مولکول  $Br_2$  در دمای 310K کدام تراز ارتعاشی سهم بیشتری در تابع پارش ارتعاشی دارد؟

- (۱) اول
- (۲) دوم
- (۳) سوم
- (۴) پایه

۲۸- حالت پایه الکترونی مولکول  $O_2$  عبارت است از  $\sum_g^{-3}$ . کدام ترازهای چرخشی در خواص ترمودینامیکی آن

سهم بیشتری دارند؟

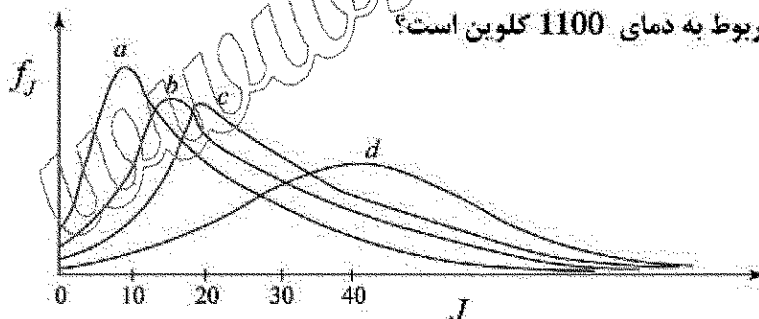
- (۱)  $J=1,2,3,\dots$
- (۲)  $J=1,3,5,\dots$
- (۳)  $J=0,2,4,\dots$
- (۴)  $J=0,1,2,3,\dots$

۲۹- کدام گزینه از نتایج قضیه لیوویل در مکانیک آماری است؟

- (۱) برای هم خوانی با قضیه ارگودیک فضای فاز می تواند تراکم پذیر یا تراکم ناپذیر باشد.
- (۲) دانسیته فضای فاز طوری است که در هر جای آن قابل متراکم شدن است.
- (۳) دانسیته فضای فاز مانند یک سیال تراکم ناپذیر رفتار می کند.
- (۴) در فضای فاز پایداری انبساط وجود ندارد.

۳۰- کسری از مولکول های NO در حالت های مختلف چرخشی در دماهای 1100، 1000، 500، 300 کلوین به طور

تقریبی نشان داده شده است. کدام نمودار مربوط به دمای 1100 کلوین است؟



- (۱) d
- (۲) c
- (۳) b
- (۴) a

۳۱- فرض کنید دو عملگر  $\hat{A}$  و  $\hat{B}$  جابه جایی پذیرند.  $e^{\hat{A}} e^{\hat{B}}$  معادل کدام گزینه است؟

- (۱)  $e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{[\hat{A},\hat{B}]}$
- (۲)  $e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{-[\hat{A},\hat{B}]}$
- (۳)  $e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}$
- (۴)  $e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}$

۳۲- برای آرایش الکترونی  $p^3$  ماتریس  $\hat{L}^2$  برای  $M_L = 0$  و  $M_S = \frac{1}{2}$  کدام گزینه است؟

$$\hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \\ 0 & -4 & -2 \\ 2 & -2 & 0 \end{pmatrix} \quad (۱)$$

$$\hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \\ -2 & -4 & 0 \\ 0 & -2 & 2 \end{pmatrix} \quad (۲)$$

$$\hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ -2 & -4 & 0 \\ 2 & -2 & 0 \end{pmatrix} \quad (۳)$$

$$\hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ -4 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & 2 \end{pmatrix} \quad (۴)$$

۳۳- برای آرایش الکترونی  $sp^2$  چند حالتی (degeneracy) کل کدام گزینه است؟

- (۱) 30 (۲) 32 (۳) 40 (۴) 42

۳۴- برای الکترون در حالت  $2p_z$  اتم هیدروژن احتمال ترین مقدار  $r$  در واحدهای اتمی کدام است؟

$$\psi_{210} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{r}{2}} Y_1^0$$

- (۱) 1 (۲) 2 (۳) 3 (۴) 4

۳۵- فرض کنید تابع آزمایشی  $\phi = Ae^{-\alpha r} + Be^{-\beta r^2}$  برای محاسبه انرژی حالت پایه اتم هیدروژن به روش تغییراتی پیشنهاد شده است. کدام مقادیر برای  $A$  و  $B$  و  $\alpha$  بهترند؟ (از راست به چپ)

- (۱) صفر، ثابت نرمال کردن،  $a_0$  (۲) صفر، ثابت نرمال کردن،  $\frac{1}{a_0}$   
(۳) ثابت نرمال کردن، صفر،  $a_0$  (۴) ثابت نرمال کردن، صفر،  $\frac{1}{a_0}$

۳۶- یک ذره در یک جعبه را در نظر بگیرید، به طوری که پتانسیل در  $x = L$  بیشتر از پتانسیل در  $x = 0$  باشد. یک تابع آزمایشی مناسب برای چنین سیستمی به صورت زیر پیشنهاد شده است:

$$\phi = \sqrt{0.9}\psi_1 + \sqrt{0.1}\psi_2$$

که  $\psi_1$  و  $\psi_2$  ویژه توابع اول و دوم ذره در جعبه با پتانسیل یکنواخت است. مقدار انرژی جنبشی میانگین این ذره کدام است؟

$$\frac{1.3\hbar^2}{8mL^2} \quad (۱)$$

$$\frac{2\hbar^2}{8mL^2} \quad (۲)$$

$$\frac{1.5\hbar^2}{8mL^2} \quad (۳)$$



۳۷- اوربیتال مولکولی برای یک مولکول دو اتمی جور هسته به صورت  $\phi = 2p_{z,a} + 2p_{z,b}$  داده شده است. کدام یک از جملات زیر درباره  $\phi$  درست است؟

(۱)  $\phi$  یک MO ضدپیوندی است که با  $\pi_g$  نشان داده می شود.

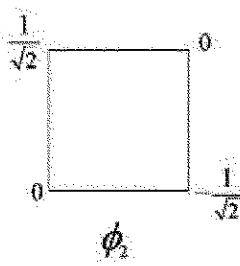
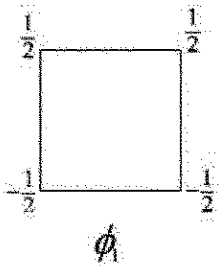
(۲)  $\phi$  یک MO پیوندی است که با  $\sigma_g$  نشان داده می شود.

(۳)  $\phi$  یک MO ضدپیوندی است که با  $\sigma_u$  نشان داده می شود.

(۴)  $\phi$  یک MO پیوندی است که با  $\pi_u$  نشان داده می شود.

۳۸- دو MO هم انرژی (degenerate) برای سیکلوتادیان (که آن را مسطح فرض می کنیم) به صورت زیر داده شده است. کدام یک از اوربیتال های مولکولی نرمال شده زیر دارای انرژی برابر با  $\phi_2$  اما بر  $\phi_1$  متعامد است؟

(از روش Schmidt به دست آمده است.)



$$\sqrt{2} \left( \phi_2 - \frac{\phi_1}{\sqrt{2}} \right) \quad (۱)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \phi_2 - \frac{\phi_1}{\sqrt{2}} \right) \quad (۲)$$

$$\sqrt{2} \left( \frac{\phi_2}{\sqrt{2}} - \phi_1 \right) \quad (۳)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\phi_2}{\sqrt{2}} - \phi_1 \right) \quad (۴)$$

۳۹- در روش محاسباتی اوربیتال مولکولی هوکل توسعه یافته (EHMO) برای بوتادیان چه تعداد اوربیتال مولکولی به دست می آید؟

۲۳ (۴)

۲۲ (۳)

۱۹ (۲)

۱۸ (۱)

۴۰- یک محاسبه SCF روی حالت پایه  $H_2$  در  $R = 1.40$  a.u. با استفاده از مجموعه پایه حداقلی، انرژی اوربیتال های مولکولی  $\sigma_g$  و  $\sigma_u$  را به صورت زیر به دست می آورد:

$$\epsilon(\sigma_g) = -0.619 \text{ a.u.}$$

$$\epsilon(\sigma_u) = +0.401 \text{ a.u.}$$

انتگرال های دو الکترونی غیر صفر روی این اوربیتال های مولکولی عبارتند از:

$$\iint \sigma_g(1) \sigma_g(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \sigma_g(1) \sigma_g(2) dv(1) dv(2) = 0.566 \text{ a.u.}$$

$$\iint \sigma_g(1) \sigma_u(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \sigma_g(1) \sigma_u(2) dv(1) dv(2) = 0.558 \text{ a.u.}$$

$$\iint \sigma_g(1) \sigma_u(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \sigma_g(2) \sigma_u(1) dv(1) dv(2) = 0.140 \text{ a.u.}$$

$$\iint \sigma_u(1) \sigma_u(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \sigma_u(1) \sigma_u(2) dv(1) dv(2) = 0.582 \text{ a.u.}$$

انرژی الکترونی SCF برای  $H_2$  در  $R = 1.40$  a.u. به کدام عدد نزدیک تر است؟ (در واحد a.u.)

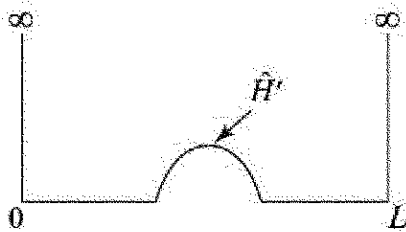
-1.804 (۲)

-1.936 (۱)

-2.717 (۴)

-2.105 (۳)

- ۴۱- یک ذره در یک جعبه یک بعدی به صورت زیر مختل می شود. با در نظر گرفتن سه تابع موج اول  $\psi_1$ ،  $\psi_2$  و  $\psi_3$  سیستم مختل نشده، کدام گزینه ترتیب تغییر انرژی این حالات را بهتر نشان می دهد؟



$$E_3^{(1)} > E_1^{(1)} > E_2^{(1)} \quad (1)$$

$$E_2^{(1)} > E_3^{(1)} > E_1^{(1)} \quad (2)$$

$$E_1^{(1)} > E_2^{(1)} > E_3^{(1)} \quad (3)$$

$$E_1^{(1)} > E_3^{(1)} > E_2^{(1)} \quad (4)$$

- ۴۲- اتم هیدروژن در حالت پایه در یک میدان الکتریکی یکنواخت در جهت Z قرار داده می شود. کدام گزینه برای چنین حالتی درست است؟

(۱) تصحیح مرتبه اول در انرژی صفر است.

(۲) تصحیح مرتبه دوم در انرژی مثبت است.

(۳) توابع موج مرتبه صفر مناسب  $(1s \pm 2p_z)$  است.

(۴) تصحیح مرتبه اول در تابع موج شامل مقداری اوربیتال اتمی 2s است.

- ۴۳- کدام گزینه درباره انتقال  $3d_{xy} \rightarrow 2p_x$  در اتم هیدروژن درست است؟

(۱) از نظر دوقطبی مجاز و X-قطبیده است.

(۲) از نظر دوقطبی مجاز و Y-قطبیده است.

(۳) از نظر دوقطبی مجاز و Z-قطبیده است.

(۴) از نظر دوقطبی مجاز و XY-قطبیده است.

- ۴۴- فرض کنید برای مولکول ازن انتقال  $\pi_g \leftarrow \pi_u$  انجام شده است.  $\pi_u$  و  $\pi_g$  مربوط به اوربیتال های مولکولی در

مولکول خطی است. چنین انتقالی چه تغییری در زاویه O-O-O به وجود می آورد؟

(۱) در صورتی که این انتقال مربوط به حالت پیوندی باشد، مولکول را خطی نگه می دارد.

(۲) در صورتی که این انتقال مربوط به حالت ضدپیوندی باشد، مولکول را خمیده می کند.

(۳) مولکول را خمیده تر می کند.

(۴) مولکول را خطی نگه می دارد.

- ۴۵- برای محاسبه انرژی شکستن پیوند مولکول  $H_2$  کدام روش مناسب تر است؟

UHF (۴)

RHF (۳)

OHF (۲)

RB3LYP (۱)